

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Nils Salingue
aus Trier

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2009

**Chemie, Spektroskopie und Massenspektrometrie
von silylierten, halogenierten und methylierten
Siliziumoberflächen**

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Hess
apl. Prof. Dr. rer. nat. Reiner Dahint

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich ganz herzlich den zahlreichen Personen danken, die mich unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Peter Hess gilt mein ganz besonderer Dank für die interessante Themenstellung, die kritischen und anregenden „Montags“-Diskussionen, seine ständige Gesprächsbereitschaft und uneingeschränkte Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit.

Herrn apl. Prof. Dr. Reiner Dahint danke ich für seine Bereitschaft, meine Arbeit zu begutachten.

Der Heidelberger Druckmaschinen AG danke ich für die finanzielle und technische Unterstützung sowie für die gute Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gebührt *Dr. Harald Latzel* und *Dr. Martin Gutfleisch* für die enge Kooperation, die fachliche Unterstützung und das gute persönliche Verhältnis.

Bei den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, den Elektronikern und Glasbläsern bedanke ich mich recht herzlich. Ohne ihre Hilfe wäre die Durchführung der Arbeit erheblich schwieriger gewesen.

Mein besonderer Dank gilt meinen ehemaligen Kollegen, *Dr. Martin Angelmahr* und vor allem *Dr. Dominic Lingenfeller* und *Dr. Pavel Prunici*. *Dr. Alexey Lomonosov* danke ich für die Entwicklung der Mathcad[®]-Routine. Ebenso danke ich meinem neuen Arbeitskreis, *Prof. Dr. Thomas Bürgi*, *Dr. Rita Garsuch*, *Barbara Völker*, *Alastair Cunningham*, *Stefan Knoppe*, *Thomas Kriesche* und *Leo Pöttinger*. Sie alle hatten nicht nur für fachliche Fragen, sondern auch für Persönliches stets ein offenes Ohr.

Mein ganz besonderer Dank gilt *Stefan Knoppe*, *Thomas Kriesche* und vor allem *Andrea Nies* und *Achim Friedrich* für ihren spontanen und sehr gewinnbringenden Einsatz beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich im Laufe meiner ganzen Promotion unterstützt haben.

Zum Schluss gilt mein größter und herzlichster Dank meiner Frau *Melanie* für die Geduld, tatkräftige Unterstützung und Liebe während der gesamten Zeit meiner Arbeit. Unserer kleinen Tochter *Sophie* möchte ich dafür danken, dass sie mich in der Endphase meiner Promotion so motiviert hat.

Zusammenfassung

Um die Chemie auf Siliziumeinkristalloberflächen zu untersuchen wurden diese sowohl mit verschiedenen anorganischen Atommonolagen als auch mit organischen Submonolagen terminiert und mit spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden charakterisiert.

Zunächst wurden die Anbindungsreaktionen der untersuchten Terminierungen mittels FTIR-Spektroskopie analysiert und optimiert. Die weitere Charakterisierung erfolgte mittels laserinduzierter thermischer Desorption (LITD), Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und spektroskopischer Ellipsometrie (SE).

Zu den untersuchten Funktionalisierungen zählten die anorganischen wasserstoff- (Si(111):H) und halogenterminierten (Si(111):Cl, :Br, :I) Oberflächen sowie die organischen silylierten und methylterminierten (Si(111):CH₃) Oberflächen.

Erstmals gelang die Herstellung halogen- und methylterminierter Oberflächen mittels konventioneller Schutzgaschemie im *Schlenk*-Kolben. Eine photochemische Umsetzung der Si(111):H-Oberfläche mit den jeweiligen Dihalogenen führte in Form einer radikalischen Substitution zur entsprechenden halogenierten Oberfläche. Eine nucleophile Substitution der Si(111):Cl-Funktionalität mit einem *Grignard*-Reagenz (CH₃MgCl) endete in der methylierten Si(111):CH₃-Oberfläche. Die mittels LITD ermittelten Flugzeitmassenspektren belegen die erfolgreiche Oberflächenanbindung der jeweiligen Halogene und der Methylgruppe. Die Halogene desorbierten atomar und mit steigender Elektronegativität als SiX_n-Cluster, was zu einer Aufräumung der Oberfläche führte. Die Methylgruppen desorbierten sowohl als Methylfragmente als auch assoziativ in Form von Ethyl- und Propylfragmenten. Die zur Auswertung der LITD-Massenspektren benötigte Desorptionstemperatur wurde aus der numerischen Anpassung der gemessenen Flugzeitverteilungen der Si(111):H- und Si(111):CH₃-Oberflächen ermittelt. Die Rechenroutine passte gleichzeitig vier, bei unterschiedlicher Laserfluenz gemessene,

Desorptionsspektren an. Die Oberflächentemperatur bei der Desorption konnte mit einer Genauigkeit von ± 15 K abgeschätzt werden.

Bei den organischen silylierten Terminierungen handelte es sich um Dialkyl- und Diarylsilylfunktionalisierungen des Typs $-R_2SiH$ ($R = Me, i-Pr, t-Bu, Ph$). Eine Kondensationsreaktion mit den Silanolgruppen der natürlichen Oxidschicht der Siliziumoberfläche führte zur Ausbildung der Submonolagen. Die freie SiH-Funktionalität zeichnete diese Oberflächenmodifikationen aus. Zum einen konnte die Lage ihrer Schwingungsbanden berechnet und zum anderen die selektive Oxidation in einer wässrigen $KMnO_4$ -Lösung zur SiOH-Gruppe erzielt werden. Diese an der Oberflächenfunktionalisierung neu gebildete Ankergruppe ermöglichte unter Ausbildung einer Siloxanbrücke die Anbindung eines weiteren Dialkyl- bzw. Diarylsilylbausteins. So war es möglich, auf der Siliziumoberfläche gezielt Siloxanketten wachsen zu lassen. Diese schrittweise eindimensionale *bottom-up*-Synthese wurde mit vier voneinander unabhängigen Methoden nachgewiesen: ATR-FTIR-Spektroskopie, XPS, SE und Kontaktwinkel-messungen.

Abstract

To investigate the chemistry of single-crystalline silicon surfaces they were terminated with different inorganic atomic monolayers and organic submonolayers and characterised with spectroscopic and mass spectrometric methods.

First the connecting reactions of the investigated terminations were analysed and optimised with *Fourier-transform infrared* (FTIR) spectroscopy. The further characterisation was made with *laser-induced thermal desorption* (LITD), *x-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) and *spectroscopic ellipsometry* (SE).

The investigated functionalisations include the inorganic hydrogen (Si(111):H) and the halogen terminated (Si(111):Cl, :Br, :I) as well as the organic silylated and methyl terminated (Si(111):CH₃) surfaces.

The novel preparation of the halogen and methyl terminated surfaces consisted in their fabrication in a *Schlenk* tube with the help of conventional inert gas chemistry. A photochemical conversion of the Si(111):H surface with the related dihalogen gas resulted in a radical substitution giving the corresponding halogenated surface. A nucleophilic substitution of the Si(111):Cl functionality with a *Grignard* reagent (CH₃MgCl) resulted in a methylated Si(111):CH₃ surface. The successful bonding of the respective halogens and the methyl group to the surface were substantiated with time-of-flight mass spectra from LITD measurements. The halogens were atomically desorbed and with increasing electronegativity predominantly as SiX_n clusters. This caused a surface roughening. The methyl groups desorbed as both methyl fragments and associatively as ethyl and propyl fragments. The desorption temperature, which is crucial for the evaluation of the LITD mass spectra, was calculated by the numerical fitting of the measured time-of-flight distributions of the Si(111):H and Si(111):CH₃ surfaces. These simulations fitted four different desorption spectra, measured at different laser fluencies at the same time. The surface temperature could be estimated with an accuracy of ± 15 K.

The investigated organic silylated terminations were dialyl and diarylsilyl functionalities of the type $-R_2SiH$ ($R = Me, i-Pr, t-Bu, Ph$). A condensation reaction with the silanol groups of the silicon oxide layer leads to the formation of a submonolayer. The free SiH functionality could be used for further modifications. The position of their stretching frequencies could be calculated. They were selectively oxidised in an aqueous $KMnO_4$ solution to a SiOH group. The freshly formed new anchor group at the modified surface facilitated the connection of a further dialkylsilyl or diarylsilyl building block. It was thus possible to achieve controlled siloxane chain growth on the surface. This stepwise one-dimensional bottom-up synthesis was verified with four independent methods: ATR (attenuated total reflection)-FTIR spectroscopy, XPS, SE, and contact-angle measurements.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	VII
Abstract	IX
1. Einleitung	1
2. Chemie auf der Siliziumoberfläche	7
2.1. Die Siliziumoberfläche	7
2.2. Kondensationsreaktion	8
2.2.1. Kondensationsreaktionen zur Anbindung an die Oberfläche	9
2.2.2. Oxidation an oberflächengebundenen Molekülen und anschließende Kondensation	10
2.3. Ätzchemische Präparation	11
2.3.1. Radikalische Substitution an der Oberfläche	13
2.3.2. Nucleophile Substitution an der Oberfläche	13
2.4. Möglichkeiten der chemischen Bindung an die Siliziumoberfläche	14
2.4.1. Zusammenfassung (Si:H, :O-, :X, :CH ₃)	14
2.4.2. Weitere Anbindungsmöglichkeiten (SiC, SiN, SiP)	16
2.4.2.1. SiC	16
2.4.2.2. SiN	17
2.4.2.3. SiP	18
3. Eingesetzte Analysemethoden	19
3.1. Kontaktwinkelmessung	19
3.1.1. Berechnung der Oberflächenenergie	20
3.1.2. Aufbau des verwendeten Kontaktwinkelmessgerätes	22
3.2. FTIR- Spektroskopie	23
3.2.1. Aufbau des verwendeten Spektrometers	25
3.2.2. Auswahl der Messparameter	28
3.2.3. Messgeometrien	30
3.2.4. Transmissionsspektroskopie	31
3.2.5. ATR-FTIR-Spektroskopie	32
3.3. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	35
3.4. Spektroskopische Ellipsometrie (NIR-UV) (SE)	39
3.5. Laserinduzierte thermische Desorption (LITD)	42
4. Experimenteller Aufbau	47
4.1. SE-Experimente	47
4.1.1. Aufbau der SE-Apparatur	47
4.1.2. Der F2*-Laser	50
4.1.3. <i>In-situ</i> Ellipsometrie	51
4.1.4. Auswertung der gemessenen Daten	54
4.1.5. Experimenteller Ablauf	54
4.1.5.1. Einschleusen der Proben ins Vakuum	54
4.1.5.2. Durchführung der Oxidationsexperimente	55

4.2. LITD-Experimente	56
4.2.1. Aufbau der LITD-Apparatur	56
4.2.2. Der Nd:YAG-Laser	59
4.2.3. Signaldetektion und Weiterverarbeitung.....	61
4.2.4. Experimenteller Ablauf	63
4.2.4.1. Einschleusen der Probe ins Vakuum	63
4.2.4.2. Durchführung der LITD-Experimente.....	64
4.2.5. Abschätzung der Oberflächentemperatur.....	66
5. Chemische Modifikation der Oberfläche	69
5.1. Wasserstoffterminierte, halogenierte und methylierte Oberflächen.....	69
5.1.1. Präparation von Si(111):H.....	69
5.1.2. Die Si(111)-(1x1):X (X = Cl, Br, I)-Oberfläche	70
5.1.2.1. Si:Cl.....	70
5.1.2.2. Si:Br.....	71
5.1.2.3. Si:I	71
5.1.3. Die Si(111)-(1x1):CH ₃ -Oberfläche.....	72
5.2. Silylierte Oberflächen	72
5.2.1. Die dialkyl- und diarylsilylterminierten Oberflächen	73
5.2.1.1. DMS.....	73
5.2.1.2. DiPS	73
5.2.1.3. DtBS	74
5.2.1.4. DPhS	74
5.2.2. Oxidation der SiH-Bindung und Folgechemie.....	74
5.2.2.1. HydroxyDMS.....	74
5.2.2.2. DMS ₂	75
5.2.2.3. HydroxyDMS ₂	75
5.2.2.4. DMS ₃	75
5.2.2.5. HydroxyDiPS	76
5.2.3. Weitere silylierte Oberflächen.....	76
5.2.3.1. TMS	76
6. Ergebnisse	79
6.1. Oberflächenenergien der funktionalisierten Oberflächen	79
6.2. IR-Ergebnisse	82
6.2.1. ATR-Messungen an dialkyl- und diarylsilylfunktionalisierten Oberflächen	82
6.2.1.1. Berechnung der SiH-Schwingungsbande	84
6.2.1.2. Selektive Oxidation unterschiedlicher SiH-Funktionalitäten	86
6.2.1.3. Siloxankettenwachstum (bottom-up).....	88
6.2.2. Transmissionsmessungen der chlor- und methylterminierten Oberflächen	89
6.2.2.1. Die chlorierte Oberfläche	89
6.2.2.2. Die methylierte Oberfläche	90
6.3. XPS an dimethylsilylierten Oberflächen	92
6.4. SE an dimethylsilylierten Oberflächen.....	93

6.5. LITD an den anorganischen Oberflächen und der methylierten Oberfläche	95
6.5.1. LITD der wasserstoffterminierten Oberfläche	96
6.5.2. Abschätzung der realen Oberflächentemperaturen	97
6.5.3. LITD der oxidierten Oberfläche	101
6.5.4. LITD der halogenierten Oberflächen	103
6.5.4.1. Die chlorierte Oberfläche	105
6.5.4.2. Die bromierte Oberfläche	107
6.5.4.3. Die iodierte Oberfläche	107
6.5.5. LITD der methylierten Oberfläche	109
7. Zusammenfassung und Ausblick	111
7.1. Anbindungsreaktionen an die Siliziumoberfläche	111
7.2. Selektive Oxidation von Dialkyl- und Diarylsilylfunktionalisierungen mit anschließendem Siloxankettenwachstum	112
7.3. LITD der halogenierten und der methylierten Funktionalisierungen	114
7.4. Ausblick	114
Literaturverzeichnis	117
Abbildungsverzeichnis	127
Tabellenverzeichnis	129

1. Einleitung

Jüngste Äußerungen des **Umweltbundsamtes** (UBA) über Chancen und Risiken der Nanotechnologie für den Menschen [bec09] haben eine kontroverse Diskussion in der Presse ausgelöst [rei09], [mie09]. Dies zeigt, dass nicht erst durch die Vergabe des Chemienobelpreises 2007 an *Ertl* [ert08] für seine Studien von chemischen Prozessen an festen Oberflächen [ert04], die Oberflächenchemie an Brisanz und gesellschaftlichem Interesse gewonnen hat. Diese Beispiele verdeutlichen die Aktualität der in dieser Arbeit behandelten Thematik.

Oberflächenprozesse und die sogenannte Nanotechnologie sind Phänomene die täglich unbewusst genutzt werden, sei es in Autowaschanlagen [ven08] oder bei der Verwendung von Reinigungsmitteln und Kosmetika [nor08]. Ein weiteres lange diskutiertes Thema ist der *Lotus-Effekt*, der bei selbstreinigenden Oberflächen eingesetzt wird. Dazu werden superhydrophobe (extrem wasserabweisende) Oberflächen benötigt. Eine Übersicht über ihre Herstellung ist in einem Artikel von *Li* zu finden [li07]. Die Eigenschaften von Oberflächen sind nicht immer fest definiert, sondern können auch geschaltet werden [pap08]. Eine einfache Methode, solche Prozesse zu schalten besteht darin, mittels Strahlung (Laser oder UV-Lampe) die an die Oberfläche gebundenen Moleküle zu verändern oder zu entfernen.

Abbildung 1 zeigt eine mit einer Maske photochemisch modifizierte Siliziumoberfläche. Der Siliziumeinkristall wurde zuvor durch Anbindung eines Hexamethyltrisiloxanes (DMS3) hydrophobiert und anschließend die Terminierung stellenweise mittels photochemischer Oxidation bei 172 nm entfernt. Die Entwicklung des Lasers im Jahr 1960 machte es möglich solche Mikro- und Nanostrukturierungen mühelos durchzuführen. Mittlerweile sind Laser omnipräsent, sei es bei CD/DVD-Playern und -Recordern, bei

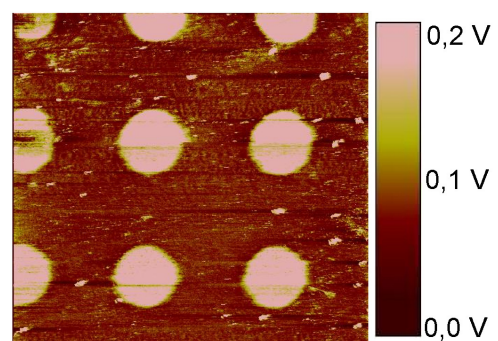


Abb. 1: AKM-Lateralkraftaufnahme ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) einer photochemisch strukturierten Siliziumoberfläche [sal06]. Die Reibung auf den oxidierten Stellen (Kreisdurchmesser $5 \mu\text{m}$) ist aufgrund der größeren Oberflächenenergie höher.

Laserpointern, Laserdruckern, in der Materialverarbeitung und Sensorik. Laser ist das englische Akronym für: **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation und leitet sich von seiner Funktionsweise ab. Eine Vielzahl von Lasertypen wurde in der Vergangenheit entwickelt und ihre Eigenschaften für die jeweiligen Anwendungen optimiert. Aufgrund seiner Strahlungseigenschaften und daraus resultierenden Zeitskalen, d.h. Pulsmodi von Pulsen kürzer als Femtosekunden (10^{-15} s) bis hin zum Dauerstrahl, ist er ein hervorragendes Instrument zur Untersuchung von chemischen und physikalischen Prozessen. Dies macht man sich auch bei der Untersuchung und Modifizierung von Oberflächen zu nutze, denn keine andere Energiequelle ist noch in der Lage, Leistungsdichten von über TW/cm^2 zu erzeugen, um somit Oberflächen mit einer Aufheizrate $> 10^{12}$ K/s zu erhitzen. Akustische Oberflächenwellen (**S**urface **A**coustic **W**aves, SAW), oberflächenverstärkte *Raman*-Streuung (**S**urface **E**nhanced *Raman* **S**pectroscopy, SERS), laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) und laserinduzierte thermische Desorption (LITD) seien hier als Beispiele aufgeführt.

Im heutigen Computerzeitalter spielen Siliziummikroschaltkreise für Prozessoren eine immer größere Rolle. Diese Mikroschaltkreise werden mittlerweile immer kleiner und leistungsfähiger, wodurch sich deren Oberflächen- zu Volumenverhältnis vergrößert. Im Allgemeinen bezeichnet man solche Siliziummikrostrukturen als MEMS (**m**ikro**e**lektromechanische **S**ysteme) oder NEMS (**n**ano**e**lektromechanische **S**ysteme). MEMS bzw. NEMS sind auf den Mikro-/Nanometermaßstab miniaturisierte elektromechanische Systeme mit Silizium als Trägermaterial. Mit ihrer Hilfe gelingt es, bisher getrennte Forschungsgebiete zu verknüpfen, wie z.B. Biologie mit Mikroelektronik [mab04], [gra04b]. Sie finden Anwendung in der Medizin und Biotechnologie als Biosensoren, Stents (medizinische Gittergerüstimplantate in Röhrenform zur Abstützung von bestimmten Organwänden), Medikamentenreservoirs, Mikronadeln und Herzschrittmacher. In der Kommunikationstechnologie werden sie in Hochfrequenzschaltkreisen durch den Einbau von Radiofrequenz-MEMS, wie z.B. Induktoren und veränderlichen Kondensatoren eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist als Vertex-Detektoren in der Sensortechnologie.

Aktuatoren, eine Unterklasse der Si-Drift-Detektoren, sind in jedem neuen Auto vorhanden. Bei einem Unfall führen sie zum Auslösen des Airbags, indem sie die Beschleunigung beim Aufschlag messen und das Auslösesignal geben. Die Einführung der MEMS-Technologie hatte zur Folge, dass die Aktuatoren erheblich leistungsfähiger und preisgünstiger wurden. Ein großes Problem der MEMS ist ihre begrenzte Lebensdauer, denn nach einer gewissen Zeit zeigen sie Ermüdungserscheinungen (fatigue). *Kahn* [kah02] und *Muhlstein* [muh02] haben gezeigt, dass sich bei längeren Beanspruchungszyklen oberflächliche Risse im polykristallinen Silizium bilden können, die sich im Laufe der Zeit durch den Siliziumkristall ziehen und das MEMS zerstören. Tests ergaben als Ursache dieser Alterung das Wechselwirken der Oberfläche mit Wasser und Sauerstoff. Eine hydrophobe Molekülmonolage erwies sich als brauchbarer Oberflächenschutz nicht nur vor Feuchtigkeit, sondern auch vor Sauerstoff. Dieses Beispiel hebt die Bedeutung der Oberflächenmodifizierung durch Anbindung von Molekülen an Siliziumoberflächen hervor.

Eine geeignete Möglichkeit zur Versiegelung von Oberflächen bieten SAMs (**s**elbstanordnende **M**onolagen) [onc05], [ulm96]. Bei SAMs handelt es sich um Molekülmonolagen, die sich selbstständig an eine Oberfläche kovalent anbinden und sich dabei nahezu ideal ausrichten. Eine einfache Möglichkeit Siliziumoberflächen unter Raumbedingungen zu funktionalisieren ist deren Umsetzung mit Chlorosilanen. Diese gehen über eine sogenannte Siloxanbindung (Si-O-SiR) eine Oberflächenbindung ein. Ätz-, elektro-, photo- und plasmachemische Prozesse eröffnen weitere Möglichkeiten zur Passivierung oder Aktivierung von Siliziumoberflächen. Dadurch ist es möglich, Moleküle kovalent, z.B. über SiC-Bindungen, anzubinden, was jedoch oft nicht in einem einzigen Schritt möglich ist.

Der Einsatz von funktionalisierten Oberflächen für analytische, synthetische oder biochemische Anwendungen hängt maßgeblich von der chemischen Beschaffenheit der angebotenen funktionellen Gruppe ab sowie den Möglichkeiten, diese zu verändern und entsprechend der chemischen Ansprüche maßzuschneidern. Terminierungen, die die Ausbildung kovalenter Bindungen zu einer anderen funktionellen Gruppe ermöglichen, sind von großem Interesse. Es gibt ein anhaltendes Interesse für die Entwicklung von

Haftvermittlern, die eine Abstimmung der Endgruppenchemie an die entsprechenden Anforderungen zulassen. Dies kann z.B. eine spezifische Veränderung der physikalischen Oberflächeneigenschaften oder eine variable Zugänglichkeit spezifischer organischer Spezies sein. Monochlorosilane mit einer freien SiH-Gruppe, die in eine reaktive SiOH-Gruppe umgewandelt werden kann, eröffnen beispielsweise eine solche Möglichkeit. Ein derartiger schrittweiser Oberflächenprozess wird in der „bottom-up“-Synthese von Siloxanketten eingesetzt [col86], [mon04], [net83], [onc05].

Es bedarf einer Vielzahl von sehr empfindlichen Methoden, um solche (Sub-) Monolagen und die an ihnen stattfindenden Prozesse zu untersuchen. Um ein Bild über die chemische Zusammensetzung von Oberflächen zu bekommen, werden FTIR (**F**ourier-**T**ransform **I**nfrarotspektroskopie), XPS (Röntgen (engl. **X**-ray) **P**hotoelektronenspektroskopie), AES (**A**uger **E**lektronenspektroskopie) oder SIMS (**S**ekundärionen-**M**assenspektrometrie) eingesetzt. Zur Vermessung von Wechselwirkungen zwischen einer Flüssigkeit und einer funktionalisierten Oberfläche bieten sich Kontaktwinkelmessungen mit unterschiedlichen Fluiden oder AKM (**a**tomare **K**raft**m**ikroskopie) an. Zusätzlich gibt das AKM ein Bild der Oberflächentopographie wieder. Die SE (**s**pektroskopische **E**llipsometrie) eignet sich hervorragend zur Bestimmung von optischen Eigenschaften von Schicht- oder Filmsystemen bis hin zu Submonolagen. Aus den gemessenen Daten kann die Schichtdicke mit Hilfe eines geeigneten Modells ermittelt werden. Strukturelle Informationen über eine Oberfläche lassen sich mit LEED (Beugung energiearmer Elektronen, engl. **l**ow-**e**nergie **e**lectron **d**iffraction), RHEED (Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion, engl. **r**eflection **h**igh-**e**nergy **e**lectron **d**iffraction) oder STM (Rastertunnelmikroskopie, engl. **s**canning **t**unneling **m**icroscopy) erhalten. Detailliertere Informationen zu den Bindungsverhältnissen an Oberflächen geben TPD (**T**emperatur**p**rogrammierte **D**esorption), IRRAS (**I**nfrarot-**R**eflexions-**A**bsorptions-**S**pektroskopie) oder HREELS (hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl. **h**igh-**r**esolution **e**lectron-**e**nergy-**l**oss **s**pectroscopy) Messungen. *Brune* und *Hellborg* liefern zu diesen gängigen Oberflächenanalytikmethoden einen umfassenden Überblick [bru97].

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, neue Bindungsmöglichkeiten an der Siliziumoberfläche zu finden und bekannte Anbindungsreaktionen zu vereinfachen und zu verbessern. Die erzeugten Funktionalisierungen wurden entweder umgehend umgesetzt oder erst in einem Zwischenschritt umgewandelt und dann zur Reaktion gebracht. Dabei ist es gelungen, die methylierte Siliziumoberfläche mit Hilfe konventioneller Schutzgaschemie, ohne „glovebox“, und die Reihe der halogenierten Siliziumoberflächen (Si(111):Cl, :Br, :I) herzustellen. Der Nachweis der erfolgreichen Anbindung erfolgte mit FTIR-Spektroskopie und LITD. Des Weiteren wurden die freien SiH-Gruppen von zuvor chemisorbierten Dialkyl- und Diarylsilanen auf der Oberfläche in reaktive SiOH-Gruppen umgewandelt, welche in einem Folgeschritt in einer Kondensationsreaktion adressiert werden konnten. Diese „bottom-up“-Synthese wurde anhand dreier voneinander unabhängiger Methoden nachgewiesen: ATR (abgeschwächte Totalreflexion)-FTIR, XPS und SE.

Teile der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächenmodifikationen fanden auch praktische Anwendungen bei der Funktionalisierung von Oberflächen von Druckplatten oder einem Gegendruckzylinder. Ferner zeigte sich im Rahmen einer Kooperation mit einem internationalen Zulieferer der Automobilindustrie, dass die LITD zur Rückstandsanalyse bei der Qualitätskontrolle anwendbar ist.

2. Chemie auf der Siliziumoberfläche

In diesem Kapitel werden verschiedene Möglichkeiten vorgestellt, Moleküle und Atome an Siliziumoberflächen kovalent zu binden. Es soll einen Überblick vermitteln, welche Bindungsarten (SiO, SiC, SiCl, SiBr, SiI, SiP und SiN) im Rahmen dieser Arbeit realisiert wurden und welche literaturbekannt sind. Die Chemie der Anbindungsreaktion soll dabei im Mittelpunkt der Betrachtung stehen.

2.1. Die Siliziumoberfläche

Silizium ist ein indirekter Halbleiter (Halbmetall) der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und hat demnach vier Valenzelektronen, die, wie auch beim nächst niedrigeren Homologen, dem Kohlenstoff, zu sp^3 -Orbitalen hybridisieren. Reines Silizium kristallisiert wie Diamant kubisch flächenzentriert. Siliziumeinkristalle haben eine metallisch glänzende, tief dunkelgraue bis schwarze Oberfläche.

Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff ($\Delta H_{\text{diss}} = 497 \text{ kJ/mol}$) kommt es in der Natur nur als Oxid in Form von Sand, Quarz, Bergkristall, Amethyst, Achat, Feuerstein, Jaspis und Opal vor, um nur einige Beispiele zu nennen [wea68].

Daher überzieht sich eine frisch hergestellte Siliziumkristalloberfläche sofort mit einem ein bis drei Nanometer dicken amorphen Siliziumdioxidfilm [mab04]. Bedingt durch die starke Variation der SiO-Bindungswinkel hat SiO_2 eine amorphe Struktur und erstarrt zu amorphen Gläsern anstatt zu kristallisieren. Diese Eigenschaft begründet die Elastizität von Silikonen. Auf der Oxidoberfläche bilden sich im Wesentlichen drei Oberflächengruppierungen aus: Die Siloxanbrücken (Si-O-Si), die isolierten und die über Wasserstoffbrückenbindungen koordinierten Silanolgruppen (Si-OH) (Abb. 2.1.). Die physikalischen Merkmale, wie Oberflächenenergie, Reibungskraft und Rauheit, und die chemischen Eigenschaften, wie Reaktivität, werden durch die Zusammensetzung dieser Gruppen bestimmt.

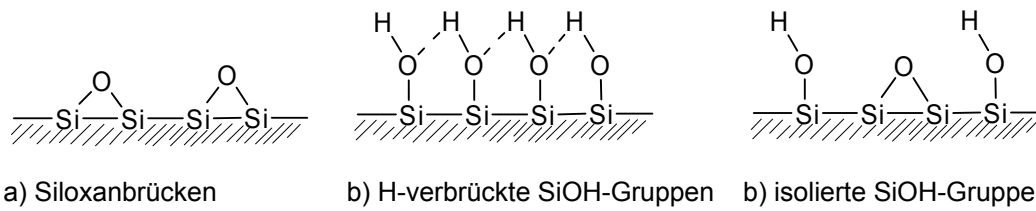


Abb. 2.1: Strukturen der auf der oxidierten Siliziumoberfläche vorkommenden Oberflächengruppierungen.

Die Silanolgruppen verleihen der Siliziumoberfläche einen hydrophilen Charakter, da sich Wasser über die Wasserstoffbrückenbindungen anlagern kann. Bei Aufbewahrung an Luft verringern sich die freien Hydroxylgruppen rasch und es bildet sich, wie beim Erhitzen, durch Dehydratisierung ein trockenes, hydrophobes Oxid [ile79].

Die Eigenschaften der Siliziumoxidoberfläche können neben der nasschemischen Ätzpräparation auch durch Modifikation mit anorganischen Atomen oder organischen Molekülen gezielt verändert werden. Vor allem bei der Kondensationsreaktion (Kapitel 2.2.) spielen die freien Hydroxylgruppen als Ankergruppen eine besondere Rolle. In den letzten Jahren haben sich viele Forschungsgruppen mit der gezielten Funktionalisierung der Siliziumoberfläche befasst und es finden sich zahlreiche Publikationen, welche die Alkylierung [lin07], die Carboxylierung [lee96] und die Silylierung [bal90], [sal09], [sch04a], [was89] beschreiben. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ermöglicht die selbstorganisierte Anlagerung von Molekülmonolagen, bestehend aus einer hydrophoben Kette und einer polaren Silankopfgruppe, ein effektives Verfahren wasserabweisende Oberflächen zu erzeugen [kal92], [liu01], [ulm96]. Eine weitere Möglichkeit die Silanolgruppen beispielsweise mit Chloratomen zu substituieren, bildet die radikalische Substitution unter Verwendung von Chlorgas, wie in Kapitel 2.3.1. ausführlicher beschrieben, oder die Verwendung anderer Chlorierungsreagenzien wie PCl_5 [ban01], [riv05], [web06].

2.2. Kondensationsreaktion

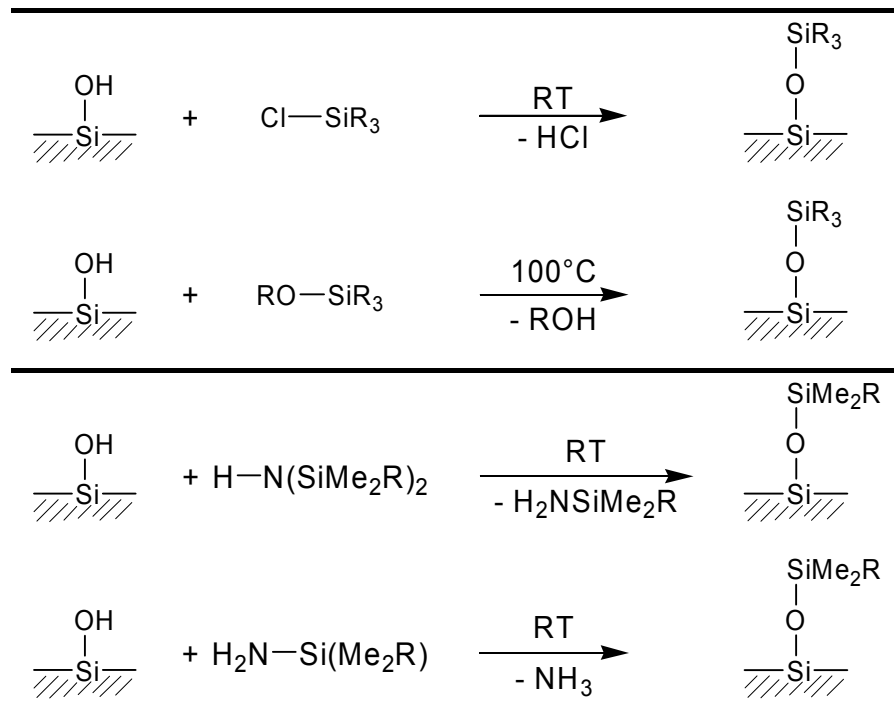
Die Kondensationsreaktion an den freien Silanolgruppen ist die einfachste Reaktionsart zur Terminierung von Siliziumoxidoberflächen. Unter einer Kondensationsreaktion versteht man eine Reaktion, bei der kleine Moleküle,

wie HCl, NH₃ oder H₂O freigesetzt werden. In den beiden folgenden Unterkapiteln soll diese Reaktionsart beschrieben werden, die einerseits zur Anbindung von Molekülen an die Oberfläche (Kapitel 2.2.1.) und andererseits zur Anbindung an oberflächengebundene, zuvor umgewandelte Moleküle (Kapitel 2.2.2.) geeignet ist.

2.2.1. Kondensationsreaktionen zur Anbindung an die Oberfläche

Eine Übersicht über die geläufigsten Kondensationsreaktionen ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Tab. 2.1: Reaktionsschemata der Kondensationsreaktionen die üblicherweise zur Funktionalisierung von Siliziumoxidoberflächen verwendet werden.



Alkoxysilane (RO-SiR₃) sind aufgrund ihrer langsamen Reaktionsgeschwindigkeit erst ab einer Temperatur von über 100 °C zur Terminierung von Siliziumoberflächen geeignet. Silazane und Chlorosilane reagieren jedoch schon bei RT ausreichend schnell mit den Silanolgruppen der Oberfläche ab, um sie als Terminierungsreagenzien einsetzen zu können. Silazane haben den entscheidenden Vorteil, dass sie ohne Lösungsmittel, alleine durch Auftragen eines dünnen Flüssigkeitsfilms, sofort mit der

Oberfläche reagieren. Ihre Reaktionszeit nimmt mit zunehmender Größe der Substituenten zu [anw00].

In der vorliegenden Arbeit wurden fast alle organischen silylierten Oberflächen mit Monochlorosilanen erzeugt. Eine Ausnahme bildeten die DMS- und TMS-Terminierungen, deren Herstellung auch mit Hilfe eines symmetrischen Disilazans erfolgte. Um eine unkontrollierte Polymerisation auf der Oberfläche zu verhindern, wurde bewusst auf den Einsatz von Di- bzw. Trichlorosilanen verzichtet. Die Oberflächenmodifikation mit Chlorosilanen geschah, mit Ausnahme von DPhS (**Diphenylsilyl**), bei RT und mit einem auf das Reagenz abgestimmten Lösungsmittel. Die Disilazane ließen sich durch direktes Auftragen auf die Einkristalloberfläche umsetzen. Nach deren vollständigem Verdampfen konnten ihre Rückstände mit einem Lösungsmittel von der Oberfläche gespült werden.

2.2.2. Oxidation an oberflächengebundenen Molekülen und anschließende Kondensation

Kondensationsreaktionen fanden nicht nur zur Anbindung von Molekülen an Oberflächen Verwendung, sondern auch zur Reaktion von Molekülen mit bereits oberflächengebundenen Funktionalitäten von Molekülen. Um diese zu ermöglichen, wurde die SiH-Gruppe von zuvor angebondenen Dialkyl- und Diarylsilanen zur SiOH-Funktionalität oxidiert. Diese Reaktion fand in einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung statt. Die Umsetzung vom Dialkyl- bzw. Diarylsilan zum Dialkyl- bzw. Diarylsilanol war die Oxidation eines tertiären Wasserstoffs zu einer Hydroxylgruppe. *Brauman* und *Pandell* [bra70] beschrieben für Kohlenwasserstoffe bereits 1970 analoge Reaktionen. Anhand kinetischer Untersuchungen postulierten sie einen möglichen Mechanismus. Es war naheliegend, diesen auf die Oxidation von Dialkyl- bzw. Diarylsilan zu übertragen, wie in Abbildung 2.2 dargestellt.

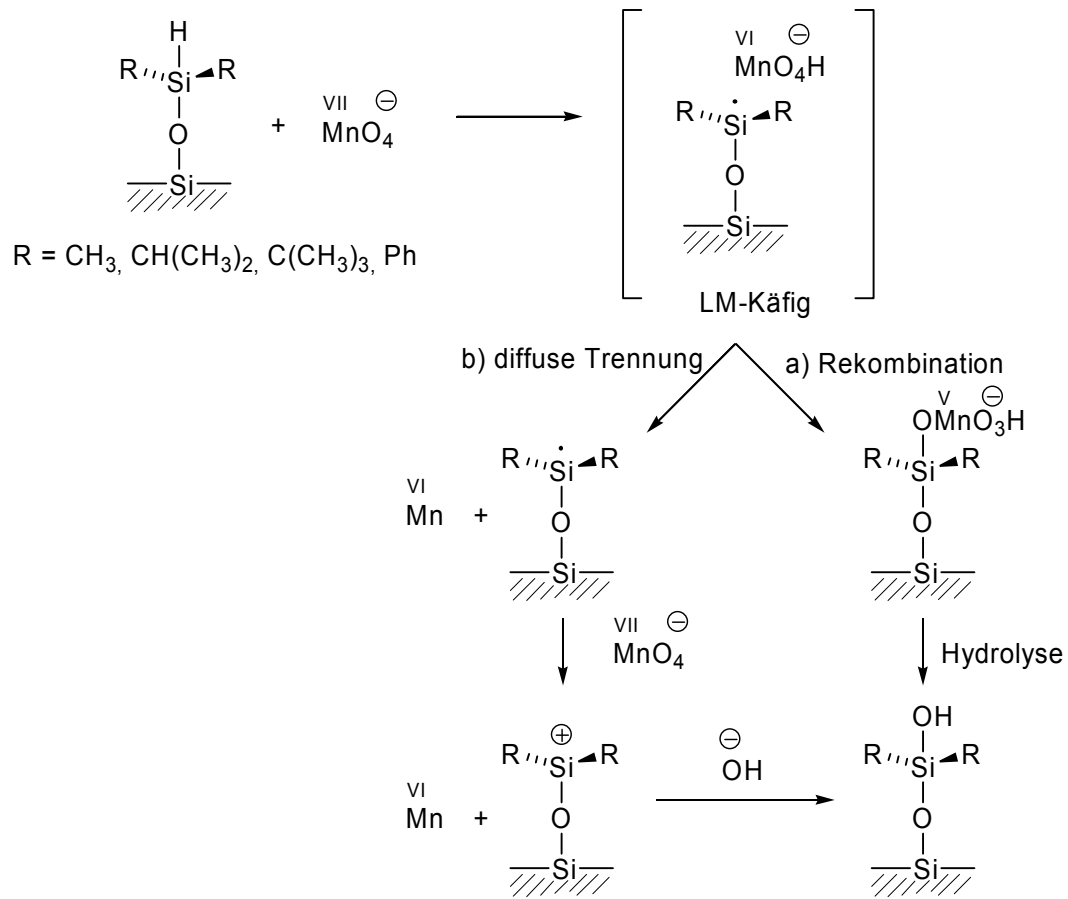


Abb. 2.2: Von *Brauman* und *Pandell* [bra70] postulierter Mechanismus der Oxidation von Dialkyl- und Diarylsilanen.

Im ersten Schritt der Oxidation wird die SiH-Bindung homolytisch gespalten, wobei ein Elektron vom Silan zum Permanganat übergeht. Das gebildete Silanradikal ist mit der Mn(VI)-Spezies in einem Lösungsmittelkäfig stabilisiert. Im weiteren Verlauf ergeben sich zwei Reaktionswege: a) die Rekombination und b) die diffuse Trennung. Bei a) bildet sich ein Mn(V)-Ester, der im Anschluss zum Silanol hydrolysiert wird. Der Weg b) ergibt sich aus der Diffusion des Lösungsmittelkäfigs. Das Dialkyl- und Diarylsilanradikal stabilisiert sich durch die weitere Abgabe eines Elektrons und wird dabei zum Silanokation oxidiert. Dieses reaktive Intermediat reagiert sofort mit den im Wasser vorhandenen Hydroxidionen zum Silanol ab [sal06].

2.3. Ätzchemische Präparation

Die wasserstoffterminierte Si(111)-Oberfläche war der Ausgangspunkt zu den halogenierten Oberflächen (Si:Cl, :Br, :I) und der methylierten (Si:CH₃)-

Oberfläche. Im Folgenden soll der in einer NH_4F -Ätzlösung ablaufende Mechanismus erklärt werden, der die zuvor thermisch oxidierte Einkristalloberfläche in die $\text{Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche überführt. Der Mechanismus ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

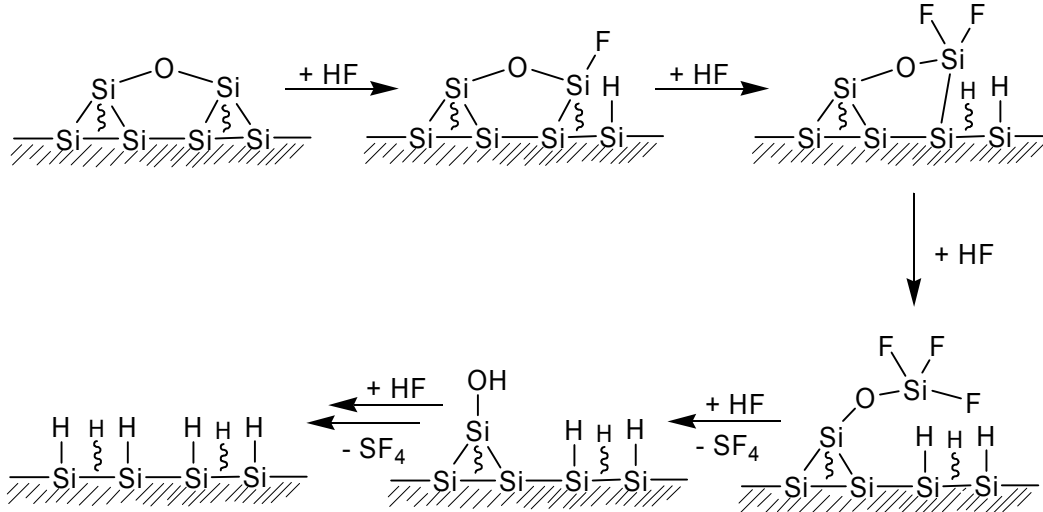


Abb. 2.3: Mechanismus der Wasserstoffterminierung.

Das nucleophile Fluoridion des Ammoniumfluorids greift im einleitenden Reaktionsschritt eine Silanolgruppe an. Da das Hydroxidion (OH^-) eine gute Fluchtgruppe ist, wird die SiOH -Bindung durch eine SiF -Bindung substituiert. Die hohe Elektronegativität des Fluors führt zu einer stärkeren Polarisierung des Siliziumatoms. Dies erleichtert den Angriff weiterer HF -Moleküle. In den folgenden Reaktionsschritten wird das fluorierte Siliziumatom durch Additionsreaktionen unter Spaltung seiner Si-Si -Brücken weiter fluoriert. Dadurch entstehen SiH - und SiF_3 -Funktionalitäten. Im finalen Schritt entweicht das thermodynamisch stabilere SiF_4 irreversibel [cha01], [hig90], [hon99], [tru90].

Die Reaktivität und somit auch die Funktionalisierungszeit wurden durch die Orientierung der Einkristallschnittfläche bestimmt. Das „Überschreiten“ der Reaktionszeit führte dazu, dass die Flusssäure Ätzlöcher in den Kristall ätzte.

Die Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser diente als ein erstes Unterscheidungsmerkmal zwischen oxidiertem und H-terminierter Oberfläche.

2.3.1. Radikalische Substitution an der Oberfläche

Um die halogenierten Oberflächen (Si:Cl, :Br, :I) zu erzeugen, bedurfte es einer photochemisch induzierten radikalischen Substitution der Si(111):H-Oberfläche. Dies wurde in einer Halogengasatmosphäre unter UV-Bestrahlung erreicht. Abbildung 2.4 stellt das Reaktionsschema dar.

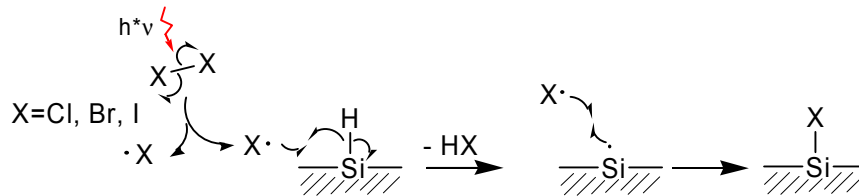


Abb. 2.4: Reaktionsmechanismus zur Halogenierung von H-terminierten Siliziumoberflächen.

Das UV-Licht führt zu einer homolytischen Bindungsspaltung der Halogenmoleküle ($\lambda > 305$ nm für Cl_2 und $\lambda > 320$ nm für Br_2 und I_2). Die hochreaktiven Radikale reagieren sofort in einer radikalischen Substitution mit den Wasserstoffatomen der Si(111):H-Oberfläche unter Freisetzung von Halogenwasserstoff und erzeugen somit eine halogenierte Oberfläche. Auf diese Weise war es möglich Si(111):Cl, Si(111):Br und Si(111):I herzustellen.

2.3.2. Nucleophile Substitution an der Oberfläche

Die Herstellung der Si(111): CH_3 -Oberfläche erfolgte mittels des organometallischen *Grignard*-Reagenzes CH_3MgCl in Form einer nucleophilen Substitution ausgehend von Si(111):Cl. Der Einbau des sehr elektropositiven Metalls in die Organometallverbindung führt zu einer starken Polarisierung der MgC-Bindung in Richtung des Kohlenstoffatoms. Dadurch wird diese Verbindung zu einem starken Nucleophil, welches mit elektrophilen Gruppen, wie z.B. einer Carbonylgruppe, oder im vorliegenden Fall mit einer Si(111):Cl-Oberfläche zu einem Alkohol bzw. einer methylierten Oberfläche unter Bildung einer CC- bzw. SiC-Bindung reagiert [cla01]. In Abbildung 2.5 ist dieser Mechanismus am Beispiel der methylierten Oberfläche beschrieben.

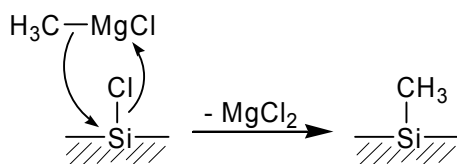


Abb. 2.5: Mechanismus der Methylierung von chlorierten Siliziumoberflächen mit Hilfe des *Grignard*-Reagenzes.

Die „umgepolte“ Methylgruppe des *Grignard*-Reagenzes greift als Nucleophil das durch das Chloratom polarisierte, elektrophile Siliziumatom der Einkristalloberfläche an. Die Reaktion läuft nur in einer trockenen und sauerstofffreien Reaktionslösung unter Bildung von Magnesiumchlorid ab.

2.4. Möglichkeiten der chemischen Bindung an die Siliziumoberfläche

Dieser letzte Abschnitt zur Chemie auf der Siliziumoberfläche gibt einen zusammenfassenden Überblick über die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Umsetzungen (2.4.1.) und einen Ausblick auf weitere Anbindungsarten (2.4.2.).

2.4.1. Zusammenfassung (Si:H, :O-, :X, :CH₃)

Die Kapitel 2.2. und 2.3. stellten die verschiedenen Reaktionsmechanismen vor, die bei der Herstellung der in der vorliegenden Arbeit präsentierten Oberflächenmodifikationen eingesetzt wurden. Abbildung 2.6 soll eine anschauliche Übersicht darüber geben.

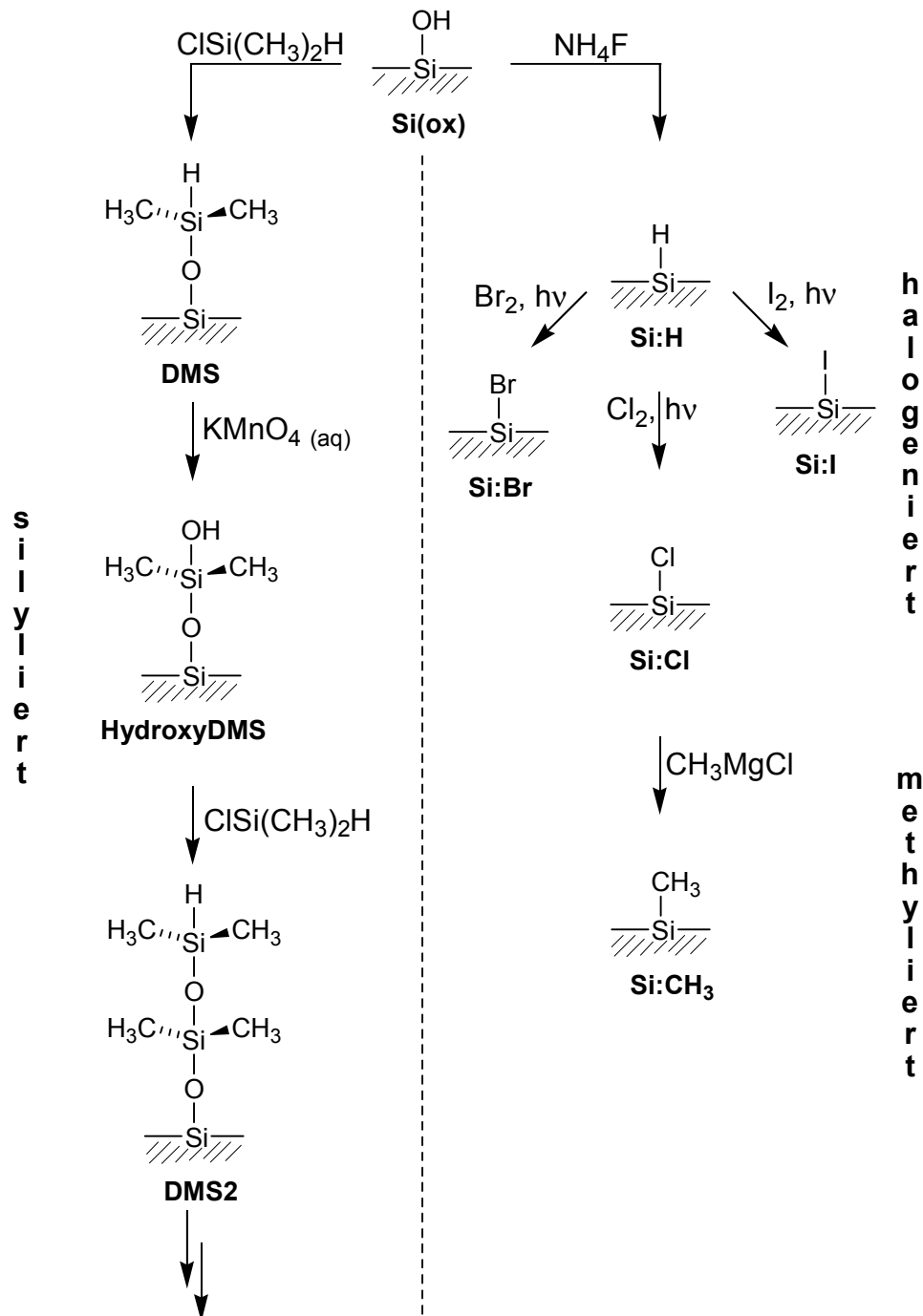


Abb. 2.6: Reaktionswege zu den wichtigsten in der vorliegenden Arbeit dargestellten Funktionalisierungen.

In beiden Fällen geht man von einem Siliziumwafer mit natürlichem Oxid (bei den organischen silylierten Terminierungen) oder mit einem thermischen Oxid (zur Herstellung der wasserstoffterminierten Oberflächen und den daraus folgenden halogenierten und methylierten Terminierungen) aus.

Bei den organischen silylierten Terminierungen reagieren die Chlorosilane direkt mit den Silanolgruppen der Oberfläche und binden über eine

Siloxanbrücke an. Bei der Funktionalisierung mit Dialkyl- bzw. Diarylsilanen ist es möglich, in einer darauffolgenden Oxidation die SiH- in eine SiOH-Funktionalität umzuwandeln. An dieser neu erzeugten Funktionalität können weitere Chlorosilane oder Silazane über eine Siloxanbrücke anbinden, was ein gezieltes, schrittweises Siloxankettenwachstum realisierbar macht.

Bei anorganischen Terminierungen entsteht aus der Umsetzung mit NH_4F eine oxidfreie, atomar ebene, wasserstoffterminierte Oberfläche. Setzt man diese in einer weiteren photochemischen Reaktion mit Halogengas um, werden die entsprechenden halogenierten Oberflächen erzeugt. Aus der chlorierten Oberfläche entsteht bei der Umsetzung mit CH_3MgCl die methylierte Oberfläche.

In der vorliegenden Arbeit werden die Methoden zur Anbindung von Atom- bzw. Molekülmonolagen über eine SiO-, SiH-, SiCl-, SiBr-, SiI- und SiC-Bindung detailliert beschrieben.

2.4.2. Weitere Anbindungsmöglichkeiten (SiC, SiN, SiP)

Um die Übersicht der verschiedenen Anbindungsarten an die Siliziumoberfläche zu vervollständigen, sollen nachfolgend kurz weitere Anbindungsmöglichkeiten vorgestellt werden.

2.4.2.1. SiC

Eine kovalente Anbindung von Molekülen über eine SiC-Bindung an Siliziumoberflächen ist ausgehend von der Si:H-Funktionalisierung auf mehreren unterschiedlichen Reaktionswegen möglich, welche Abbildung 2.7 zusammenfasst.

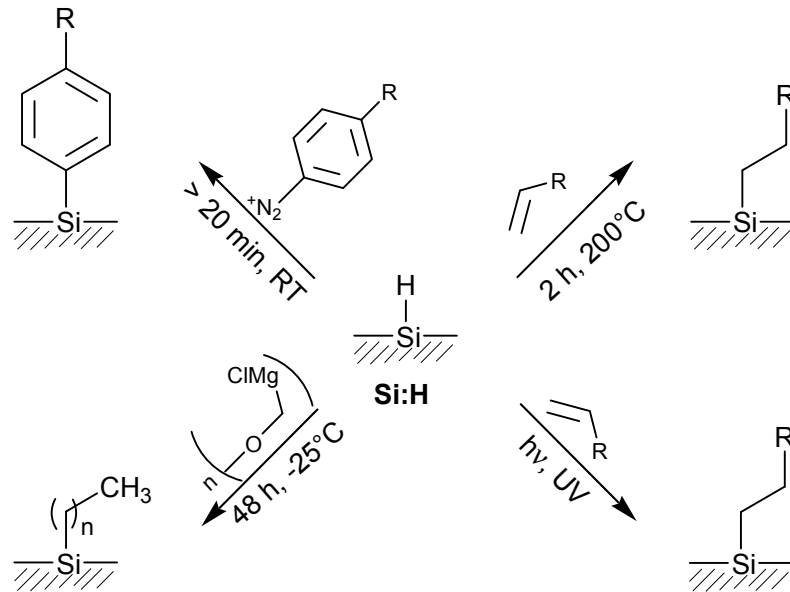


Abb. 2.7: Reaktionswege zur Darstellung von SiC-Oberflächenbindungen.

Die Umsetzung von Alkenen mit einer wasserstoffterminierten Oberfläche führt zu einer SiC-Anbindung entweder bei 200 °C [sie98] oder photochemisch mit UV-Licht [sun04]. Aromatische Diazoniumsalze reagieren bei RT unter Ausbildung einer SiC-Bindung mit einer Siliziumoberfläche. Eine dem in Kapitel 2.3.2. beschriebenen Prozess sehr ähnliche Reaktion ist die Umsetzung von Methoxymethylmagnesiumchlorid bei -25 °C mit einer Si:H-Oberfläche unter Bildung von Polyethenfilmen [fel04].

2.4.2.2. SiN

Ausgehend von der chlorierten Oberfläche ist es möglich, organische Moleküle über eine SiN-Bindung mit der Oberfläche zu verknüpfen (Abb. 2.8).

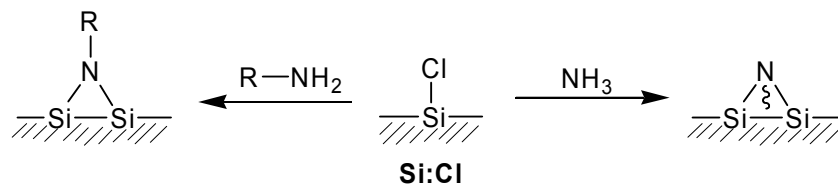


Abb. 2.8: Reaktionswege zur SiN-Oberflächenbindung.

SiN-Bindungen zur Oberfläche bilden sich bei der Umsetzung der chlorierten Oberfläche mit NH_3 [fin06] oder einem Alkylamin [ber99]. Das Alkylamin koordiniert über je zwei kovalente Bindungen mit zwei benachbarten Siliziumoberflächenatomen.

2.4.2.3. SiP

Siliziumoberflächen über eine Phosphorbindung zu funktionalisieren ist eher unüblich. In Abbildung 2.9 sind zwei Möglichkeiten zur Anbindung aufgeführt.

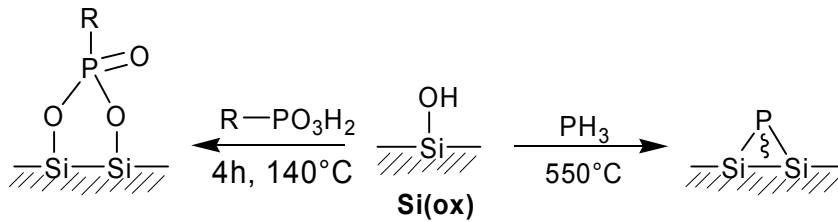


Abb. 2.9: SiP-Anbindungsmöglichkeiten.

Bei Kontakt von Phosphan mit einer heißen Siliziumoberfläche (CVD, **chemical vapour deposition**) zersetzt sich das Gas unter Bildung einer Si:P-Oberfläche [tsu99]. Organische Moleküle lassen sich über Phosphonsäureester an Siliziumoberflächen anbinden. Dabei koordinieren die polaren Phosphonsäuregruppen über die Silanolgruppen an die Oberfläche [nie07], [tsu99].

3. Eingesetzte Analysemethoden

3.1. Kontaktwinkelmessung

Eine schnelle sowie einfache Charakterisierungsmethode von Oberflächeneigenschaften ist die Kontaktwinkelmessung. Sie ermöglicht es, die Benetzungseigenschaften von Festkörpern mit Flüssigkeiten zu quantifizieren, wodurch unter anderem Rückschlüsse auf die Oberflächenenergie eines Festkörpers gezogen werden können.

Als ein Vorexperiment für eine erfolgreiche Terminierung der Oberfläche kann deren Benetzbarkeit mit Wasser überprüft werden. Eine nicht terminierte und frisch gereinigte Silizium-Oberfläche ist hydrophil, eine mit unpolaren Endgruppen chemisch modifizierte, sprich terminierte hingegen hydrophob.

Bei der Bestimmung des Kontaktwinkels betrachtet man die Wechselwirkung an der Phasengrenze fest-flüssig, an der eine sprunghafte Änderung der physikalischen Größen erfolgt. Dies lässt sich einfach am Beispiel der energetischen Situation der Flüssigkeitsmoleküle direkt an der Grenzfläche zur festen Phase, im Vergleich zu denen im Inneren der Flüssigkeit, verdeutlichen [wed04]. Im Gegensatz zu ihren inneren Nachbarn weisen Grenzflächenmoleküle eine geringere Anzahl von Partnern auf, mit denen sie wechselwirken können.

Bei der Kontaktwinkelmessung steht ein Fluid im Kontakt mit einem von Gas umgebenen Festkörper. Die drei dabei vorkommenden Aggregatzustände sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

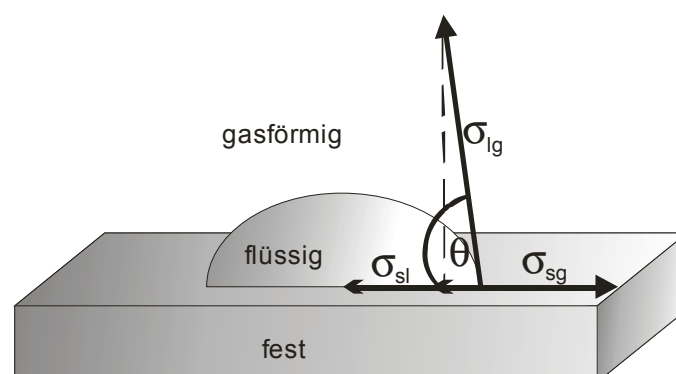


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines Tropfens auf einer Oberfläche.

Der Rand- bzw. Benetzungswinkel θ resultiert aus folgenden drei Grenzflächen-
spannungen, die in einem Kräftegleichgewicht stehen:

σ_{lg} Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas

σ_{sg} Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Gas

σ_{sl} Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit

Die Benetzung eines Festkörpers mit einem Fluid lässt sich mit Hilfe des
Benetzungswinkels θ in drei Fälle unterteilen:

Bei $\theta = 0^\circ$ ist die Oberfläche vollständig benetzt. Bei $0^\circ < \theta < 90^\circ$ spricht man
von einer definierten Benetzung. Wenn $\theta > 90^\circ$ ist, findet keine Benetzung statt
(Abbildung 3.2).

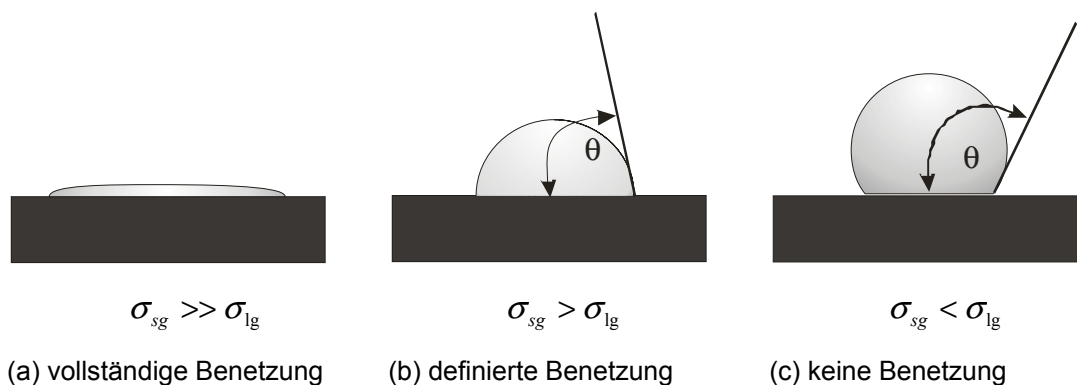


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Benetzungstypen [lin03].

3.1.1. Berechnung der Oberflächenenergie

Zur Auswertung der Kontaktwinkelmessungen wurden unterschiedliche
Verfahren entwickelt, die zur Berechnung der Oberflächenenergie
herangezogen werden können. Bei Flüssigkeiten und Polymerschmelzen kann
die Oberflächenspannung direkt gemessen werden, bei Festkörpern geht dies
nur mit einer indirekten Methode. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit
betrachtet man dabei als konstante Größe. Je nach Verfahren werden die
Oberflächenspannungen in ihren polaren (σ_{pol}) und dispersen Anteil (σ_{disp})
aufgeteilt. Dazu misst man den Kontaktwinkel θ von einem oder mehreren
Flüssigkeitstropfen. Er ergibt sich, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, durch
Anlegen einer Tangente an die Tropfenkontur im Dreiphasenpunkt zur
Oberfläche.

Zur Bestimmung der Kontaktwinkel und deren Auswertung gibt es verschiedene Modelle, die auf die jeweilige Art der Oberfläche abgestimmt sind [neu99].

Owens, Wendt, Rabel und *Kaelble* [owe69] waren die Ersten, die die Idee hatten, die Grenzflächenenergie, analog zur intermolekularen Wechselwirkung, in eine Summe aus einem dispersen und polaren Anteil aufzuspalten.

Unter polaren Wechselwirkungen versteht man die *Coulomb*-Wechselwirkung von permanenten oder temporären Dipolen mit permanenten Dipolen. Die dispersen Wechselwirkungen beschränken sich auf die intermolekulare Anziehung temporärer Dipole.

Nach der Methode von *Owens, Wendt, Rabel* und *Kaelble* [owe69] erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{\sigma_{ls}(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{ls}^{disp}}} = \sqrt{\sigma_{sg}^{pol}} \cdot \frac{\sqrt{\sigma_{ls}^{pol}}}{\sqrt{\sigma_{ls}^{disp}}} + \sqrt{\sigma_{sg}^{disp}} \quad (3.1)$$

Sie hat die Form einer Geradengleichung $y = m \cdot x + b$ mit:

$$y = \frac{\sigma_{ls}(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{ls}^{disp}}} \quad m = \sqrt{\sigma_{sg}^{pol}} \quad x = \frac{\sqrt{\sigma_{ls}^{pol}}}{\sqrt{\sigma_{ls}^{disp}}} \quad b = \sqrt{\sigma_{sg}^{disp}} \quad (3.2)$$

Aus der graphischen Auftragung der Werte erhält man den polaren Anteil σ_{sg}^{pol} aus dem Quadrat der Steigung m der Ausgleichsgeraden und den dispersen Anteil σ_{sg}^{disp} der Oberflächenenergie aus dem Quadrat des y -Achsenabschnittes b .

3.1.2. Aufbau des verwendeten Kontaktwinkelmessgerätes

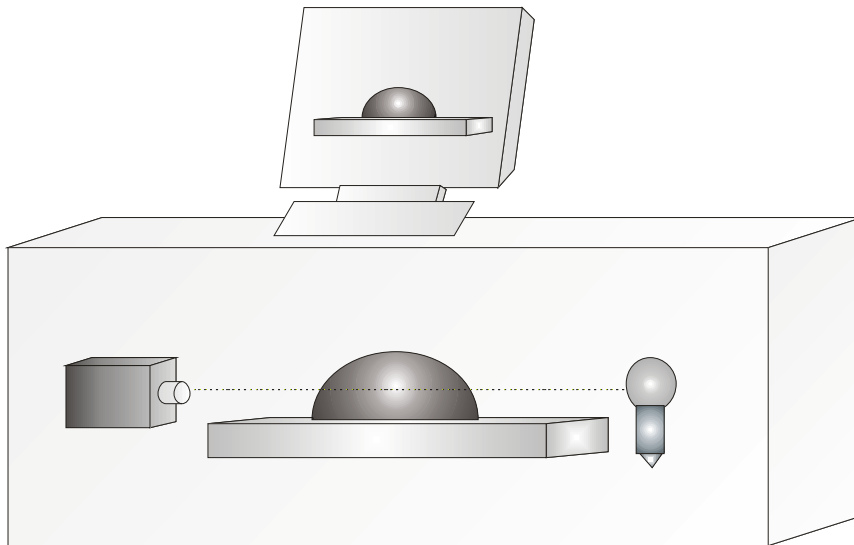


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau des Kontaktwinkelmessgerätes, bestehend aus CCD-Kamera, Probe mit Fluidtropfen und Lichtquelle.

Die Messungen wurden an einem Kontaktwinkelmessgerät (GH100/DSA2) der Firma *KRÜSS* durchgeführt. Dabei erfolgte eine Applikation von fünf Tropfen verschiedener Fluide (Tabelle 3.1) unterschiedlicher Polarität auf die Oberfläche, um die Oberflächenenergie zu bestimmen.

Tab. 3.1: Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten auf PTFE [ru100].

Fluid	Kontaktwinkel θ auf PTFE [°]	disperser Anteil σ_{sg}^{disp} [mN/m]	polarer Anteil σ_{sg}^{pol} [mN/m]
Wasser	113,7	18,52	53,83
Glycerin	20,8	20,8	41,66
Diodmethan	79,0	43,83	6,92
Ethylenglykol	28,4	21,17	26,42
α -Bromnaphthalin	0,0	44,94	0,0

Der Umriss des sich auf der Oberfläche befindenden Tropfens wird durch die CCD-Kamera des Kontaktwinkelmessgerätes aufgenommen und digitalisiert. Aus dem Kontrastvergleich der gesamten Bildpunkte berechnet der Computer den Tropfenumriss. Dieser ergibt sich an der Stelle des größten Hell/Dunkel-Kontrasts. Die Basislinie ist die Grenzfläche zwischen Tropfen und Oberfläche. Sie wird manuell gesetzt, kurz bevor der Tropfen appliziert wird, und ergibt sich aus der Spiegelachse zwischen dem über der Oberfläche hängenden Tropfen und seinem Spiegelbild.

Sobald die Basislinie angelegt und der Tropfen abgesetzt ist, erfolgt eine Anpassung der Tropfenkonturlinie an den Tropfenumriss nach der *Young-Laplace*'schen Methode, welche es ermöglicht, eine Kurve numerisch exakt an die Tropfenkontur anzulegen. Das Messprogramm passt automatisch eine Tangente an die ermittelte Umrisskurve an und berechnet daraus den Kontaktwinkel. Um Kurven- und Tangentenanpassungsfehler zu minimieren, misst das Programm den Kontaktwinkel eines jeden Fluids zehnmals. Die Daten werden in einer programminternen Datenbank gespeichert und nach der gewünschten Methode ausgewertet. Die in dieser Arbeit vorliegenden Oberflächenenergien wurden alle nach der Methode von *Owens, Wendt, Rabel* und *Kaelble* [owe69] ausgewertet.

3.2. FTIR- Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie besitzt in der Analytik einen sehr hohen Stellenwert und ist seit vielen Jahrzehnten eine etablierte Analysemethode. Sie findet nahezu auf allen Probenotypen bzw. Medien (flüssig, fest und gasförmig) und in unterschiedlichsten Messgeometrien Anwendung. Gerade in der Oberflächenanalytik gibt sie erste Anhaltspunkte zur Charakterisierung der Probe, denn sie ist je nach Messaufbau oberflächensensitiv. Bei der IR-Spektroskopie werden Moleküle durch elektromagnetische Strahlung im Spektralbereich von 0,75 μm bis 1000 μm zu charakteristischen Schwingungen angeregt.

Ausführliche Einführungen in diese Thematik sind in folgenden Büchern zu finden: [got97], [gri86], [gün03], [ott06], [wei88].

Die Einteilung der IR-Spektroskopie erfolgt üblicherweise in drei Wellenlängen- oder Frequenzbereiche (**n**ahes Infrarot = *NIR*, **m**ittleres Infrarot = *MIR*, **f**ernes Infrarot = *FIR*) (s. Tab. 3.2). In der IR-Spektroskopie ist es üblich die Einheit „Wellenzahl“ $\tilde{\nu}$, d.h. reziproke Wellenlänge in cm^{-1} zu verwenden, welche die Energie repräsentiert.

Tab. 3.2: Einteilung des infraroten Spektralbereichs.

Bereich	Wellenlänge	Wellenzahl
nahes IR	0,75 – 2,5 μm	13000 – 4000 cm^{-1}
mittleres IR	2,5 – 50 μm	4000 – 200 cm^{-1}
fernes IR	50 – 1000 μm	200 – 10 cm^{-1}

Molekülschwingungen werden durch Wärme oder Lichtabsorption angeregt. Damit Licht absorbiert werden kann, müssen die Auswahlregeln¹ erfüllt sein. Erstens nimmt ein Molekül nur solche Photonenenergien auf, die den diskreten Energieniveaus seiner realen Energiezustände entsprechen (resonante Anregung). Zweitens sind nur solche Schwingungen IR-aktiv, die zu einer Änderung des Dipolmomentes führen.

In IR-Spektren sind die charakteristischen Banden der jeweiligen Funktionalitäten eindeutig zu erkennen. Ein IR-Spektrum kann man in zwei Bereiche aufteilen. Oberhalb von 1500 cm^{-1} befinden sich Absorptionsbanden, die einzelnen Funktionalitäten zugeordnet werden können, unterhalb von 1500 cm^{-1} ist der so genannte „fingerprint“-Bereich. In dieser Region liegen die Banden, welche die untersuchte Substanz, ähnlich einem Fingerabdruck, eindeutig identifizieren [hes95]. Weitere spektrale Informationen leiten sich aus der Form und Breite der Absorptionsbande ab. Die Linienbreite kann homogen oder heterogen verbreitert sein. Dies ermöglicht insbesondere bei Oberflächenspektren Rückschlüsse auf:

- Identifizierung von Molekül- und Oberflächenstrukturen
- Bindungsstärken und Symmetrien von Adsorptionsplätzen
- Adsorbatwechselwirkungen als Funktion der Bedeckung
- Chemische Homogenität der Oberfläche

Die FTIR-Spektrometer haben nach ihrer Einführung die Gitter- bzw. Dispersionsspektrometer verdrängt. Der entscheidende Unterschied liegt darin, dass bei der FTIR-Technik moduliertes Licht verwendet wird, dadurch ist es möglich in einem Spiegeldurchgang alle Wellenlängen zu messen. Diese

¹ Auf Erhaltungssätzen von physikalischen Größen basierende Regeln, die angeben, zwischen welchen Zuständen Übergänge stattfinden können. In der Quantenmechanik kann zwischen den Zuständen (1 und 2) ein Übergang stattfinden, wenn das Übergangsmatrixelement $\int \Psi_1^* \cdot \vec{\mu} \cdot \Psi_2 d\tau$ von Null verschieden ist. $\vec{\mu}$ ist hierbei der Übergangsdipoloperator [röm09].

Modulation erfolgt durch Interferenz zweier Strahlen in einem sogenannten Interferometer.

Aus der Intensität der Interferenzen als Funktion des optischen Wegunterschieds ergibt sich das Interferogramm. Mit Hilfe der mathematischen *Fourier*-Transformation kann man die Zeitdomäne in die Frequenzdomäne überführen. Diese Überführung ist mittels eines Rechners mühelos durchführbar.

Die Vorteile des FTIR-Verfahrens werden im Folgenden kurz zusammengefasst:

Fellgett- oder Multiplex-Vorteil: Alle Frequenzen werden gleichzeitig gemessen, d.h. alle von der IR-Quelle ausgesandten Frequenzen treffen gleichzeitig auf den Detektor, daher trägt während der Messung der gesamte Spektralbereich zum Signal bei. Das Rauschen des Detektors verteilt sich auf alle Spektralinkremente, dies führt zu einem besseren Signal/Rausch- (S/N-) Verhältnis.

Jacquinot- oder Throughput-Vorteil: Der Einsatz von kreisförmigen Aperturen führt aufgrund ihrer größeren Fläche zu einem mindestens um den Faktor sechs höheren Strahlungsdurchsatz als bei einem Gitterspektrometer. Dies gleicht den Nachteil der weniger empfindlichen Detektoren aus.

Cones-Vorteil: Durch das Interferogramm des eingebauten HeNe-Lasers ist es möglich die Spiegelposition auf mindestens $0,005 \mu\text{m}$ zu bestimmen, was einer Genauigkeit von etwa $0,01 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Daher kann man auch geringfügige Unterschiede aus der Differenzbildung zweier Spektren sehr genau erkennen und die Daten verschiedener FTIR-Spektrometer können problemlos verglichen werden.

3.2.1. Aufbau des verwendeten Spektrometers

Das FTIR-Spektrometer IFS66 von *Bruker* besteht aus einer Lichtquelle, einem *Michelson*-Interferometer, einer Probenkammer, einem Detektor und

einer zur Steuerung und Auswertung benötigten Elektronik. Der schematische Aufbau des verwendeten Geräts ist in Abb. 3.4 skizziert.

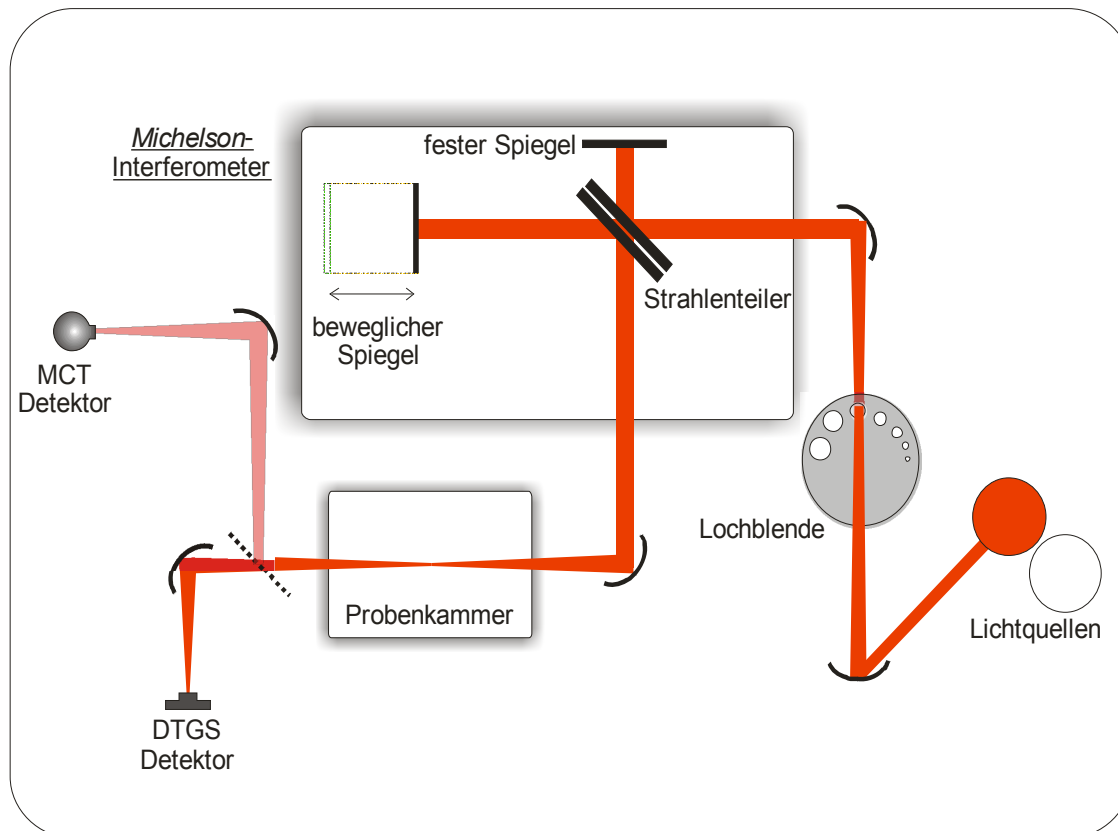


Abb. 3.4: Aufbauschema des IFS66 vs Spektrometers.

Als Strahlungsquelle für den MIR-Bereich eignen sich Globare mit breitbandiger Strahlung, für den NIR-Bereich eine Halogenlampe. Bei Globaren handelt es sich um thermische Strahler aus keramischem SiC, die bei 1200 – 1600 °C IR-Strahlung emittieren. Sie sind mit einer Intensität von ca. 75 % der Strahlung eines schwarzen Körpers relativ leistungsstark. Das Maximum ihrer Strahlintensität liegt bei 5200 cm^{-1} . Der Spektralbereich erstreckt sich vom fernen IR bis zum Beginn des nahen IR. Die Globartemperatur muss möglichst hoch und sehr konstant gehalten werden, um die Stabilität des Spektrometers zu gewährleisten. Ein konkaver Spiegel in der Ebene der Lichtquellenblende („*Jacquinot*-Blende“) bildet das von der Lichtquelle ausgehende Licht ab. Die Apertur muss über ein Blendrad entsprechend der Auflösung der Messung angepasst werden. Das Licht wird anschließend an einem weiteren Parabolspiegel reflektiert und in das *Michelson*-Interferometer kolimiert. Dort spaltet ein KBr-Strahlteiler, ein mit Germanium beschichteter KBr-Einkristall, den Lichtstrahl in zwei Teilbündel auf. Der am Strahlteiler reflektierte Teil des Lichtes wird am festen Spiegel zurückgeworfen und zur Interferenz mit dem

durch den Strahlteiler transmittierten Licht gebracht. Der bewegliche Spiegel wirft das transmittierte Licht zurück und stellt den Gangunterschied der Lichtwellen ein. Am Ausgang des Interferometers fokussiert ein Parabolspiegel das Licht in der Probenebene im Zentrum der Probenkammer. Die Probenkammer lässt sich genauso wie der Rest des Spektrometers evakuieren, was sich aufgrund des Ausschlusses von störenden Wasser- und Kohlenstoffdioxidbanden vorteilhaft auf die Messungen auswirkt. In der Probenkammer lassen sich verschiedenste Messgeometrien (-zubehöre) installieren, die z.B. das Messen von Transmissions- und Reflexionsmessungen erlauben. Nach der Wechselwirkung mit der Probe wird der Licht- bzw. Messstrahl über einen Parabolspiegel zum Detektor gebracht. Dieser wandelt das einfallende optische Signal je nach Leistungsstärke in Strom um. Ein nachfolgender Verstärker erzeugt ein analoges Spannungssignal welches im PC mittels eines A/D(analog/digital)-Wandlers digitalisiert wird.

Für ein gut aufgelöstes, klares Spektrum mit einem guten S/N-Verhältnis ist der Detektor maßgebend. Man unterscheidet zwei verschiedene Klassen von Detektoren, die pyroelektrischen oder thermischen Detektoren, die bei Raumtemperatur betrieben werden können, und die Halbleiterdetektoren, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen, um das thermische Rauschen zu reduzieren. Thermische Detektoren, wie z.B. DTGS-Detektoren (**d**euteriertes **T**riglycerin**s**ulfat), reagieren auf die Temperaturänderung des Materials durch Absorption von IR-Licht. Sie zeichnen sich durch ihre sehr hohe Linearität, ihren großen Messbereich und ihre spektral kaum limitierte Empfindlichkeit aus. Im Vergleich zu den Halbleiterdetektoren haben sie eine geringere Empfindlichkeit und sind meist recht langsam, typischerweise im Bereich von 1 bis 100 ms. Die MCT- (**M**ercury-**C**admium-**T**elluride) und InSb-Detektoren gehören zur Gruppe der Halbleiter- bzw. Quantendetektoren und arbeiten nach dem Prinzip einer Photodiode. Sie sind dadurch um zwei bis drei Zehnerpotenzen empfindlicher als DTGS-Detektoren. Gegenüber MCT-Detektoren besitzen InSb-Detektoren eine um eine Größenordnung bessere Empfindlichkeit, allerdings einen kleineren Messbereich, der sich nur bis 1850 cm^{-1} erstreckt. Aufgrund dieser Einschränkung können sie viele wichtige Oberflächenschwingungen nicht mehr

messen und sind daher zur Charakterisierung von Oberflächen weniger geeignet.

In Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Detektoren aufgeführt.

Tab. 3.3: Eigenschaften der zur Charakterisierung funktionalisierter Oberflächen verwendeten IR-Detektoren. Sie wurden abhängig von den zu untersuchenden Schwingungen gewählt. Die Subtypen der MCT-Detektoren sind BB = **B**reitband, MB = **M**ittelband und SB = **S**chmalband. Die Werte wurden aus den Dissertationen von *Lambers* und *Patzner* übernommen [lam02], [pat04].

Typ	Spektralbereich [cm ⁻¹]	Fläche [mm ²]	Empfindlichkeit [cm·Hz ^{-1/2} ·W ⁻¹]	Zeitkonstante [s]	Mess- temperatur [K]
DTGS	200-9000	2	4·10 ⁸	10 ⁻³	300
MCT _{BB}	450-4000	1	5,4·10 ⁹	10 ⁻⁶	77
MCT _{MB}	700-7000	1	4·10 ⁹	10 ⁻⁶	77
MCT _{SB}	600-7000	1	1,9·10 ¹⁰	10 ⁻⁶	77
InSb	1850-10000	1	1·10 ¹¹	10 ⁻⁶	77

3.2.2. Auswahl der Messparameter

Um ein gutes Spektrum zu erhalten, ist die Optimierung einer Reihe von Parametern unerlässlich. Die zur Durchführung der in dieser Arbeit vorliegenden Messungen gewählten Parameter werden in diesem Abschnitt kurz erläutert.

Auflösung und Apodisation: Die Weglänge des Interferometerspiegels bestimmt die Auflösung des Spektrums. Sie entspricht dem Kehrwert der gewünschten Auflösung. Die maximale Auflösung hängt jedoch auch von der Apodisation ab. Befindet sich der Interferometerspiegel an einem der beiden Umkehrpunkte, wird an dieser Stelle kein Signal aufgenommen. Dies kann zu Sprüngen im Interferogramm führen, was zur Folge hat, dass schmale Banden Überschwinger bekommen. Um diese Sprünge zu glätten, benötigt man eine Apodisationsfunktion. Eine zu starke Anwendung dieser Funktion führt zu einer starken Linienverbreiterung des Spektrums.

Da die Absorptionsbanden bei Festkörpern eine relativ große Breite besitzen, spielt eine hohe Auflösung bei ihrer Messung keine entscheidende Rolle. Eine

Erhöhung der Auflösung führt in einem solchen Fall nur zu einer Verschlechterung des S/N-Verhältnisses. Die SiH-Streckschwingung der Si(111):H-Oberfläche bildet mit einer Linienbreite kleiner 1 cm^{-1} jedoch eine Ausnahme. Soweit es sich um Hochauflösungsspektren handelt, wurde sie mit einer Auflösung von $0,8\text{ cm}^{-1}$ und einer *Boxcar*-Apodisation aufgenommen. Sonst wurden sie wie die anderen anorganischen und organischen Terminierungen bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer *Blackman-Harris-3-Term*-Apodisation detektiert.

Anzahl der Scans: Die Addition von n -Spektren führt zur Verbesserung des S/N-Verhältnisses um den Faktor \sqrt{n} . Zur Aufnahme von Spektren der organischen silylierten Siliziumoberflächen wurden standardmäßig 1000 Spektren und bei den anorganischen Oberflächen und der methylierten Oberfläche 540 Spektren für die Proben- und Referenzmessung aufgenommen.

Detektor und Lichtquelle: Soweit nicht anders angegeben, wurden die organischen silylierten Terminierungen mit einem MCT-Detektor und die anderen Terminierungen (anorganisch und methyliert) mit einem DTGS-Detektor gemessen. Als Lichtquelle diente ein Globar.

Apertur: Die Größe der verwendeten Blende (Apertur) wurde so gewählt, dass genug Licht auf das Detektorelement fiel, dieses jedoch nicht übersättigte. Dies hing im Wesentlichen von der Messgeometrie bzw. -anordnung ab. Bei ATR-Messungen der silylierten Funktionalisierungen wurde eine Apertur von 2 mm und bei den Transmissionsmessungen von 6 mm gewählt.

Interpolation (Zero-Filling): Die endliche Weglänge des Interferometerspiegels führt unter Umständen wegen einer zu geringen Dichte an Datenpunkten zu „eckigen“ Banden. Das sogenannte Zero-Filling ergibt hingegen, durch Anhängen zusätzlicher Nullwerte an das Interferogramm, „glattere“ runde Banden. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die reale spektrale Auflösung.

Bei der Messung von IR-Spektren gibt es noch einige wichtige Aspekte und Prozeduren zu beachten. Das Spektrometer blieb die ganze Zeit evakuiert, nur

die Probenkammer wurde zum Probenwechsel belüftet, um eine Reduktion des störenden Einflusses von Wasser-, Kohlenstoffdioxid- und Kohlenwasserstoffbanden, sowie anderer Verunreinigungen zu gewährleisten. Des Weiteren sollte möglichst wenig am Messsystem geändert werden. Gerade bei der Messung von organischen Terminierungen darf nicht vergessen werden, dass die IR-Strahlung mit zahlreichen Spiegeln und Fenstern des Spektrometers wechselwirkt und somit gewisse Informationen ihrer Oberflächen enthält. Bereits kleinste Veränderungen und Kontaminationen der Spiegel oder dem Detektorfenster führen zu einem relativ starken Signal. Bei der IR-Spektroskopie wird die Abnahme der Strahlungsintensität detektiert und nur indirekt die Absorption. Zu jeder Probenmessung wurde immer eine Referenzmessung durchgeführt. Als Referenz diente, soweit nichts anderes angegeben ist, eine frisch oxidierte Oberfläche. Ein Transmissionsspektrum konnte aufgrund des Teilens des Probenspektrums durch das Referenzspektrum erhalten werden. Dieses wurde anschließend mittels der Spektrometersoftware in ein Absorptionsspektrum umgerechnet. Zur genauen Bestimmung der Lage der Absorptionsbanden wurden die Spektren basis- bzw. grundlinienkorrigiert. Unter [sch04b] ist hierzu eine detaillierte Beschreibung zu finden.

3.2.3. Messgeometrien

Ziel dieses Abschnittes ist es, die Prinzipien der in dieser Arbeit verwendeten Messgeometrie kurz zu erläutern. Im Allgemeinen ist zu beachten, dass bei der Wechselwirkung eines Lichtstrahls der Intensität I_0 mit der zu untersuchenden Probe Schwächungen des Strahls infolge von Absorption I_A , Reflexion I_R und Streuung I_S auftreten. Der Zusammenhang zwischen eingestrahlttem Licht I_0 und dem emittierten Licht I lässt sich in einer einfachen Formel darstellen:

$$I_0 = I_A + I + I_R + I_S \quad (3.3)$$

Abbildung 3.5 zeigt die vereinfachte graphische Darstellung der Zusammenhänge.

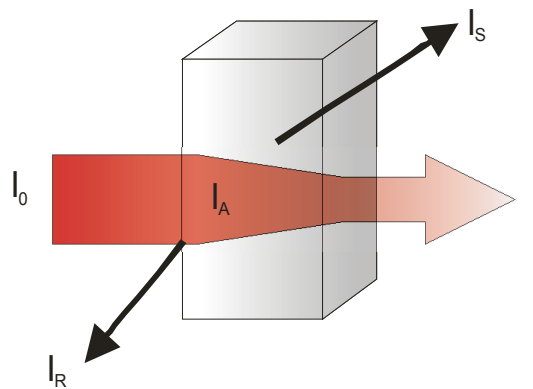


Abb. 3.5: Vereinfachte Darstellung der Wechselwirkungsmöglichkeiten von IR-Strahlung mit einer Probe.

Als Reflexion bezeichnet man allgemein das Zurückwerfen einer Welle von einer Oberfläche. Streuung hingegen tritt erst bei Wechselwirkung mit einem Streuzentrum auf. Als Beispiele seien die *Raman*- und die *Rayleigh*-Streuung erwähnt.

In der IR-Spektroskopie gibt es zwei prinzipiell verschiedene Messtechniken: die Transmissionsmessung für transparente oder schwach absorbierende Analyten und die Reflexionsmessung für reflektierende oder kaum lichtdurchlässige Proben.

Das Reflexionsvermögen ist abhängig von der Wellenlänge, den optischen Materialkonstanten (wie z. B. Brechungs- und Absorptionsindizes) und dem Einfallswinkel der Strahlung auf die Grenzfläche. Darüber hinaus kann das reflektierte Strahlenbündel, je nach Polarisationsrichtung bzw. -ebene unterschiedlich stark zurückgeworfen werden. Das geringste Reflexionsvermögen des parallel polarisierten Lichts tritt bei einem speziellen Winkel, dem *Brewster-Winkel*, auf.

3.2.4. Transmissionspektroskopie

Die Transmissionsmessung ist die einfachste der in dieser Arbeit verwendeten Messgeometrien. Der zu messende Einkristall wird einfach in den Strahlengang gebracht. Durch Variation des Einfallswinkels kann man das Messsignal verbessern. Dazu wurde eine eigene Messeinheit gebaut, bestehend aus einem Rotationsteller mit Gradeinteilung, auf dem der Probenhalter aufgebracht war.

Der Einfallswinkel konnte bis auf 1/12 Grad genau eingestellt werden, so dass die problemlose Einstellung des *Brewster*-Winkels gewährleistet war. Nur dadurch war es möglich, Streckschwingungen von oberflächengebundenen Atomen sichtbar zu machen. Dies wurde bereits von *Rivillon* am Beispiel der Si(111):H- und Si(111):Cl-Oberfläche beschrieben [riv04]. Beim Silizium liegt dieser Winkel bei 74°. Soweit nichts anderes angegeben ist, wurden alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Transmissionsmessungen an 525 µm dicken Siliziumeinkristallen der Firma *Crystec* unter diesem Winkel durchgeführt.

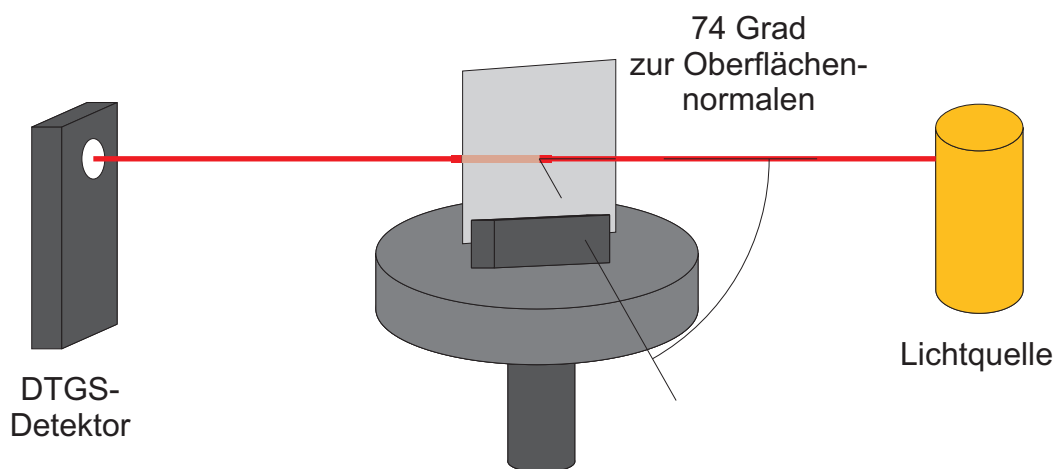


Abb. 3.6: Skizze der Transmissionseinheit.

3.2.5. ATR-FTIR-Spektroskopie

Die Stärke der Absorption ist abhängig von der Länge der vom Lichtstrahl durchdrungenen Absorptionsstrecke und dem Absorptionskoeffizienten. Diese Tatsache stellt bei der Spektroskopie organischer silylierter Submonolagen einen besonders kritischen Punkt dar. Bei der ATR-Technik wird die Wegstrecke durch mehrere Reflexionen auf der Probenoberfläche verlängert [fah61]. Diese Messmethode stellt allerdings hohe Ansprüche an den ATR-Kristall, denn er muss neben einer hohen Reflektivität einen hohen Brechungsindex und geringe Eigenabsorption im gewünschten Messbereich aufweisen. Die Reflektivität an einer Phasengrenze hängt von den Brechungsindizes der angrenzenden Medien und dem Einfallswinkel ab. Dieser Zusammenhang wird im *Snellius*'schen Gesetz (Gleichung 3.4) beschrieben.

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.4)$$

Es besagt, dass das Licht beim Eintritt vom optisch dünneren Medium zum optisch dichteren Medium zum Lot hin gebrochen wird (Abb. 3.7).

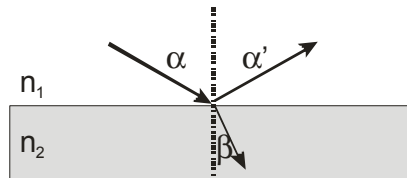


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des *Snellius*'schen Brechungsgesetzes (mit $\alpha = \alpha'$) an der Phasengrenze mit den Brechungsindizes n_1 und n_2

Ab einem gewissen Eintrittswinkel α kann es zu einer Reflektivität von 100 % kommen. Die Bedingung für diese Totalreflexion lautet:

$$\sin \alpha \geq \frac{n_{\text{dünn}}}{n_{\text{dicht}}} \quad (3.5)$$

Aufgrund ihrer Experimente zur Totalreflexion stellten *Goos* und *Hänchen* fest, dass der reflektierte Strahl nicht am Ort des Auftreffens, sondern in der Größenordnung von einer Wellenlänge seitlich versetzt zurückgebrochen wird (*Goos-Hänchen-Effekt*).

Vor der Reflexion des Lichtstrahls dringt dieser in das optisch dünnere Medium ein, wobei die Eindringtiefe d von den beiden Brechungsindizes n_{dicht} und $n_{\text{dünn}}$, der Wellenlänge λ und dem Einfallswinkel α des Lichtes abhängt [got97]. d ist definiert als die Tiefe, in der das E-Feld auf $1/e$ seiner ursprünglichen Stärke E_0 abgeklungen ist:

$$d = \frac{\lambda}{2\pi \cdot \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_{\text{dünn}}}{n_{\text{dicht}}}\right)^2}} \quad (3.6)$$

Bei den meisten Materialien gilt für die Eindringtiefe $d \approx \frac{\lambda}{10}$.

Die Totalreflexion erstreckt sich über den gesamten Kristall. Der Feldbereich des Strahls, der aus dem ATR-Kristall austritt, wird auch als evaneszentes Feld bezeichnet (Abb. 3.8).

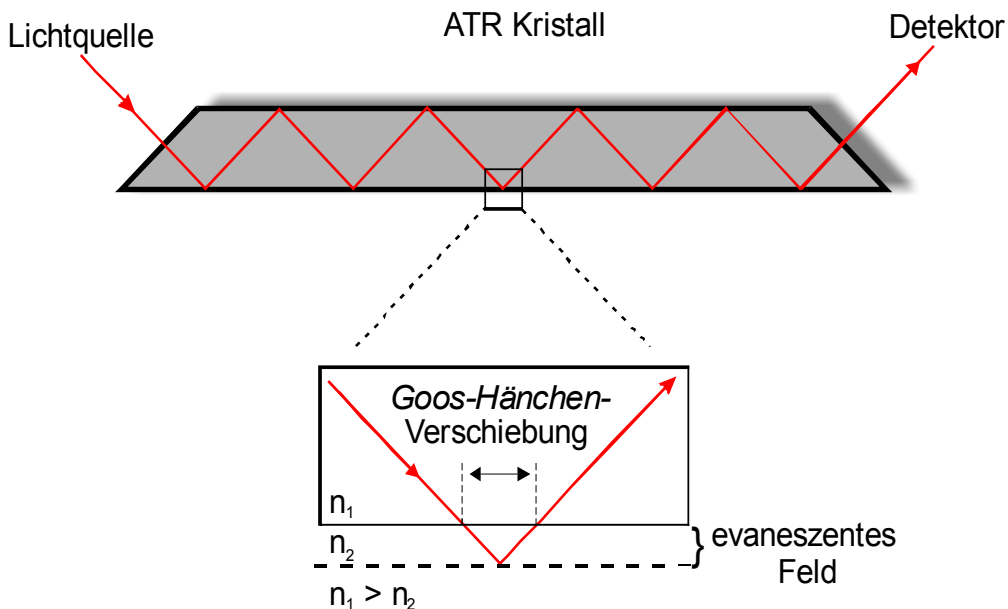


Abb. 3.8: Skizze eines ATR-Kristalls mit *Goos-Hänchen-Verschiebung* und evaneszentes Feld.

Die Stärke dieses Feldes fällt exponentiell mit dem Abstand zum dichteren Medium ab. Presst man den ATR-Kristall an die zu untersuchende Probe, so dringt ein Teil des evaneszenten Feldes in die Probe ein und wird dort absorbiert. Die Intensität der Absorptionsbanden ist bei größeren Wellenlängen aufgrund der zur Wellenlänge direkt proportionalen Eindringtiefe stärker als bei kleineren Wellenlängen [pat01]. Dieser Effekt kann durch die Messsoftware korrigiert werden.

Silizium hat im IR-Bereich einen hohen Brechungsindex ($3,4$ bei 1000 cm^{-1}) und ist daher für ATR-Messungen geeignet. Die Untersuchungen der silylierten Funktionalisierungen wurden direkt auf einem Silizium(111)-ATR-Kristall der Firma *Crystec* durchgeführt. Der Kristall war um 45° angeschrägt und hatte die Maße $53 \times 20 \times 2\text{ mm}^3$. In seinem Inneren fanden ca. 25 Reflexionen statt. Diese Methodik ist für silylierte Submonolagen prädestiniert, da sie durch den exponentiellen Abfall des evaneszenten Feldes sehr oberflächensensitiv ist. Wegen der Eigenabsorption des Siliziums unterhalb von 1500 cm^{-1} , eignet sich diese Methode nicht für die meisten Biege- und Streckschwingungen der

anorganischen und methylierten Funktionalisierungen, da diese oberhalb des Bereichs der Siliziumeigenabsorption liegen.

In Abbildung 3.9 werden die Unterschiede der beiden Messgeometrien und Detektoren anhand einer DMS-Oberfläche verdeutlicht.

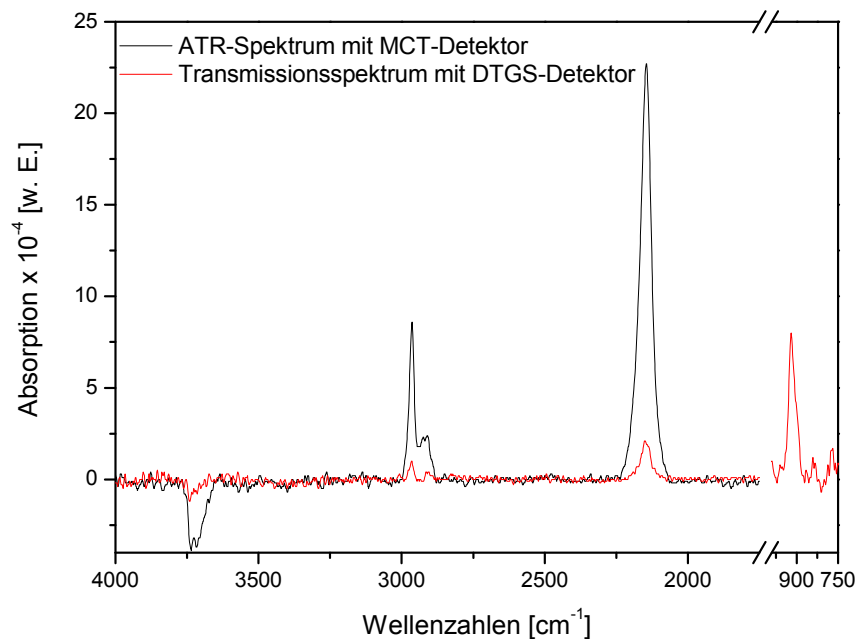


Abb. 3.9: Vergleich eines ATR-Spektrums mit einem Transmissionsspektrum einer DMS-Oberfläche.

Die ATR-Messung mit dem MCT-Detektor zeichnet sich durch ein etwa achtmal stärkeres Signal im Vergleich zur Transmissionmessung mit dem DTGS-Detektor aus. Der Vorteil der letzteren Methode liegt darin, dass man auch unterhalb des Eigenabsorptionsbereichs bis hin zu 500 cm^{-1} messen kann.

3.3. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, auch bekannt unter den Namen XPS (engl.: **X**-ray **p**hotoelectron **s**pectroscopy) oder ESCA (engl.: **e**lectron **s**pectroscopy for **c**hemical **a**nalysis), beruht auf dem Prinzip der Bestrahlung einer Probe mit monochromatischen Photonen und darauffolgender Photoelektronenemission. Dieses Phänomen bezeichnet man als photoelektrischen Effekt, welcher bei der Untersuchung von Oberflächen-

adsorbaten eine wichtige Rolle spielt. Die XPS-Spektren enthalten stöchiometrische Informationen über die Elementverteilung und deren Oxidationsstufe, wodurch Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen von organischen Filmen auf Oberflächen möglich werden. Bei der Qualitätssicherung in der Produktion ist dies eine effektive Methode, um Fehler- bzw. Verunreinigungsquellen zu ermitteln. Durch Variation des Kippwinkels zwischen Probe und Analysator ist es möglich, die Schichtdicke eines Adsorbats zerstörungsfrei festzustellen. Umfassende Darstellungen zur XPS-Spektroskopie sind in der Literatur zu finden [bri94], [bru97] [mou95].

Bei der Messung wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischem Röntgenlicht mit bekannter Energie ($h \cdot \nu$) bestrahlt. Als Röntgenquelle dient standardmäßig entweder die K_{α} -Linie von Aluminium (1486,6 eV) oder Magnesium (1253,6 eV). Diese hohe Anregungsenergie regt Rumpfelektronen dazu an, den Kernanziehungsbereich zu verlassen unter Aussendung eines Photoelektrons. Die Energie dieses emittierten Elektrons besitzt je nach Element und dessen Bindungszustand (Oxidationszahl) eine charakteristische Energie. Die kinetische Energie des Photoelektrons ergibt sich aus der Energiedifferenz des einfallenden Photons und der Bindungsenergie des nachgewiesenen Rumpfelektrons. In Abbildung 3.10 werden die energetischen Verhältnisse des Prozesses vereinfacht dargestellt.

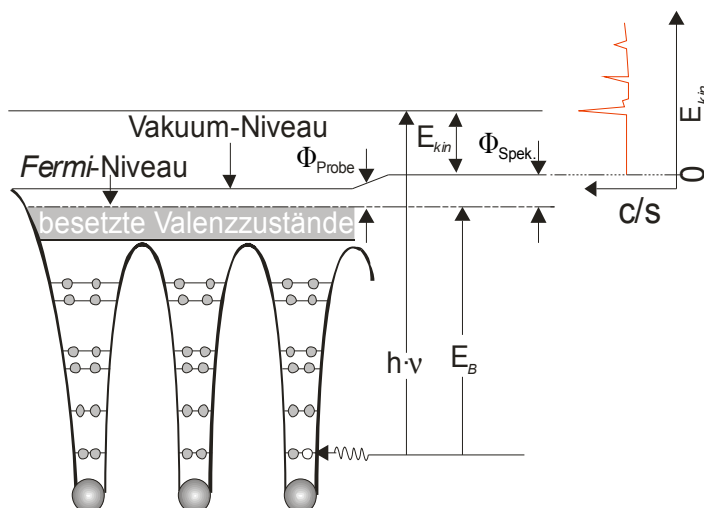


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Messen von XPS-Spektren. $h \cdot \nu$ ist die Photoelektronenenergie, E_B die Bindungs- und E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen, $\Phi_{Probe} / \Phi_{Spek.}$ die Austrittsarbeit von Probe bzw. Analysator.

Die charakteristische kinetische Energie der emittierten Photoelektronen kann mit folgender Formel beschrieben werden:

$$E_B = h \cdot \nu - E_{kin} - \Phi_{Probe} - \Phi_{Spek.} \quad (3.7)$$

Dabei steht E_B für die Bindungsenergie des betreffenden Elektrons in Bezug auf das *Fermi*-Niveau und $h \cdot \nu$ für die Energie der auftreffenden Photonen. Das zu überwindende Potenzial des Photoelektrons wird beim Austritt der Probe mit Φ_{Probe} und beim Eintritt in das Spektrometer mit $\Phi_{Spek.}$ beschrieben. Die Verschiebung des gesamten Spektrums resultiert aus der Gleichwertigkeit aller Photoelektronenpotenziale. Daher erfolgt in der Praxis die Kalibrierung der Energieskala auf eine bekannte Bindungsenergie des Substrates oder auf die auf der Oberfläche vorhandenen Verbindungen (z.B. der C 1s-Peak). Eine Verschiebung in der Energieskala entsteht durch Aufladung der Probe. Diese resultiert z.B. aus dem Übergangswiderstand beim Kontaktieren der Probe.

Die Bindungsenergie der detektierten Photoelektronen zählt zu den wichtigsten Informationen, die aus den XPS-Spektren abgelesen werden können. Diese Energie ist nicht nur spezifisch für die verschiedenen chemischen Elemente, sondern auch sensitiv für die spezielle chemische Umgebung der Atome. In Verbindungen ändert sich die Elektronendichte der beteiligten Atome, wodurch die effektive Kernladung, die auf die Elektronen wirkt, und somit deren Bindungsenergie verändert wird. Diese Veränderung wird als chemische Verschiebung (chemical shift) bezeichnet. Die unterschiedlichen elementspezifischen Anregungswahrscheinlichkeiten gilt es bei der Bandenintensität zu berücksichtigen. Photoelektronen haben eine Eindringtiefe von bis zu 10 μm in einen Festkörper und wären aufgrund dessen für eigentliche Oberflächenmessungen ungeeignet. Allerdings sind ihre inelastischen mittleren freien Weglängen sehr begrenzt. Im Bereich von 10 eV bis ca. 1100 eV besitzen die Elektronen eine mittlere Reichweite von 1 - 5 nm, was der Informationstiefe entspricht. Die emittierten Photoelektronen stammen somit hauptsächlich aus den obersten Schichten der Probe. Eine weitere Methode zur Erhöhung der Oberflächensensitivität und zur Erstellung eines Tiefenprofils ist die winkelabhängige Photoelektronen-Spektroskopie (ARXPS, engl.: angle resolved XPS). Daher ist XPS eine hervorragende Methode, Oberflächen zu charakterisieren.

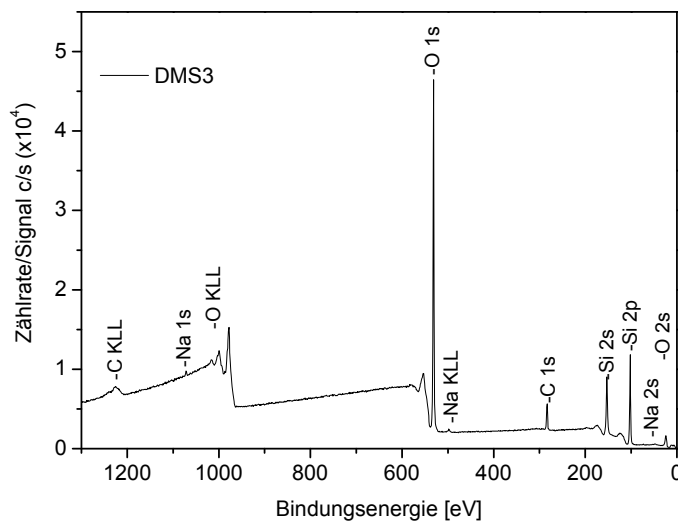


Abb. 3.11: XPS-Übersichtsspektrum einer DMS3-Oberfläche.

In Abbildung 3.11 ist das XPS-Spektrum einer silylierten (DMS3) Oberfläche auf einem Silizium(100)-Wafer mit thermischer Oxidschicht dargestellt. Trotz sorgfältiger Handhabung und gründlicher Reinigung, sowie Messung im Ultrahochvakuum, lassen sich durch Natrium bzw. Kohlenstoff hervorgerufene Verunreinigungen auf der Probe erkennen. Die XPS-Banden werden nach den Schalen der emittierten Elektronen benannt. Für Silizium sind die Verschiebungen und Linienbreiten in Tabelle 3.4 dargestellt.

Tab. 3.4: Verschiebungen und Linienbreiten für die verschiedenen Oxidationsstufen von Silizium [him88].

Oxidationsstufe	Verschiebung	Linienbreite
Si ⁰	99,6 eV	0,28
Si ⁺	100,55 eV	0,44
Si ²⁺	101,35 eV	0,58
Si ³⁺	102,08 eV	0,66
Si ⁴⁺	103,5 eV	1,15

Die Aufnahme der in dieser Arbeit präsentierten XPS-Messungen erfolgte mit einem Quantera Spektrometer der Firma *Physical Electronics*. Der Basisdruck der Kammer betrug $\sim 1,3 \times 10^{-10}$ mbar. Das Spektrometer war mit einer monochromatischen scannenden Al K α -Röntgenquelle (1486,6 eV) ausgestattet. Die

Photoelektronenspektren wurden mit einem Bandpassfilter von 26 eV und in Messschritten von 0,025 eV aufgenommen. Der Emissionswinkel lag bei 45° und der Quelle-zu-Analysatorwinkel bei 60°. Der Durchmesser des Messflecks betrug 100 µm. Die räumliche Auflösung wurde durch die Kombination eines fein fokussierten Elektronenstrahls, der die Röntgenstrahlen auf einer wassergekühlten Aluminiumanode erzeugt, und eines elliptischen Monochromatorquarzspiegels, der die Röntgenstrahlen auf die Probe refokussiert, erreicht [iwa97]. Die Energiekalibrierung erfolgte gegen Au 4f (83,96 eV), Ag 3d (368,21 eV), und Cu 2p (932,62 eV), nachdem diese mit Argonionen leicht gesputtert worden waren. Die Halbwertsbreite (FWHM, engl. **full width at half maximum**) für den Ag 3d-Peak betrug 0,53 eV. Die Signalkalibrierung erfolgte auf das C 1s-Signal bei 285 eV. Das Hintergrundsignal der Sekundärelektronen subtrahierte man mit einer *Shirley*-Funktion. Zur Quantifizierung wurde das Photoelektronenspektrum mit einer *Voigt*-Funktion entfaltet. Die Übersichtsspektren (s. u. a. Abb. 3.11) zeigten keine signifikanten Verunreinigungen.

Vor der Präparation erzeugte man einen etwa 200 nm dicken Oxidfilm durch fünf Stunden langes Glühen der Proben bei 900 °C. Dies war nötig um das Siliziumsignal der Oberfläche von dem der Funktionalisierung zu unterscheiden. Die Behandlung aller Siliziumoberflächen innerhalb einer Präparationsreihe war gleich, wobei die Herstellung gleicher Funktionalisierungen in getrennten Reaktionsschritten und -lösungen erfolgte. Im letzten Behandlungsschritt fand die Reinigung aller Proben mit Aceton im Ultraschallbad statt. Die Oberflächen wurden, getrennt nach Terminierung, in einem frisch mit Oxidationslösung gereinigten Teflonbecher transportiert und binnen drei Stunden in die Messapparatur eingeschleust. Die Messungen erfolgten automatisch nach einem festgelegten Messplan.

3.4. Spektroskopische Ellipsometrie (NIR-UV) (SE)

Die SE (spektroskopische Ellipsometrie, Messbereich NIR-UV), ermöglicht die Untersuchung des Aufbaus von Filmstrukturen bis in den Submonolagenbereich. Diese sehr oberflächensensitive Methode beruht auf

dem Prinzip der Änderung des Polarisationszustandes des Lichtes bei dessen Reflexion auf der Oberfläche. Detaillierte und umfassende Erläuterungen zur spektroskopischen Ellipsometrie finden sich in den Dissertationen von *Patzner* [pat04] und *Prunici* [pru07].

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die wesentlichen Aspekte dieser Methode gegeben werden.

Das elektrische Feld des Lichts kann in parallele (p) und senkrechte (s) Komponenten relativ zur Reflexionsebene aufgeteilt werden. Die Auswirkung der Reflexion auf die Amplitude $|r_j|$ ($j = p, s$) und die Phase δ_j des linear polarisierten Lichts lassen sich somit mit Hilfe des Reflexionskoeffizienten r_j beschreiben:

$$\frac{E_{rj}}{E_{0j}} = r_j = |r_j| \cdot e^{i\delta_j} \quad (3.8)$$

Dabei steht E_{0j} für das einfallende und E_{rj} für das reflektierte Feld. Mit Hilfe der *Fresnel*-Gleichungen ist es möglich die Reflexionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge des Lichtes und des Brechungsindex des Substrates zu berechnen. Man kann hierfür den komplexen Brechungsindex

$$n'(\omega) = n(\omega) + i \cdot \kappa(\omega) \quad (3.9)$$

bzw. die komplexe dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega) \quad (3.10)$$

verwenden, wobei die Dielektrizitätskonstante mit dem Brechungsindex über die Beziehung $\varepsilon(\omega) = (n'(\omega))^2$ verknüpft ist.

Der „ellipsometrische Parameter“ ρ , der üblicherweise bei der Auswertung von ellipsometrischen Messungen herangezogen wird, definiert sich wie folgt:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \cdot e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.11)$$

Wie aus Gleichung 3.11 ersichtlich, enthält ρ keine instrumentellen Parameter mehr. Die ellipsometrischen Winkel werden mit Ψ und Δ bezeichnet, deren

Bedeutung sich am besten bei der Reflexion von polarisiertem Licht erklären lässt. Ψ beschreibt das Verhältnis der Reflektivität zwischen parallel und linear polarisiertem Licht, wohingegen Δ der entstehenden Phasendifferenz zwischen den beiden Komponenten entspricht. Das reflektierte Licht ist folglich elliptisch polarisiert, daraus leitet sich der Name der Messmethode ab.

Die in dieser Arbeit gemachten Messungen wurden mit einem spektroskopischen Ellipsometer ES4G der Firma *Sopra* durchgeführt. Dieses zeichnet sich durch eine breitbandige Strahlungsquelle sowie Optik aus. Das daran angeschlossene Spektrometer ermöglicht die Datenaufnahme über einen großen Wellenlängenbereich. Der Aufbau des Geräts ist in Abb. 3.12 dargestellt.

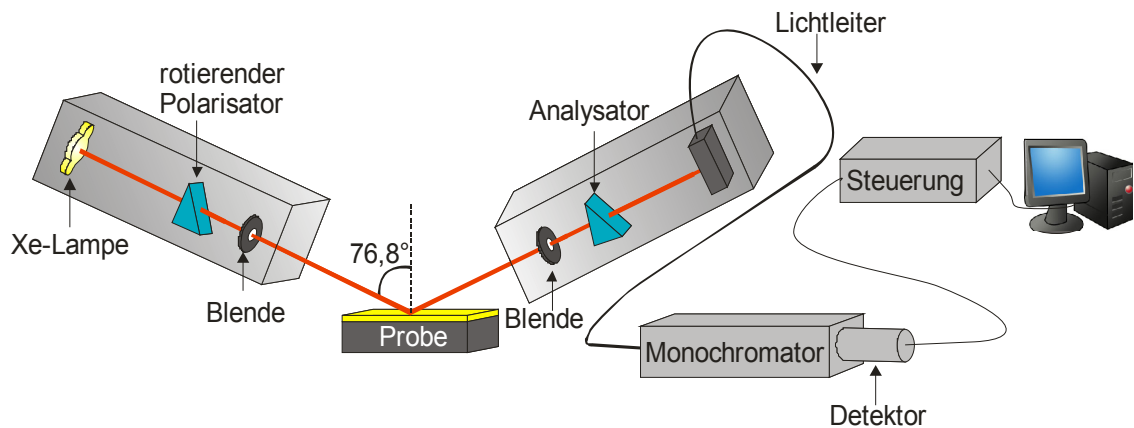


Abb. 3.12: Schematischer Aufbau des ES4G OMA-Spektrometers.

Als Lichtquelle diente eine Xe-Lampe von *Hamamatsu* (super quiet, Typ L2174-1) mit einem Emissionsbereich von 185 – 2000 nm. Das Licht wird im Polarisatorarm durch einen rotierenden, aus einem doppelbrechenden Kristall bestehenden, Polarisator linear polarisiert und durchquert anschließend eine 1 mm große Blende, bevor es auf die Probe trifft. Der auf der zu analysierenden Oberfläche reflektierte Strahl tritt über eine weitere 1 mm große Lichtblende in den Analysatorarm ein. Dort durchquert er den Analysator, einen zweiten Polarisator mit einstellbarem Winkel. Er wird anschließend in einen Lichtleiter eingekoppelt, wodurch er in das UV-VIS-Spektrometer gelangt. Er durchläuft eine Schlitzeblende, wird mit einem konkaven Spiegel gebündelt, durch ein Prisma spektral zerlegt und in einem optischen Mehrkanalanalysator (OMA) detektiert. Dieser besteht aus 1024 Photodioden und einer *Peltier*kühlung. Die

Mittlung des Signals erfolgte über 20 Rotationen für jedes Ellipsogramm in 23 s Zeitintervallen. Typischerweise wurden in jedem Ellipsogramm 425 Messpunkte über den Spektralbereich von 1,15 – 4,75 eV (NIR-UV) aufgenommen. Die Messelektronik des Geräts las sequentiell die im OMA registrierten Intensitäten und digitalisierte sie. Der Computer berechnete daraus die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ .

Der Einfallswinkel betrug für alle Messungen $76,8^\circ$ und wurde mittels einer wohl definierten atomar ebenen Si(111)-(1x1):H-Oberfläche kalibriert.

3.5. Laserinduzierte thermische Desorption (LITD)

Die laserinduzierte thermische Desorption (LITD) ist eine in der Arbeitsgruppe *Hess* seit langem angewendete und weiterentwickelte Methode. An dieser Stelle sei auf die vorangegangenen Arbeiten von *Buck*, *Braun*, *Pusel* und *Lingenfeller* hingewiesen, die einen wesentlichen Beitrag zum jetzigen Kenntnis- und Entwicklungsstand beigetragen haben [buc88], [bra92], [lin06], [pus97].

Das Prinzip dieser Methode besteht in der Einkopplung ausreichender Mengen Energie in das zu untersuchende System zur Initiierung der Desorption. Dies geschieht durch Wechselwirkung intensiver Laserstrahlung mit der Oberfläche. Im Allgemeinen wird dies als laserinduzierte Desorption (LID) bezeichnet. Es gibt eine Vielzahl weiterer Methoden, wie beispielsweise laserinduzierte resonante Desorption (LIRD), DIOS (engl.: **desorption/ionisation on silicon**) und MALDI (engl.: **matrix-assisted laser desorption/ionisation**), die auf einem ähnlichen Prinzip beruhen.

Allen Methoden gemein ist die anschließende massenspektrometrische Detektion der desorbierten Spezies. Abhängig von der eingesetzten Bestrahlungsenergie werden intakte Moleküle oder deren Fragmente nach einer bekannten Flugstrecke detektiert. Man misst also die Flugzeitverteilung der desorbierten Massen in Abhängigkeit von der Flugstrecke und der Laserfluenz.

Bei der LID spielt die Wellenlängenabhängigkeit eine große Rolle, da nicht nur Schwingungen sondern auch Elektronen angeregt werden. Der Desorptionsmechanismus kann daher neben einem photothermischen auch einen photochemischen Charakter haben. Das direkte Brechen einer chemischen Bindung erklärt die photochemische Desorption. In diesem Spezialfall muss die Photonenenergie mindestens die Bindungsenergie aufbringen. Normalerweise ist dies erst im UV-Bereich möglich. Die Bindungselektronen werden durch die Photonenabsorption in einen antibindenden Zustand angehoben, welcher dann zum Bindungsbruch und folglich zur Desorption führt. Charakteristisch für diesen photochemischen Prozess ist, dass die emittierten Teilchen ohne bedeutende Aufheizung desorbieren [yin03], [zhu94].

Überwiegt wie in den meisten Fällen der thermische Effekt, spricht man von LITD. Die zur Desorption benötigte Energie wird hierbei direkt im Substrat deponiert. Die Aufheizung erfolgt durch Absorption der Laserstrahlung im Substrat. Dadurch werden die auf der Substratoberfläche physis- bzw. chemisorbierten Moleküle in die Gasphase gebracht. Ein Großteil der Substrate zeigt keine besonders ausgeprägte Abhängigkeit der Absorption von der Laserwellenlänge. Im Vergleich zur LID ist die LITD nicht sehr sensitiv gegenüber Änderungen in der Photonenenergie. Um eine möglichst oberflächennahe Deponierung der zur Desorption benötigten Energie zu gewährleisten, ist eine auf eine hohe Absorption des Substrates abgestimmte Wellenlänge vorteilhaft.

Bei der **thermisch programmierten Desorption (TPD)**, einer Desorptionsart mit rein thermischem Charakter, stehen die zu analysierenden Moleküle im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Oberfläche. Dies ergibt sich aus der relativ langsamen Aufheizrate von 1 - 100 K/s, in der sich ein solches Gleichgewicht einstellt. Um thermisch labile Moleküle intakt zu desorbieren erweist sich dies als Nachteil. Bei der LITD hingegen geht man davon aus, dass bei den enorm schnellen Aufheizraten von bis zu 10^{12} K/s die Einstellung des thermischen Gleichgewichts nicht folgen kann. Dadurch eröffnen sich neue Reaktionskanäle in Form von kinetisch kontrollierter Desorption, welche es

ermöglicht thermisch labile oder nichtflüchtige Moleküle intakt zu desorbieren. Bei der Desorption von Submonolagen finden aufgrund der zu geringen Oberflächendichte keine Stöße nach der Desorption statt. Bedingt durch die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Desorption spielen im Wesentlichen Reaktionen im Temperaturmaximum eine Rolle. Die desorbierenden Moleküle spiegeln nach *Maxwell* somit die maximale Oberflächentemperatur wieder. Aufgrund der Wärmediffusion im Festkörper kühlt die Oberfläche, nach einem einige Nanosekunden langen Laserpuls, sehr schnell wieder ab.

Mit Hilfe der Flugzeitmassenspektrometrie lassen sich die Effekte der LID sehr gut untersuchen und analysieren. Zum einen lassen sich thermische von photochemischen Desorptionsprozessen unterscheiden [pus97]. Zum anderen ermöglicht die Bestimmung der Oberflächentemperatur Aussagen über den Desorptionsmechanismus und die damit verknüpften Prozesse. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass neben der in dieser Arbeit verwendeten Anordnung noch andere experimentelle Varianten von Bedeutung sind. Bei der konventionellen Flugzeitmassenspektrometrie, der ToF (engl.: **time-of-flight mass spectrometry**), wird das gesamte Massenspektrum der desorbierten Spezies gemessen. Das Grundprinzip beruht in diesem Fall darauf, dass alle desorbierten Teilchen auf die gleiche kinetische Energie gebracht und danach aufgrund ihrer massenabhängigen Flugzeit entlang einer definierten und langen Strecke aufgetrennt werden. Die Information über ihre ursprüngliche Desorptionsenergie geht bei diesen monoenergetischen Anfangsbedingungen völlig verloren. Für solche Messungen verwendet man typischerweise sogenannte Reflectron-Massenspektrometer.

In dieser Arbeit wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt, wodurch die energetischen / kinetischen Anfangsbedingungen erhalten blieben. Man kann diese Variante auch als eine Art Tandem-Massenspektrometrie ansehen, bei dem zwei Massenauftrennungssysteme hintereinandergeschaltet sind. Zuerst erfolgt die stoßfreie Trennung der Teilchen nach ihrer Masse über eine bestimmte Strecke. Danach werden die Teilchen ionisiert und im Quadrupolfeld des Massenspektrometers weiter aufgetrennt. Durch die Flugzeitinformation, die darauf beruht, dass schwere Moleküle im Mittel eine geringere

Geschwindigkeit besitzen als leichte, kann man diskriminieren ob die Fragmentierung des Moleküls bereits bei der Desorption auf der Oberfläche oder erst im Ionisierungsvolumen des Massenspektrometers stattgefunden hat.

Erst nach der Massentrennung im Quadrupol fand der zeitaufgelöste Massennachweis statt. Pro Laserimpuls ist es nur möglich, eine bestimmte Masse zu messen. Der schematische Aufbau der LITD ist in Abbildung 3.13 skizziert.

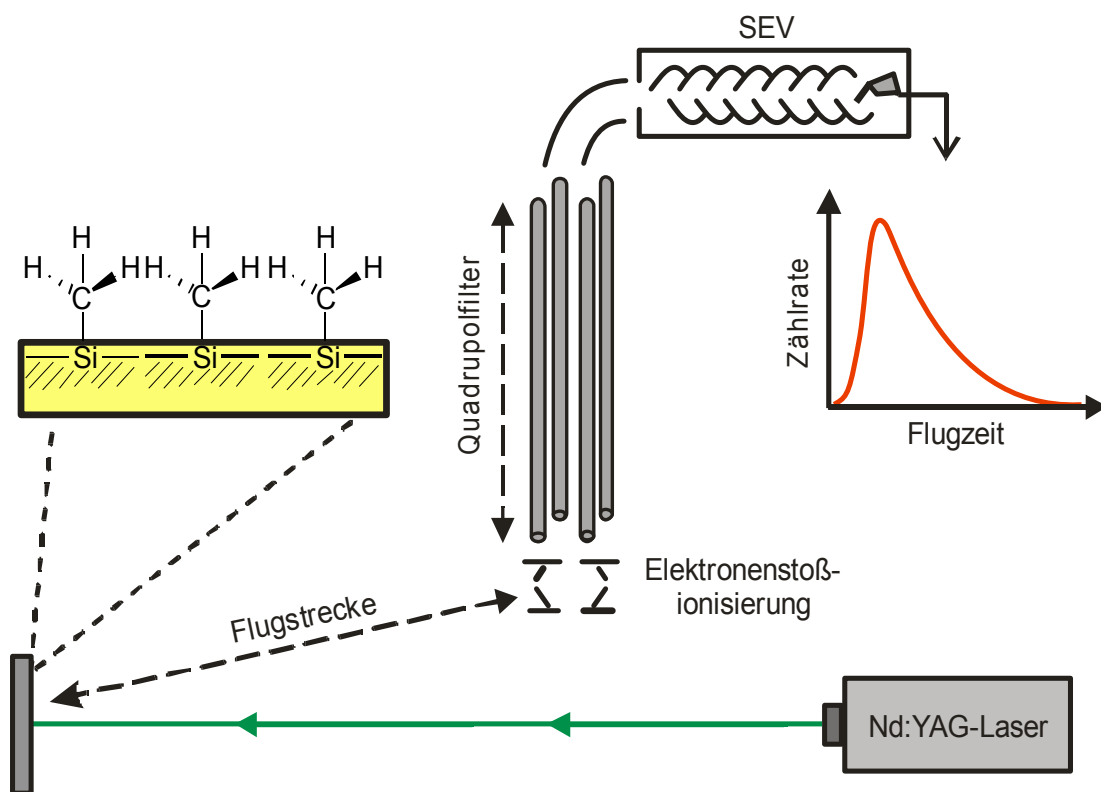


Abb. 3.13: Schematischer Aufbau der LITD.

Als Laserquelle diente ein frequenzverdoppelter blitzlampengepumpter Nd:YAG-Laser von *BMI* mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsbreite von 7 ns. Der Strahl wurde durch einen Homogenisator vereinheitlicht über Spiegel gelenkt und mittels einer Linse senkrecht auf die Oberfläche fokussiert. Die erste Auftrennung erfolgte über eine Flugstrecke von einigen zehn Zentimetern. Je nach Experiment variierte diese zwischen 40 und 60 cm. Ein Bruchteil der desorbierten Teilchen drang in das senkrecht zur Probe angebrachte Quadrupol-Massenspektrometer ein. Dort durchflogen sie den Quadrupolfilter, wobei nur die eingestellte Masse auf den Detektor gelenkt

wurde. Ein **Sekundärelektronen-Vervielfacher** (SEV) verstärkte zusätzlich das Signal, welches mittels eines **Vielkanalzählers** (VKZ) aufgenommen wurde. Eine Photodiode im Strahlengang detektierte den Startpunkt des Experiments.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich hierbei um Tandem-Massenspektrometrie handelte, wobei die erste Massentrennung durch die Flugzeit erfolgte und die zweite im Quadrupolfeld durch die Auswahl einer charakteristischen Masse. Als Ergebnis erhielt man eine Flugzeitverteilung, die dem kinetischen Energiespektrum der jeweils untersuchten Spezies entsprach. Aus dem Desorptionsspektrum konnte man folgende Informationen ableiten: Die Form und die Lage des Maximums der Flugzeitverteilung gaben Auskunft über den Desorptionsprozess. Die insgesamt nachgewiesene Teilchenmenge erhielt man aus der Integration des Signals.

4. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel sollen die beiden Apparaturen, ihre Funktionsweisen und die experimentellen Abläufe genauer vorgestellt werden, mit denen ein Großteil der in dieser Arbeit gezeigten Messungen durchgeführt wurden. Es handelt sich um zwei verschiedene **Ultrahochvakuum-(UHV-)**Apparaturen. Die SE-Messungen wurden an einem von *Patzner* gebauten und von *Prunici* verbesserten Versuchsaufbau durchgeführt. Die LITD-Experimente wurden an einer von *Lingenfeller* entworfenen Apparatur durchgeführt. Die SE wurde zum Messen der Schichtdicken der organischen Dimethylsiloxanketten benutzt. Bei der LITD wurden Flugzeit-Massenspektren der anorganischen Funktionalisierungen und der methylierten Oberfläche gemessen.

4.1. SE-Experimente

In diesem Unterkapitel wird der Aufbau der SE-Apparatur sowie die Durchführung und Auswertung der Messungen genauer beschrieben.

4.1.1. Aufbau der SE-Apparatur

Die UHV-Kammer, in der die Oxidationsexperimente zur Schichtdickenbestimmung durchgeführt wurden, bestand aus einer Haupt- und einer Vorvakuumkammer. Dies hatte den Vorteil, dass zum Probenwechsel nur die Vorkammer belüftet werden musste und die Hauptkammer weiterhin evakuiert blieb. So wurde eine Verschmutzung der Hauptkammer verhindert und eine gute Vakuumqualität gesichert. Die Belüftung der Vorkammer erfolgte mit reinem trockenem Stickstoff. Beim Einschleusen der Probe fand eine Drehschieberpumpe Verwendung um ein Vorvakuum von 10^{-2} mbar in der Vorkammer zu erzeugen. Eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte zwischengeschaltete Kühlfalle verhinderte eine Verunreinigung der Probe und der Vakuumkammer mit Pumpenöl bzw. Kohlenwasserstoffen. Eine Turbopumpe (TPU 240, *Balzars*) wurde benutzt um den Druckbereich von 10^{-2} mbar auf 10^{-8} mbar abzusenken. Ein kapazitives Manometer (Baratron, *MKS*) maß den Druck im Druckbereich von $10 - 10^{-2}$ mbar und eine

Kaltkathodenmessröhre (IKR020, *Balzers*) den Bereich unterhalb von 10^{-3} mbar. Sobald ein Druck von 10^{-7} mbar erreicht war, konnte die Probe mittels einer magnetisch geführten Transferstange in die Hauptkammer überführt werden. Eine Turbopumpe (Turbovac 361, *Leybold*) mit einer Saugrate von 800 l/s hielt die Hauptkammer in einem Druckbereich von ca. 10^{-8} mbar. Als Vorpumpe diente eine mit speziellem fluoriertem Pumpenöl (Fomblin[®], *Leybold*) ausgestattete Drehschieberpumpe, was das Absaugen von korrosiven Gasen wie Sauerstoff und Ozon, die für die Oxidationsexperimente benötigt wurden, erlaubte. Eine Kombimessröhre (Combivac, *Leybold*) ermöglichte die Druckmessung in der Hauptkammer in einen Bereich von 1000 bis 10^{-10} mbar. Ein thermischer Sensor und ein Heißkathodensensor waren darin installiert, die über ein gemeinsames Steuergerät ausgelesen wurden. Da sowohl Kalt- als auch Heißkathodensensoren aufgrund ihrer Funktionsweise Si:H-Oberflächen degradieren [lam02], wurden sie beim Einschleusen und Messen der Probe ausgeschaltet. Ein kapazitives Manometer bestimmte den Druck während des Experiments. An der Hauptkammer befand sich außerdem ein Baratron-Druckmessgerät mit einem Messbereich zwischen 0,001 und 1 mbar.

Die Hauptkammer war mit speziellen Fenstern ausgestattet, die das Ein- und Auskoppeln von Lichtstrahlen ermöglichten. Um den Laserstrahl einzukoppeln wurde ein MgF_2 -Fenster verwendet. Bei der Laserwellenlänge von 157 nm betrug seine Transmission ca. 80 % [kno97]. Zwei KBr-Fenster dienten als Ein- und Auslass des IR-Strahls, sie waren bis 400 cm^{-1} transparent. Um die SE-Messungen nicht zu stören, waren zwei absolut isotropische Fenster aus synthetischem Glas (Supralsil I, Herasil) eingebaut, die die Polarisation des Messstrahls nicht veränderten.

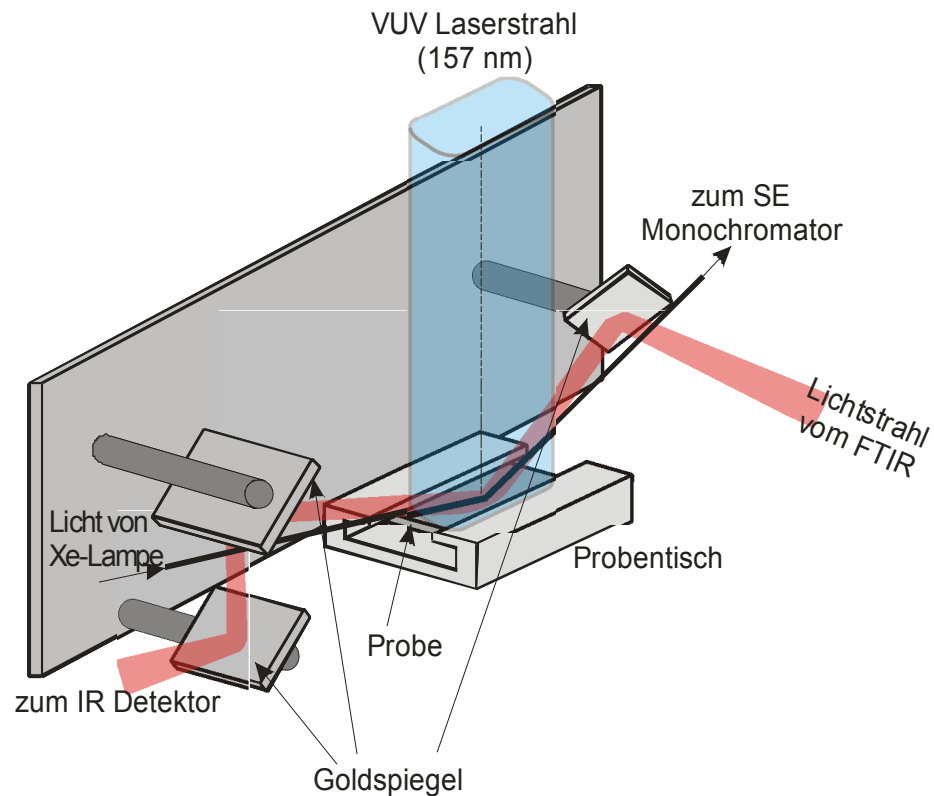


Abb. 4.1: Anordnung der IR-, SE- und Laserstrahlen während des Oxidationsexperiments. Die Einfallswinkel auf der Probe sind $76,8^\circ$, 70° und 0° zur Oberflächennormalen [pru07].

Der IR-Strahl des FTIR-Spektrometers wurde direkt in die UHV-Kammer über ein in einer Box befindliches Spiegelpaar eingekoppelt. Darin befand sich ein 90° -Parabolspiegel mit einer Fokusslänge von 400 mm, um das Licht auf die Probe zu fokussieren. Die Spiegelbox war über ein Wellbalgrohr und einen Plastikring fixiert. Dies gewährleistete eine elektrostatische und mechanische Isolierung der UHV-Kammer vom FTIR-Spektrometer. Weitere Planspiegel (300 nm Gold auf Siliziumwafer) dienten dazu, das IR-Licht innerhalb der Hauptkammer unter einem Winkel von etwa 70° auf die Probe zu lenken. Da die Einfallswinkel der IR- und SE-Strahlen nahe beieinander lagen, wurden sie anschließend durch zwei Spiegel getrennt. Der von der Probe reflektierte IR-Strahl wurde mit Hilfe von Goldplanspiegeln und im letzten Schritt durch einen 90° -Parabolspiegel mit einer Fokusslänge von 33 mm auf den IR-Detektor gelenkt und fokussiert. Eine Drehschieberpumpe evakuierte den Teil des Strahlengangs zwischen dem Ausgang aus der UHV-Kammer und dem Detektor. Dadurch war der komplette IR-Strahlengang im Vakuum und somit frei von störenden Wasser- und Kohlendioxidbanden aus der Luft.

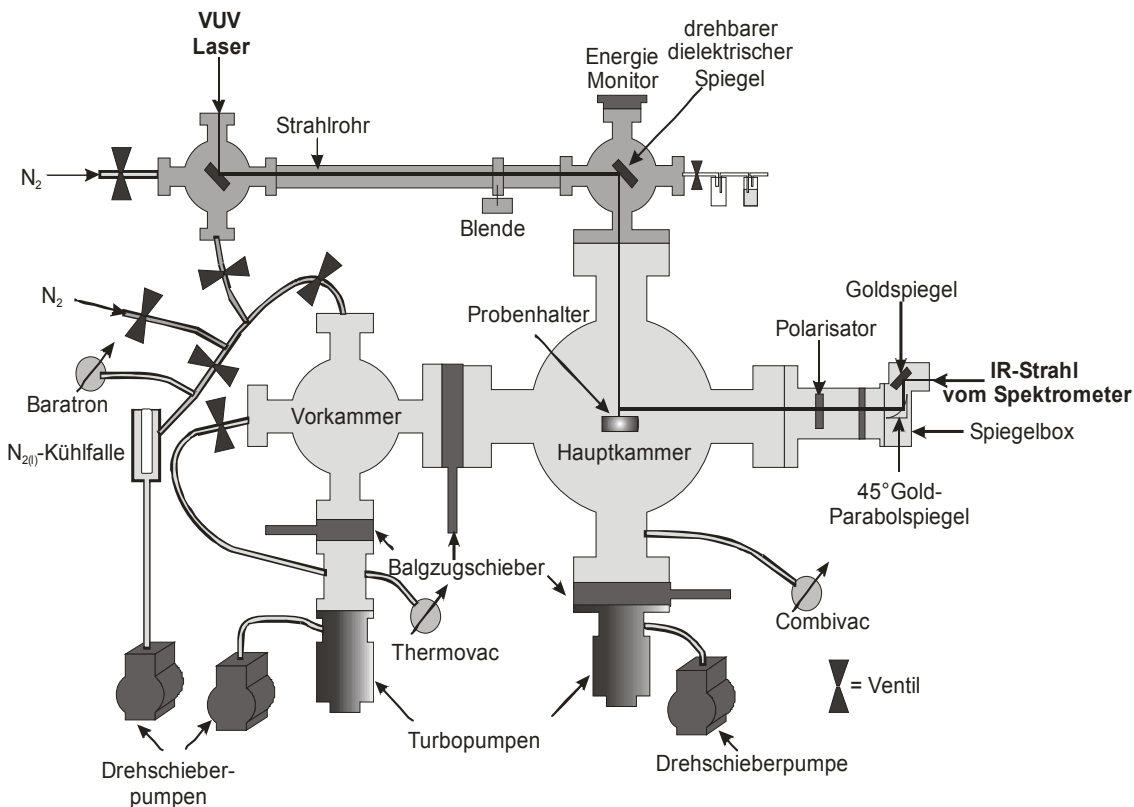


Abb. 4.2: Schematische Zeichnung der Apparatur, mit der die SE-Spektren aufgenommen wurden.

4.1.2. Der F2*-Laser

Ein Fluorlaser (LPF205, *Lambda Physik*) mit einer Wellenlänge von 157 nm (7,9 eV) und einer Pulslänge von 17 ns wurde zur Induzierung der photochemischen Oberflächenoxidation eingesetzt. Das Pumpen des Lasers erfolgte durch Gasentladungen, was einen Betrieb im gepulsten Modus ergab.

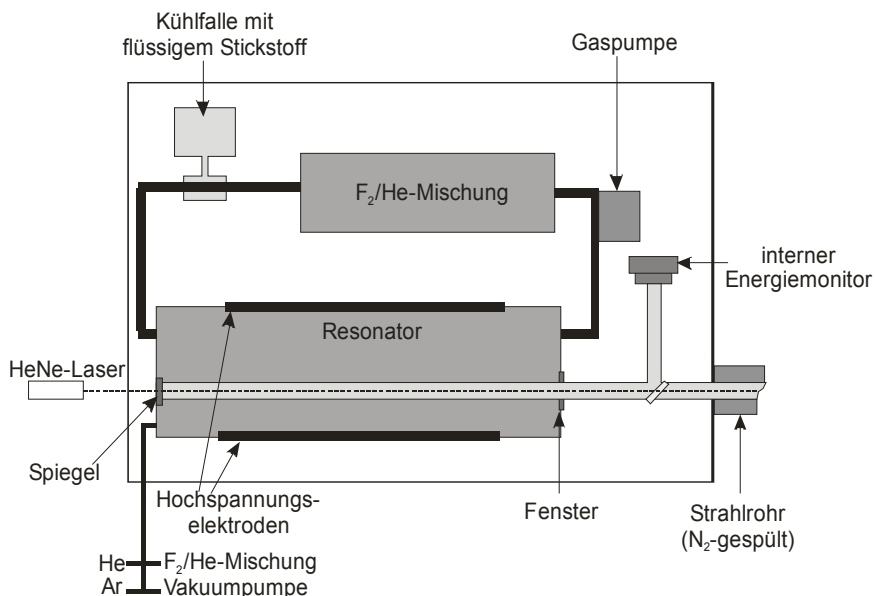


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Fluorlasers.

Der Resonator, der eine Länge von ca. 1 m hatte, war mit einer Fluor-/Heliumgas Mischung befüllt. Das Mischungsverhältnis betrug 240 mbar einer F_2/He -Mischung (5 % F_2 in He) zu 7760 mbar reinem Helium. Die Anregung des laseraktiven Mediums erfolgte durch eine Hochspannungsentladung (ca. 26 kV) mit den sich im Resonator befindlichen Elektroden. Um eine homogene Anregung des Lasergases zu gewährleisten, wälzte eine Pumpe das Gas während des Betriebes ständig in einem Kreislauf um. Eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff war in diesen Kreislauf eingebaut, um die Verunreinigung des aktiven Gases so gering wie möglich zu halten. Um die Laserenergie während des Betriebs zu bestimmen, wurde ein kleiner Teil der Strahlung auf einen internen Energiemonitor ausgekoppelt. Der Strahlengang des Lasers musste bis zur Hauptkammer hin vor Luft, insbesondere Wasserdampf und Sauerstoff, geschützt werden, da diese stark VUV-Strahlung absorbiert. Ein evakuierbares Edelstahlrohr verband die UHV-Apparatur mit dem Laserstrahlausgang. Erhebliche Nachteile entstanden bei der dauerhaften Evakuierung des Strahlrohres, da dabei optische Komponenten, wie Spiegel bzw. Fenster, erheblich in ihrer Qualität beeinflusst wurden. So hatten beispielsweise von der Pumpe hervorgerufene Verunreinigungen oder auch durch Sauerstoffspuren erzeugte Radikale negative Auswirkungen [lam02], [pat04]. Als vorteilhaft erwies sich das permanente Spülen des Rohres mit Stickstoff. Die Laserenergie konnte am Ende des Rohres, also vor dem Eintritt des Strahls in die UHV-Kammer, gemessen werden. So wurde für das Strahlrohr eine Transmission von etwa 40 - 50 % abgeschätzt. Die für den Laserstrahlengang verwendeten Optiken waren dielektrische MgF_2 -Spiegel und -Fenster. Der Laser konnte mit einer Repetitionsrate von 0 – 50 Hz betrieben werden. Die bestrahlte Fläche der Probe betrug etwa 20 x 40 mm². Die Lasersteuerung erfolgte über einen Computer, an dem die wichtigsten Einstellungen und Parameter angezeigt und eingestellt wurden. Die Datenübertragung zwischen Laser und Computer geschah mittels optischer Kabel.

4.1.3. *In-situ* Ellipsometrie

Die optischen Eigenschaften sowohl der organische Schichten als auch der mit einem Oxidfilm bedeckten Siliziumprobe können sich von den Eigenschaften

der jeweiligen reinen Materialien aus der Datenbank unterscheiden. Dieser Unterschied spielt bei der Untersuchung von Schichtdicken im Nanometerbereich, wie sie in der vorliegenden Arbeit studiert wurden, eine bedeutende Rolle.

Die optischen Parameter eines reinen Substrates können aus den ellipsometrischen Winkeln bei gegebenem Einfallswinkel ϕ mittels folgender Formel bestimmt werden [tom05].

$$\varepsilon = \sin^2(\phi) \left\{ 1 + \left[\frac{1-\rho}{1+\rho} \right]^2 \cdot \tan^2(\phi) \right\} \quad (4.1)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden die optischen Konstanten des Siliziumsubstrates aus den Ellipsogrammen ermittelt, die direkt nach der vollständigen Oxidation der organischen Schicht gemessen wurden. Die dadurch erhaltenen optischen Konstanten waren im eigentlichen Sinne effektive optische Konstanten des Substrates ($n'(\lambda)$) bzw. pseudo-optische Konstanten oder Pseudo-Extinktionskoeffizienten, da sie eine Überlagerung der optischen Konstanten von kristallinem Silizium und einer dünnen Siliziumdioxidschicht beschrieben. Da die optischen Eigenschaften vom ellipsometrischen Parameter ρ und dem Einfallswinkel ϕ abhängen, konnte eine Ungenauigkeit im Einfallswinkel teilweise durch das Fitten (Anpassen) der optischen Eigenschaften „ausgeglichen“ werden. Wurde die Probe während des *in-situ*-Experimentes, wie es in diesem Aufbau der Fall war, nicht bewegt, dann blieb der Einfallswinkel während des Oxidationsexperimentes konstant. Dies verringerte seinen Einfluss auf den Messfehler erheblich. Der Einfluss des Einfallswinkels auf den Messfehler sei an einem kurzem Beispiel erklärt: Bei einem organischen Film mit einer Dicke von 2,6 nm bewirkte eine Änderung des Einfallswinkels um 0,2° beim Fitten (Anpassen) eine Änderung der errechneten Schichtdicke um 0,06 nm [pru07]. Zusätzlich galt es zu beachten, dass in den optischen Konstanten des Substrates Empfindlichkeitsinformation für jedes Pixel des Ellipsometerdetektors enthalten waren. Diese Empfindlichkeit konnte für jedes Pixel des Photodetektorgitters unterschiedlich sein.

Dank der relativ kurzen Dauer des Oxidationsexperimentes war es möglich, konstante Bedingungen zwischen dem Messen der Probe und der Referenz zu

gewährleisten. Dies verringerte die Messfehler durch mögliche Änderungen der Lichtintensität (Schwankungen der Lampe), der Umgebungstemperatur, der Detektorempfindlichkeit und Änderungen im Strahlengang. Diese Schwankungen sind für die FTIR-Messungen noch kritischer als für die Ellipsometrie.

Die diffusionskontrollierte Oxidation von Silizium lief im Monolagenbereich schnell ab, verlangsamte sich jedoch ab einer Schichtdicke von wenigen Nanometern [osi06], [pat05]. Bei einer dünnen Siliziumoxidschicht konnte daher die entsprechende Schicht während des Oxidationsexperimentes weiter anwachsen, die Probe verändern und somit die Messergebnisse beeinträchtigen. Um eine Zunahme der Siliziumoxidschicht während der Oxidation der organischen Submonolage auszuschließen, wurde die Oxidschichtdicke des Siliziumwafers zuvor durch Laserbestrahlung etwas erhöht. Die dabei verwendete VUV-Laserleistung war die gleiche wie bei der Schichtdickenmessung der organischen Filme. *Prunici* demonstrierte die Stabilität des Ellipsometers anhand der Siliziumoxidschichtdicke, indem er als Modellierungsparameter die effektive Schichtdicke verwendete [pru08].

Die optischen Konstanten für die organischen Schichten wurden mit einem *Cauchy*-Dispersionsmodell angepasst, das für das Modellieren ultradünner dielektrischer Filme am geeignetsten war. Nach diesem Modell hängen Brechungsindex und Wellenlänge wie folgt zusammen:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \quad (4.2)$$

Für ähnliche organische Schichten wurde in früheren Publikationen ein Wert von $n_0 = 1,45$ für den Brechungsindex vorgeschlagen [bar01], [son06]. Bei ultradünnen Filmen, d.h. mit einer Schichtdicke erheblich kleiner als die Wellenlänge, stehen Schichtdicke und Brechungsindex miteinander in Beziehung, daher war es schwierig beide getrennt zu fitten [kat02]. Aus diesem Grund wurde für n_0 ein Wert von 1,45 festgelegt und nur die effektive Schichtdicke variiert. Die Variable B wurde auf Null und A auf $0,01 \mu\text{m}^{-1}$ gesetzt. Dies verringerte die mittlere quadratische Abweichung (engl. **mean squared error**, MSE) beim Anpassen bzw. Fitten der optischen Parameter. Bei TMS

fürte eine Erhöhung von n_0 auf 1,5 zu einer relativen Schichtdickenänderung von 0,01 nm. Für den Extinktionskoeffizienten k wurde für den gesamten Spektralbereich ein Wert von Null angenommen.

4.1.4. Auswertung der gemessenen Daten

Die Auswertung der mittels Ellipsometer gemessenen und exportierten Daten erfolgte mit dem von *Prunici* entwickelten *ElliMaster*-Programm [pru07]. Die Daten wurden mit einem Ein-Lagenmodell ausgewertet. Das Modell berücksichtigt die optischen Koeffizienten der organischen Schicht (Siloxankette) und die effektiven optischen Eigenschaften des Substrates. Die Gesamtzahl der Ellipsogramme eines (bestimmten) Experiments wurde automatisch mit vergleichbarer Genauigkeit nach der *Nelder-Mead*-, *quasi-Newton*- oder *Levenberg-Marquart*-Methode angepasst.

4.1.5. Experimenteller Ablauf

4.1.5.1. Einschleusen der Proben ins Vakuum

Der Probentransfer ins UHV der Hauptkammer stellte einen kritischen Punkt dar. Es gab keine systematische Untersuchung zur Degradierung der Proben während des Einschleusens. Um daher sicher zu sein, dass alle Proben im gleichen Zustand waren, wurden sie stets nach dem gleichen Prozedere ins Vakuum überführt:

- Die Reinigung der frisch silylierten Probe erfolgte im letzten Schritt mit Aceton im Ultraschallbad. Der Lösungsmittelüberstand wurde soweit entfernt, bis man den oberen Teil des Wafers mit der Pinzette erreichen konnte, ohne in das Lösungsmittel einzutauchen. Die Probe war zu diesem Zeitpunkt noch, bis auf die zu greifende Ecke, mit einem Acetonfilm bedeckt. Anschließend nahm man sie aus dem Lösungsmittel, so dass der Acetonfilm zur Kante hin auslief.
- Der Zeitraum vom Herausholen der Probe bis zum Abpumpen der Vorkammer betrug weniger als eine Minute um Kontaminationen aus der Laborluft zu vermeiden.

- Die Vorkammer wurde mittels einer Drehschieberpumpe rasch bis auf 0,4 mbar abgepumpt. Das Zwischenschalten einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfalle verhinderte eine Diffusion von Öldämpfen in die Vorkammer und auf die Probe.
- Bei Erreichen des gewünschten Druckes erfolgte die weitere Evakuierung der Vorkammer mit einer Turbopumpe, die über ein Nadelventil angeschlossen war. Um eine Degradation der Probe durch den turbulenten Gasstrom zu vermeiden, stellte man eine Pumprate von höchstens 0,02 mbar/min ein.
- Bei einem Vorkammerdruck von 0,01 mbar konnte der Balgzugschieber zur Turbopumpe vollständig geöffnet und anschließend solange gepumpt werden bis die Vorkammer im gleichen Druckbereich (10^{-8} mbar) wie die Hauptkammer lag.
- Während des gesamten Zeitraums durften nur kapazitive Manometer zur Druckmessung eingeschaltet werden, da die anderen Messröhren zu einer Degradation der Probe führten [lam02]. Um den Druck der Hauptkammer zu erreichen, wurde die Vorkammer mindestens 45 min lang bei geöffnetem Balgzugschieber über die Turbopumpe abgepumpt.

4.1.5.2. Durchführung der Oxidationsexperimente

Um eine Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, liefen die Oxidationsexperimente zur Schichtdickenbestimmung der Siloxanketten nach einem fest etablierten zeitlichen Protokoll ab.

- Die Überführung der Probe in die Hauptkammer geschah erst nach dem Aufwärmen der Xe-Lampe des Ellipsometers und dessen Elektronik. Der Probenhalter wurde auf dem Probentisch so platziert, dass man sowohl ein gutes IR- als auch ein ausreichendes ellipsometrisches Signal bekam.
- Es wurde zunächst ein IR-Spektrum der organisch präparierten Oberflächen aufgenommen und anschließend 20 Ellipsogramme. Das IR-Spektrum diente zur Überprüfung der Präparation, die Ellipsogramme zur Stabilitätsüberprüfung des Ellipsometers. Die Spektren fanden ebenfalls als Referenz für weitere Messungen Nutzen.

- Um anschließend Sauerstoff in die Hauptkammer einzudosieren, wurde die Turbopumpe der Hauptkammer über einen Balgzugschieber abgetrennt und Sauerstoff strömte bis zum Erreichen eines Druckes von $7,4 \cdot 10^{-2}$ mbar ein.
- Danach folgte die Aufnahme von 60 Ellipsogrammen im Abstand von 23 s, jeweils über 20 Rotationen gemittelt. Nach zehn Ellipsogrammen wurde die Laserbestrahlung der Oberfläche gestartet und nach 50 Ellipsogrammen wieder gestoppt. Die letzten zehn Ellipsogramme dienten erneut der Stabilitätsüberprüfung. Direkt vor und nach der Bestrahlung bestimmte man die Pulsenergie des Lasers. Der Laser wurde auf eine Repetitionsrate von 2 Hz und eine Energie von ca. 7 mJ begrenzt.
- Das Referenz IR-Spektrum wurde nach Absaugen des Oxidationsgases und der Oxidationsprodukte gemessen, sobald ein Kammerdruck von 10^{-7} mbar erreicht war.

4.2. LITD-Experimente

In diesem Unterabschnitt soll auf die LITD-Apparatur eingegangen werden, um ihren Aufbau, die Durchführung und Auswertung von Messungen genauer zu erklären.

Zweck des Experimentes war es, funktionalisierte (wasserstoffterminierte, halogenierte und methylierte) Oberflächen mit einem homogenisierten und fokussierten Laserstrahl transient zu erhitzen und somit darauf adsorbierte Moleküle zu desorbieren. Die desorbierten Teilchen wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer detektiert. Durch gezielte Verschiebung und Rotation der Probe konnten ca. 25 verschiedene Messpunkte vermessen werden.

4.2.1. Aufbau der LITD-Apparatur

Das Herzstück der LITD-Apparatur bildete die UHV-Anlage. Sie bestand aus einer Vorkammer (Doppelkreuz) und einer Hauptkammer (Kugelrezipient) mit mehreren radial angebrachten Flanschen, worüber die Manipulier-, Steuer- und

Messgeräte angeschlossen waren. Mittels eines Balgzugschiebers konnten beide Kammern voneinander getrennt werden. Die UHV-Bedingungen in der Hauptkammer wurden mittels einer Titan-Ionengetterpumpe erzeugt, welche bei Bedarf mit einem Balgzugschieber abgetrennt werden konnte. Der Kammerdruck von 5×10^{-9} – 1×10^{-8} mbar war mittels eines Kaltkathoden-Manometers (IKR 020, *Balzers*) und einer Kombimesströhre (Combivac, *Leybold*) bestimmbar. Diese bestand aus einem thermischen Sensor und einem Heißkathodensensor, welche über ein gemeinsames Steuergerät ausgelesen wurden. Wie bereits in Kapitel 4.1.1. erläutert, führte der Betrieb solcher Sensoren zu einer Degradierung der wasserstoffterminierten und vermutlich auch aller anderen terminierten Oberflächen [Iam02]. Daher wurden sie beim Einschleusen und Messen der Probe immer ausgeschaltet. Abbildung 4.4 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur.

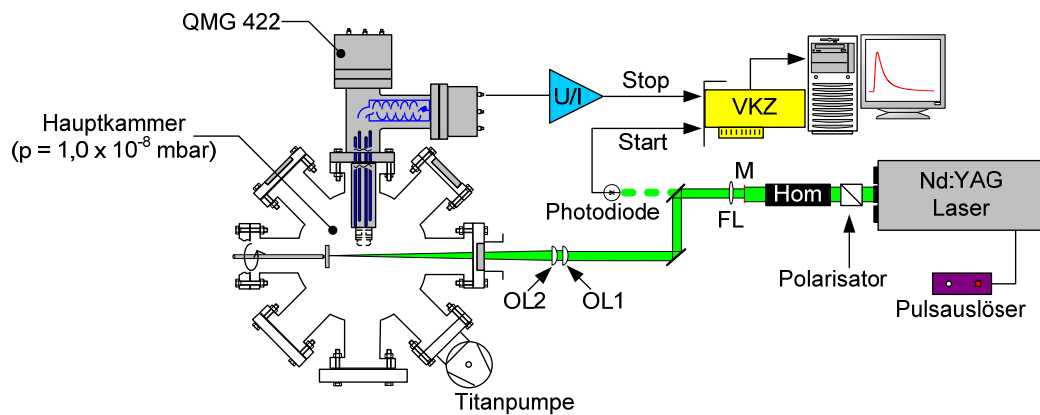


Abb. 4.4: Schematischer Aufbau der LITD-Apparatur. Die Bedeutung der Abkürzungen sind: VKZ (Vielkanalzähler), OL (Objektivlinse), FL (Feldlinse), M (Maske), Hom (Homogenisator).

Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMG 422, *Pfeiffer Vacuum*) wurde zur Detektion der thermisch desorbierten Teilchen verwendet. Es bestand aus einem Quadrupol-Massenanalysator (QMA 400), einer Cross-Beam-Ionenquelle mit Wolframfilament, einem Elektrometer-Vorverstärker (EP 422), einem Hochfrequenzgenerator (QMH 400-5) und einem off-axis Sekundärelektronen-vervielfacher (SEV 217).

Wie bereits in Kapitel 4.1.1. für die SE-Apparatur erläutert, galten für die LITD-Apparatur die gleichen „Regeln“ in der Handhabung der UHV-Kammer. Um Verunreinigungen der Hauptkammer zu vermeiden, hat man auch hier die Probe über die Vorkammer eingeschleust. Sie wurde separat über eine

Turbopumpe (TPU 240, *Balzers*), die über einen Balgzugschieber angeflanscht war, und eine Drehschieberpumpe (Pascal 2015 SD, *Alcatel*) evakuiert. Die Belüftung erfolgte mit trockenem Stickstoff der Reinheit 5.0.

Der Laserstrahl wurde über ein vitongedichtetes MgF_2 -Fenster in die Hauptkammer eingekoppelt und senkrecht auf die Probe fokussiert. Der Strahl traf ca. 20 mm über dem Probenmittelpunkt auf, was durch Rotieren der Probe ein Messen an mehreren Desorptionsstellen bei konstantem Desorptionswinkel ermöglichte. Zur Überführung der Probe aus der Vor- in die Hauptkammer war ein Präzisions-UHV-Manipulator (Transferstange) an die Vorkammer geflanscht. Die Variation des Desorptionswinkels erfolgte entweder durch die Verlängerung der Flugstrecke, also dem Abstand der Probe von der Ionisierungsquelle, oder durch die Höhenvariation des Massenanalysators, d.h. durch Einfügen oder Herausnehmen eines Zwischenflansches zwischen QMA und Hauptkammer.

Der Heiztisch für mögliche TPD-Experimente war in der Mitte der Hauptkammer montiert. Als Heizquelle diente ein speziell gewickelter Wolframdraht (*Meca2000*), der unter Weißglut entlang eines Hochspannungspotenzials Elektronen emittierte. Die durch das Hochspannungsfeld beschleunigten Elektronen trafen auf die Probe und erhitzen sie. Der Probenstisch war über Macor[®]-Platten spannungs isoliert angebracht und gegenüber Elektronen und Wärmestrahlung mit einem Tantalblech („Shielding“) isoliert. Über ein Thermoelement, das im thermischen Kontakt mit dem Kupferrahmen des Probenhalters stand, wurde die Temperatur bestimmt. Die Temperaturregelung fand über einen PID-Controller statt. Das Filament stand unter Hochspannung und die Probe war geerdet. Im Prinzip war es möglich, einen Siliziumwafer zum Glühen zu bringen, allerdings fand durch die Abschirmung eine Fokussierung der Elektronen auf den Probenmittelpunkt statt. Der Vorteil dieser Methode bestand darin, dass der Wafer direkt geheizt werden konnte und man nicht auf die erheblich aufwendigere Doppelwafermethode angewiesen war [sch04b].

Der für die LITD-Experimente eingesetzte Probenhalter bestand aus einer 3 mm dicken Stahlplatte, an deren Rückseite ein Teil der „*Bajonette*-Kupplung“

angebracht war. Die Probe, der zurechtgeschnittene Siliziumwafer, wurde in eine auf der Vorderseite befindliche Nut eingelegt und über die Ecken mit Spannpratzen gehalten. Der Probenhalter wurde mittels einer Kombination von Dreh- und Schubbewegungen über einen *Bajonette*-Verschluss an die Transferstange fixiert.

4.2.2. Der Nd:YAG-Laser

Der Nd:YAG-Laser zählt zur Klasse der Festkörperlaser und wurde 1964 von *Geusic* und seinen Mitarbeitern in den *Bell* Laboratorien entwickelt [geu64]. Als Lasermedium dient Nd_2O_3 (~ 1 %) in Granat, d.h. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_3$ (Yttrium-Aluminium-Granat) oder in Glas mit einem Anteil von bis zu sechs Prozent. Beim Lasern in dem in Abb. 4.5 dargestellten Vierniveausystem, findet der Übergang zwischen den elektronischen Niveaus der Nd^{3+} -Ionen statt.

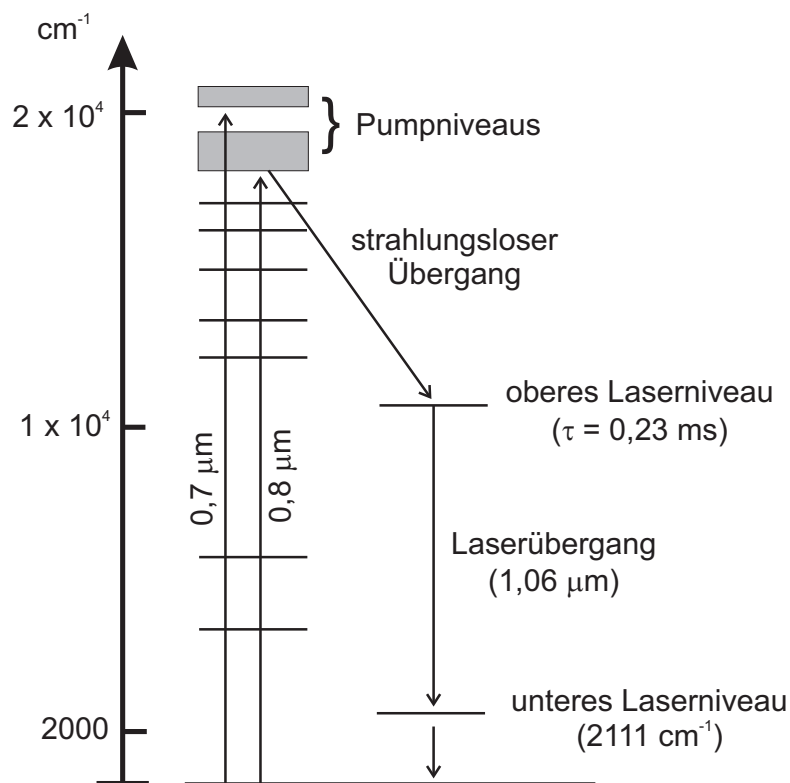


Abb. 4.5: Vierniveausystem des Nd:YAG-Lasers.

Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Nd:YAG-Laser von *BMI* wurde der Inversionszustand durch Pumpen mit einer Blitzlampe erreicht. Die Repetitionsrate betrug 1 Hz und die Laserpulslänge 7 ns. Die Grundwellenlänge des Lasers lag im Infraroten bei 1064 nm. Mit Hilfe eines laserinternen

KDP-(Kaliumdihydrogenphosphat)Kristalls wurde durch Frequenzverdopplung das für die Experimente verwendete Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm hergestellt.

Ein großer Nachteil speziell dieses Lasers war seine beträchtliche Inhomogenität im Laserprofil. Zwei strahlungsintensive Stellen (hot spots) erschwerten die Aufnahme aussagekräftiger LITD-Flugzeitverteilungen der funktionalisierten Siliziumoberflächen. Der Grad zwischen Ablation, bedingt durch die hohen Energien der strahlungsintensiven Stellen, und der Desorption war sehr schmal. Erst ein Laserhomogenisierer, nämlich das Flat-Top System 40 vom *Bayrischen Laserzentrum* (BLZ), ermöglichte es gute Desorptionssignale von Siliziumoberflächen zu bekommen. Dabei handelte es sich um ein sogenanntes diffraktives optisches Element, dessen Prinzip in Abbildung 4.6 skizziert ist.

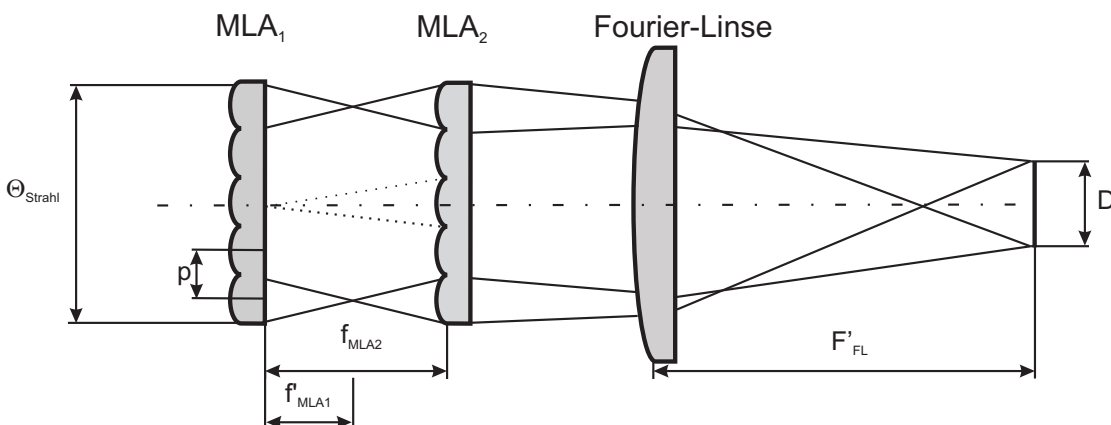


Abb. 4.6: Funktionsskizze des Homogenisators. Θ_{Strahl} steht für den Durchmesser des Eingangsstrahls, D für die Größe des homogenisierten Flat Tops und MLA für **M**ikro**L**insen**A**rray [zim07].

Der Laserstrahl wird durch zwei Mikrolinsenarrays aus Quarzglas in kleine Strahlenbündel aufgeteilt. Mit Hilfe einer sogenannten *Fourierlinse* (spezielle Konvexlinse) werden die Strahlenbündel zur Überlagerung gebracht. Dies geschieht in einer Ebene hinter dieser Linse. Der Fokuspunkt und die Größe des dadurch erzeugten „Flat Tops“ liegen im Fokuspunkt der *Fourierlinse*.

Die Linsen waren mit einer speziellen Antireflexbeschichtung für Licht von 532 nm Wellenlänge versehen. Wegen der starken Intensität der strahlungsintensiven Stellen musste der Homogenisator zur Kühlung mit

trockenem Stickstoffgas durchströmt werden. Abbildung 4.7 zeigt ein Laserprofil, nachdem der Strahl den Homogenisator passiert hatte.

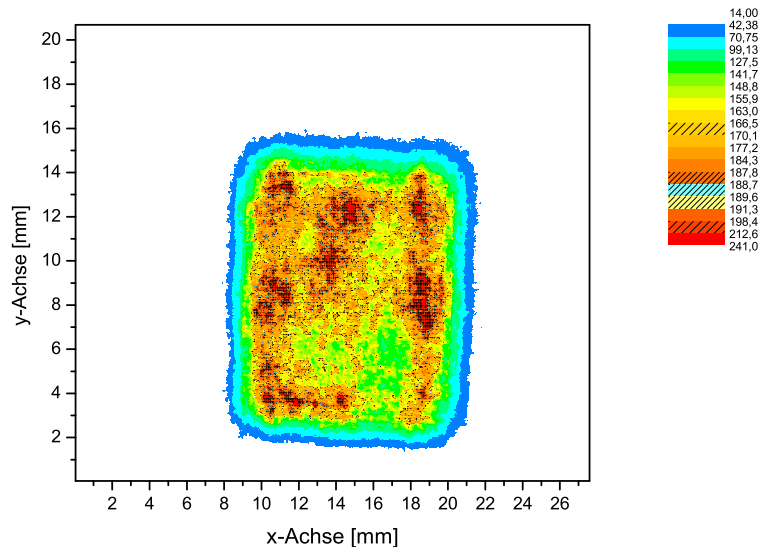


Abb. 4.7: Profil des homogenisierten Laserstrahls.

4.2.3. Signaldetektion und Weiterverarbeitung

Die auf der Oberfläche befindlichen Teilchen wurden von der mittels fokussierter Laserstrahlung schlagartig erhitzten Oberfläche desorbiert. Nachdem die Moleküle eine definierte Flugstrecke zurückgelegt hatten, gelangte ein Teil von ihnen in die Ionenquelle. Dort wurden sie im Anschluss mit 70 eV ionisiert, im Quadrupolfeld nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt und letztendlich im SEV detektiert. Der mit einer hohen Beschleunigungsspannung von 2,5 – 3,2 kV betriebene SEV lieferte wohldefinierte und deutlich getrennte Signale mit einer Pulsbreite von ca. 25 ns. Die Pulse wurden durch einen nachgeschalteten Verstärker (Modell 6945, *Philips Scientific*) mit einer Bandbreite von 350 MHz um den Faktor zehn, ohne Änderung der Pulsform, verstärkt. Das Rauschen wurde kaum intensiviert. Ein danach geschalteter Vielkanalzähler („Multichannel-Analyser“ P7882, *FastComtec*) summierte die Spannungspulse auf. Im Einzelereignis-Modus lies sich die so erhaltene Flugzeitverteilung am besten bestimmen. Das Prinzip ist in Abb. 4.8 skizziert.

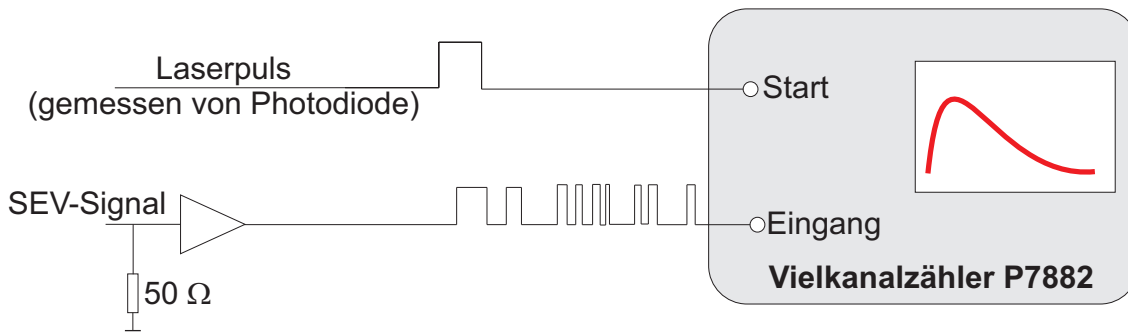


Abb. 4.8: Anschlussschema und Funktionsweise des Vielkanalzählers. Um die Flugzeitverteilung messen zu können, wurde das Massenspektrometer niederohmig angeschlossen (Einzelereignis-Modus) und im Vielkanalzähler wurden die einzelnen Detektionsereignisse gemessen. Bei Detektion des Laserpulses setzte der VKZ die interne Zeit auf null und wechselte den Kanal.

Der entscheidende Vorteil dieser „Zählmethode“ mit Hilfe eines Vielkanalzählers gegenüber dem konventionellen integrativen Verstärker lag darin, dass das Messsignal unbeeinflusst von der Charakteristik des Verstärkers blieb. Dies ermöglichte eine verfälschungsfreie Messung des steigenden und abfallenden Teils der Desorptionskurve. Die reine Flugzeit von der Oberfläche zur Ionisationskammer wurde erst nach Subtraktion der massenabhängigen Driftzeit der Ionen durch den Massenfilter erhalten. Die von *Braun* [bra93] empirisch ermittelte Formel dazu lautet:

$$t_d \approx 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ s} \cdot \sqrt{\frac{m}{78 \text{ u}}} + L_{QP} \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot e \cdot (V_{FR} - V_{FA})}} \quad (4.3)$$

Für den in dieser Arbeit präsentierten Aufbau liegen die Werte für die Länge des Quadrupols (L_{QP}) bei 200 mm, für die Formationsspannung (V_{FR}) bei 40 V und die Feldachsenspannung (V_{FA}) bei 8 V. Das im Nenner stehende e symbolisiert die Elementarladung.

Das Triggerniveau des VKZ wurde mit -23 mV knapp über dem Rauschen eingestellt, so dass dieser möglichst viele Pulse detektierte. In der Messsoftware des VKZ war es möglich das Detektionsfenster ab einer Minimalbreite von 100 ns beliebig zu wählen. Bei den Experimenten wurde ein Zeitfenster von 200 ns gewählt, um eine möglichst hohe Akkumulierung der Pulse zu erreichen und um den schnellen Anstieg der Desorptionssignale wiedergeben zu können. Der Detektionszeitraum, sprich die Aufnahmedauer,

ergab sich aus der Anzahl der Einzelzeitfenster. Der Start der Aufnahme erfolgte mit Hilfe der Photodiode, die das durch den ersten Spiegel transmittierte Laserlicht detektierte. Nach Beendigung des Aufnahmezeitraums stoppte die Datenmessung automatisch. Die Anpassung des Aufnahmezeitraums erfolgte entsprechend der Masse des zu detektierenden Teilchens. Jede Desorptionsstelle auf der Probe wurde mit vier Laserpulsen bestrahlt, die als Einzelereignisse aufgezeichnet wurden. Jedes Einzelereignis bestand aus 1024 Zeitfenstern bei der Si:H-Funktionalisierung und 4096 Zeitfenstern bei allen anderen Proben mit höheren Massen. Die Speicherung der Gesamtpulszahl pro Desorptionsstelle erfolgte in einer Datei. Bei dem am Ende erhaltenen Desorptionsspektrum wurde die Anzahl der Pulse pro Zeitfenster gegen die Messzeit aufgetragen. Die Desorptionsspektren mit gleicher Masse und Laserleistung wurden über fünf bis sieben Spektren in *Origin*[®] gemittelt, um ein besseres S/N-Verhältnis zu bekommen. Mit Hilfe einer *Mathcad*[®]-Routine erfolgte die Kurvenanpassung zur Abschätzung der Desorptionstemperatur.

4.2.4. Experimenteller Ablauf

4.2.4.1. Einschleusen der Probe ins Vakuum

Wie bereits in 4.1.5. erwähnt, bestand für das Einschleusen der Probe ein detailliertes Protokoll:

- Die Fixierung der Probe auf dem Probenhalter und das Einbringen in die Vorkammer im Stickstoffgegenstrom erfolgten binnen einer Minute, um eine Kontamination der Probe und der Vorkammer durch Umgebungsluft zu verhindern.
- Sofort nach dem Einhaken an der Transferstange evakuierte eine Drehschieberpumpe die Vorkammer auf 1 mbar. Zur Vermeidung einer Kontamination mit Öldämpfen schaltete man eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle vor.
- Anschließend erfolgte eine Regelung der Drehschieberpumprate über ein Nadelventil auf max. 0,02 mbar/min bis zum Erreichen eines Drucks von 1×10^{-3} mbar.

- Bei Erreichen dieses Druckbereiches wurde die Drehschieberpumpe abgetrennt und die Turbopumpe zugeschaltet um ein rasches Pumpen zu ermöglichen. Zeitgleich schaltete man die Kaltkathodenmessröhre zur Druckbestimmung ab, um eine Degradation der Probe zu verhindern.
- Nach etwa zwei bis drei Stunden war in der Vorkammer ein Druck von 10^{-8} mbar erreicht, was dem der Hauptkammer entsprach. Dann konnte die Probe nach Abschalten der Drucksensoren der Hauptkammer in die Hauptkammer überführt werden.

4.2.4.2. Durchführung der LITD-Experimente

Um eine optimale Betriebstemperatur zu gewährleisten, schaltete man die Geräte mindestens eine Stunde vor Beginn des Experimentes an. Vor dem Einschleusen der Probe in die Hauptkammer, dem eigentlichen Beginn des Experimentes, wurde der Kammerdruck protokolliert und die Heiß- und Kaltkathodensensoren ausgeschaltet. Während der Messung herrschte ein Druck von 4×10^{-9} – 1×10^{-9} mbar vor. Damit sich auch in der Ionenquelle ein Temperaturgleichgewicht einstellen konnte, wurde diese zehn Minuten vor Experimentbeginn eingeschaltet.

Vor Start und nach Ende der Desorptionsmessungen wurde jeweils ein Restgasspektrum (Abb. 4.9) mit einem Verstärkungsfaktor von zehn und einer SEV-Spannung von 1900 V aufgenommen und über 20 Spektren gemittelt.

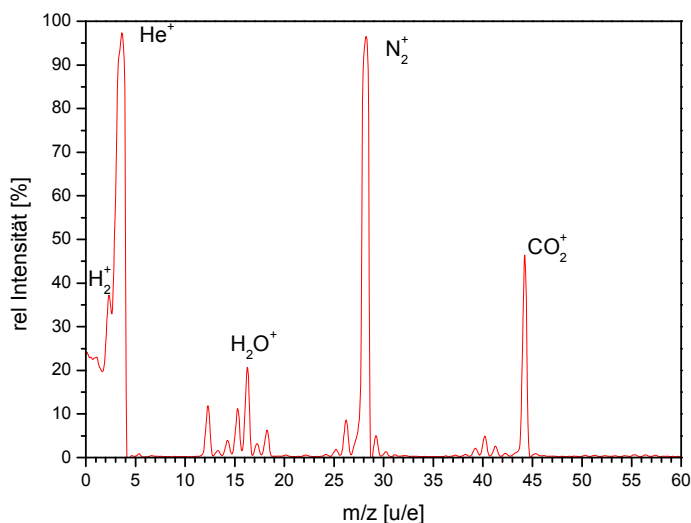


Abb. 4.9: Restgasspektrum bei einem Kammerdruck von 1×10^{-7} mbar, sofort nach Beendigung eines LITD-Experimentes.

Um eine unnötige Degradierung der Dynode zu vermeiden wurde der SEV sofort danach wieder ausgeschaltet. Während dieser Zeit wurde der Laser bereits eingeschaltet, denn auch die Blitzlampe und die optischen Kristalle benötigten einen Zeitraum von ca. zehn Minuten bis zum Erreichen der optimalen Betriebstemperatur. Die interne Repetitionsrate des Lasers betrug 1 Hz. Die Pulsauskopplung erfolgte über einen lasereigenen Pulsauskoppler und die Einstellung der für das Experiment gewünschten Laserleistung geschah mittels eines externen Polarisators.

Die Batterie für den Vorverstärker und der SEV wurden erst eingeschaltet, als alle nötigen Parameter beim Massenspektrometer und Vielkanalzähler eingestellt waren. Um gut separierte, scharfe Pulse zu erhalten, lag die Betriebsspannung des SEV bei 2500 – 2900 V. Erst nach Überprüfung aller Parameter, wie Pulsenergie, Flugstrecke und Spannungen wurden in der Vorkammer der Balgzugschieber zur Turbopumpe hin geschlossen und der Verbindungsbalgzugschieber zur Hauptkammer geöffnet. Anschließend brachte man die Probe in den gewünschten Abstand zur Ionenquelle und legte so die Flugstrecke fest. Die Kontrolle der Laserenergie und Pulsbreite jedes einzelnen Pulses erfolgte mit einer Photodiode. Pro Desorptionsstelle wurden je vier Desorptionsspektren aufgenommen. Diese Stelle konnte durch Rotation der Transferstange so verändert werden, dass der Desorptionswinkel und die Flugstrecke konstant blieben. Auf einer 30x30 mm² großen Probe war es möglich, etwa 25 Desorptionsstellen zu vermessen. Aufgrund der Nähe der Probe zur heißen Ionenquelle wurden die Messungen schnell durchgeführt, um eine Degradation der Funktionalisierung zu minimieren. Nach Beendigung des Experimentes wurde die Probe in die Vorkammer zurückgezogen.

Die Auswertung der Daten erfolgte mittels *Origin*[®] durch Mittelung der Spektren die unter gleichen Bedingungen, wie beispielsweise der Masse, aufgenommen wurden.

Für die Berechnung bzw. Abschätzung der Oberflächentemperatur entwickelte *Lomonosov* eine *Mathcad*[®]-Routine.

4.2.5. Abschätzung der Oberflächentemperatur

Die Bestimmung der Oberflächentemperatur war zum Verständnis der Oberflächenprozesse bei der thermischen Desorption durch gepulste Bestrahlung der Oberfläche wichtig. Eine sehr wichtige Aussage die diesem Desorptionsprozess zu Grunde lag, machte *Maxwell*. Er postulierte, dass die desorbierenden Teilchen mit der Oberfläche im thermischen Gleichgewicht standen. Dies führte zum Schluss, dass die höchste Temperatur auf der Oberfläche mit der über die *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung definierten Temperatur der Desorbate übereinstimmt. Allerdings galt dies nur, wenn eine stoßfreie Expansion der Desorbate ermöglicht wurde. Dies war bei den untersuchten (Sub-)Monolagen gewährleistet. Stöße hätten zu einer anderen Winkelverteilung geführt.

Der Vollständigkeit halber sollte an dieser Stelle auf weitere Modellansätze zur Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung eingegangen werden, da es eine Vielzahl von Arbeiten gibt, die sich mit dieser Thematik beschäftigen. In einem dieser Ansätze ging man von der Überlagerung zweier unterschiedlicher Desorptionsprozesse aus [bur86], [has90]. Voraussetzung dafür war ein massenspektrometrisch detektierbares gemeinsames Fragment. In einem weiteren Ansatz wurde der Desorptionsprozess mit zwei Temperaturen beschrieben, eine für die Teilchenausrichtung in Normalrichtung und eine senkrecht dazu [noo88]. Dieser Ansatz fand oft auch zur Beschreibung der Laserablation Anwendung [koo92], jedoch ohne sinnvolle physikalische Deutung der beiden „Temperaturen“. Der Übersichtsartikel von *Zimmermann* bietet eine detaillierte Zusammenfassung [zim95].

Wie bereits in früheren Arbeiten gezeigt [bra92], [com85], [lin06], [pus97], [ukr91], [zhi97], stellt die Betrachtung der Gesamtzahl der Teilchen pro Geschwindigkeitselement in Verbindung mit der senkrecht zur Oberfläche gerichteten Fluggeschwindigkeit einen geeigneten Ansatz zur Beschreibung der Desorption dar.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde für die Anpassung der LITD-Spektren folgende Formel hergeleitet:

$$I(t)dt \propto \frac{1}{(t-t_d)^n} \cdot \exp\left(\frac{-mL^2}{2kT(t-t_d)}\right) dt \quad (4.4)$$

Die Herleitung wurde in den Arbeiten von *Pusel* [pus97] und *Lingenfelter* [lin06] ausführlich beschrieben.

In Formel 4.4 symbolisiert $I(t)$ die Intensität der Geschwindigkeitsverteilung, t_d die Driftzeitkorrektur, m die Masse des desorbierenden Teilchens und T die absolute Temperatur. Der Index n des präexponentiellen Faktors hängt von der Form des Laserfokuses ab, $n=2$ entspricht einem reinen Linienfokus und $n=4$ einem reinen Punktfokus. Da der Homogenisator die Punktfokusform des Lasers änderte, wurde n als weitere Variable in die *Mathcad*[®]-Routine zur Temperaturabschätzung eingebaut.

5. Chemische Modifikation der Oberfläche

Die Oberflächenreaktionen und -modifikationen wurden ausschließlich auf undotierten beidseitig polierten 525 µm dicken Silizium-Wafern der Firma *Crystec* durchgeführt. Eine Liste der verwendeten Chemikalien ist am Ende dieses Kapitels zu finden.

5.1. Wasserstoffterminierte, halogenierte und methylierte Oberflächen

Für die Si:H-, Si:X- und Si:CH₃-Oberflächenmodifikationen wurden lediglich Si(111)-Wafer verwendet. Die Reinigung unterschied sich von der der silylierten Terminierungen, denn sie erfolgte ausschließlich nasschemisch. Hierfür kam nur Millipore®-Wasser zum Einsatz und zur Vermeidung von Verunreinigungen arbeitete man in einem von organischen Lösungsmitteldämpfen freien Abzug. Außerdem wurde bei der Si:H-Präparation darauf geachtet, dass sich die Probe stets in einer Flüssigkeit befand („nass in nass“-Präparation). Die Ätzschritte mit Ammoniumfluorid liefen in Teflonbechern, die anderen Reaktionsschritte in Bechergläsern aus Quarz ab. Diese waren gegen bei der Präparation unbeabsichtigt entstehende Flusssäure beständig.

5.1.1. Präparation von Si(111):H

1. Vor der Präparation erzeugte man einen etwa 200 nm dicken Oxidfilm durch fünf Stunden langes Glühen der Proben bei 900 °C. Organische Verunreinigungen verbrannten dabei und beim Polieren entstandene Kratzer wurden ausgeheilt [pat04].

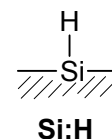


Abb. 5.1: Die Si:H-Oberfläche.

2. Mit Hilfe eines Diamantschneiders lies sich die Probe aus dem Wafer brechen.
3. Die Probe wurde zweimal in einer 80 °C heißen, basischen Oxidationslösung (NH₄OH/H₂O₂/H₂O = 1:1:4) zehn Minuten lang von organischen Verunreinigungen befreit.

4. Nach Überführung der Probe in ein Quarzbecherglas mit einer 80 °C heißen Lösung aus je einem Teil H₂O und einem Teil H₂O₂ kamen vier Teile rauchende Salzsäure hinzu. Die Reaktionszeit betrug fünf Minuten. Das dabei entstehende naszierende Chlor verlieh der Lösung eine grüne Farbe und entfernte die metallischen Verunreinigungen von der Oberfläche.
5. In diesem Schritt wurde das thermische Oxid durch fünfminütiges Ätzen in gepufferter Ammoniumfluorid-Lösung entfernt.
6. Anschließend überführte man die Probe erneut in eine saure Oxidationslösung (HCl/H₂O₂/H₂O = 1:1:4), wo sie bei 80 °C zehn Minuten lang oxidierte.
7. Im abschließenden Schritt wurde in einer ungepufferten Ammoniumfluorid-Lösung die etwa 1 - 3 nm dicke Oxidschicht erneut entfernt und die Siliziumoberfläche H-terminiert. Die Reaktionszeit betrug fünf Minuten.

Nach jedem Schritt musste die Probe durch Eintauchen in Wasser gereinigt werden.

War die Reaktionslösung zu heiß (Schritt 3, 4, 6), wurde sie durch Zugabe von Wasser abgekühlt. Dies sollte die Bildung von Oberflächenrissen aufgrund thermischer Spannungen verhindern.

5.1.2. Die Si(111)-(1x1):X (X = Cl, Br, I)-Oberfläche

5.1.2.1. Si:Cl

Die Si:Cl-Terminierung wurde direkt ausgehend von einer Si:H-Oberfläche erzeugt. Vor der Chlorierung überführte man den Si:H-Wafer in einen trockenen mit Argon gefluteten

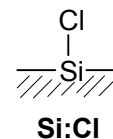


Abb. 5.2: Die Si:Cl-Terminierung.

Quarzkolben. Es folgte eine 30-sekündige Spülung des Reaktionskolbens mit Chlorgas der Reinheit 4.0 (99,99 %, *Praxair*) und eine Bestrahlung durch eine UV-Lampe mit einem Filter, der unterhalb von 305 nm das Licht absorbierte. Nach fünf Minuten wurde der Reaktionskolben gewendet und der Wafer

gedreht, so dass auch die andere Seite direkt der UV-Strahlung für weitere fünf Minuten ausgesetzt war. Nach verstrichener Reaktionszeit wurde die Lichtquelle ausgeschaltet und der Reaktionskolben zehn Minuten lang mit Argon gespült. Die chlorierte Oberfläche war sehr empfindlich gegen rasches Evakuieren. Es war daher nicht ratsam zur Entfernung des überschüssigen Chlorgases dieses mittels einer Drehschieberpumpe abzupumpen. Dies führte zu einer sofortigen Degradation der Oberfläche.

5.1.2.2. Si:Br

Zur Funktionalisierung der Siliziumoberfläche mit Bromatomen fand ebenfalls eine Si:H-Oberfläche Verwendung. Analog zur Si:Cl-Oberfläche wurde die Si:H-Oberfläche in einer

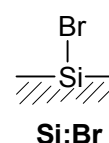


Abb. 5.3: Die Si:Br-Modifizierung.

Bromgas-Atmosphäre fünf Minuten je Seite mit UV-Strahlung ($\lambda > 320$ nm) bestrahlt. Um die Reaktionsgas-Atmosphäre zu erzeugen, gab man 0,1 ml Br_2 ($\geq 99,0$ %, *Fluka*) in den Quarzkolben. Das überschüssige Gas wurde nach der Reaktion zehn Minuten lang mit Argon ausgetrieben.

5.1.2.3. Si:I

Die iodierter Silizium(111)-Oberfläche ließ sich ebenfalls aus der Si:H-Oberfläche erzeugen.

Die frisch präparierte Si:H-Probe wurde in eine Iodgas-Atmosphäre überführt. Man erzeugte

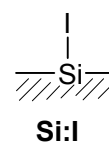


Abb. 5.4: Die Si:I-Oberfläche.

die reaktive Atmosphäre durch Sublimation von etwa 40 mg Iodchips ($\geq 99,98$ %, *Sigma Aldrich*) und durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda > 320$ nm). Die Probe wurde nach fünf Minuten gewendet und weitere fünf Minuten auf der anderen Seite bestrahlt. Nach beendeter Reaktion wurde das Iodgas mittels durchströmenden Argons entfernt.

5.1.3. Die Si(111)-(1x1):CH₃-Oberfläche

Um eine methylierte Siliziumoberfläche zu erhalten, wurde eine zuvor frisch hergestellte Si:Cl-Oberfläche in einer 3,0 M CH₃MgCl-Lösung in Tetrahydrofuran (THF, Aldrich)

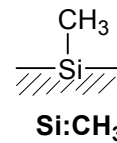


Abb. 5.5: Die Si:CH₃-Terminierung.

umgesetzt. Die Substitutionsreaktion fand unter Schutzgasatmosphäre bei 80 °C statt. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden ließ man die Probe langsam auf RT abkühlen. Anschließend wurde sie vorsichtig mit trockenem inhibitorfreiem THF überschichtet. Mittels einer Spritze mit Kanüle saugte man die Reaktionslösung vom Kolbenboden langsam ab. Die obere THF-Phase diente als erste Spülung des Siliziumwafers. Dieser wurde anschließend drei Mal mit THF nachgespült und dann in ein sauberes Becherglas mit Aceton überführt. Die hydrophobe Oberfläche spülte man einmal mit Millipore®-Wasser und drei weitere Male mit Aceton. In einem letzten Schritt wurde sie in einer zweiminütigen Ultraschallbehandlung in Aceton gereinigt.

5.2. Silylierte Oberflächen

Die Si(100)-Wafer für die Silylierungen wurden nach dem SC1-Reinigungsverfahren [ker90], d.h. durch nasschemische basische Oxidation, vorbehandelt. Dafür tauchte man sie zehn Minuten lang bei 80 °C in eine Mischung aus NH₄OH/H₂O₂/H₂O (1:1:4). Die Reaktionslösung kühlte durch langsame Zugabe von VE-Wasser ab und somit stoppte die Reaktion. Der Kristall wurde anschließend mehrmals mit frischem VE-Wasser gespült. Die nun saubere und hydrophile Kristalloberfläche trocknete man mittels eines Stickstoffstromes. In einem zweiten Reinigungsschritt wurde sie fünf Minuten je Seite mit starkem VUV-Licht ($\lambda = 172$ nm) durch eine Xeradex® Excimer-Lampe bestrahlt. Die reinigende Wirkung beruhte auf der Bildung von Ozon- und atomaren Sauerstoffradikalen, die bei der Absorption der VUV-Bestrahlung durch den Luftsauerstoff entstanden. Die Oberfläche wurde dadurch nicht nur von Adsorbaten, wie z.B. Kohlenwasserstoffen, befreit, sondern zusätzlich aktiviert und weiter getrocknet. Anschließend setzte man die zu funktionalisierenden Proben 5 – 15 min in der entsprechenden Lösung, bestehend aus Alkylmonochlorosilan und dem geeigneten Lösungsmittel, um. Eine Ausnahme

bildete die Umsetzung mit Chlorodiphenylsilan zur Herstellung der DPhS-Oberfläche. Nach verstrichener Reaktionszeit beendete man die Reaktion durch Zugabe weiteren Lösungsmittels. Die Probe wurde anschließend dreimal mit dem entsprechenden Lösungsmittel und dreimal mit Aceton gespült. Um die Proben nach der Präparation von physisorbierten Verunreinigungen zu befreien, reinigte man sie zwei Minuten lang in Aceton im Ultraschallbad.

5.2.1. Die dialkyl- und diarylsilylterminierten Oberflächen

5.2.1.1. DMS

Die **Dimethylsiloxano**oberfläche (DMS) wurde durch Auftragen eines dünnen Films von 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan (97 %, *Aldrich*) auf die Probenoberfläche erzeugt. Nach 45-sekündiger Reaktionszeit spülte man das noch nicht verdunstete Silazan mit Heptan ab.

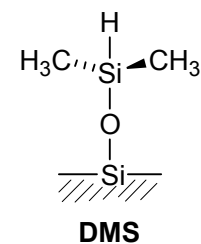


Abb. 5.6: Die DMS-Funktionalisierung.

Eine andere Möglichkeit bestand darin den Siliziumeinkristall zehn Minuten lang bei RT in eine Lösung, bestehend aus Chlorodimethylsilan (98 % *Aldrich*) und Heptan (1:50, v/v), zu tauchen.

5.2.1.2. DiPS

Die Herstellung der **Diisopropylsilyl**-Funktionalisierung (DiPS) erfolgte durch Eintauchen eines Siliziumwafers für 15 min bei RT in eine Lösung aus Chlorodiisopropylsilan (≥ 99 %) und Heptan (1:500 v/v).

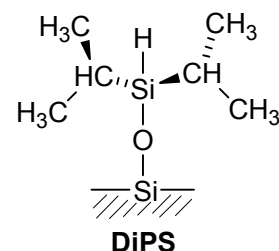


Abb. 5.7: Die DiPS-Oberfläche.

5.2.1.3. DtBS

Die **Di-*tert*-butylsilyl(DtBS)**-Terminierung wurde ähnlich der DiPS-Oberfläche erzeugt, indem die Probe 15 min lang bei RT in einer Lösung von Chlorodi-*tert*-butylsilan (99 %, *Aldrich*) in Heptan (1:500 v/v) zur Reaktion gebracht wurde.

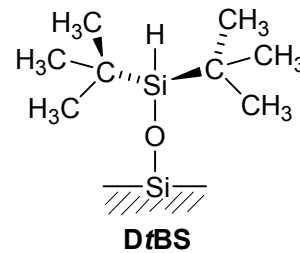


Abb. 5.8: Die DtBS-Funktionalisierung.

5.2.1.4. DPhS

Die **diphenylsilyl-terminierte (DPhS)** Oberfläche wurde durch Eintauchen der Siliziumoberfläche in eine Lösung von Chlorodiphenylsilan (≥ 95 %, *ABCR*) (1:39 v/v, 0,01 M) bei 95 °C für 75 min erhalten. Die Reaktionslösung wurde gerührt, um eine homogene Wärmeverteilung zu gewährleisten. Nach beendeter Reaktion kühlte man die Lösung durch Zugabe von Toluol ab und spülte die Probe zweimal mit Toluol.

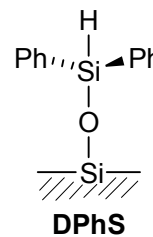


Abb. 5.9: Die DPhS-Funktionalisierung.

5.2.2. Oxidation der SiH-Bindung und Folgechemie

Die SiH-Bindung wurde in einer 0,01 M wässrigen Kaliumpermanganat-Lösung selektiv oxidiert.

5.2.2.1. HydroxyDMS

Die DMS-terminierte Oberfläche wurde 30 Minuten lang in eine wässrige 0,01 M KMnO_4 -Lösung getaucht und anschließend mit Wasser gespült.

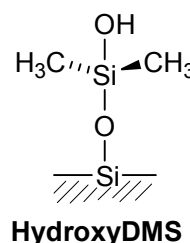


Abb. 5.10: Die HydroxyDMS-Terminierung.

5.2.2.2. DMS2

Die Präparation erfolgte analog der von DMS jedoch ausgehend von HydroxyDMS.

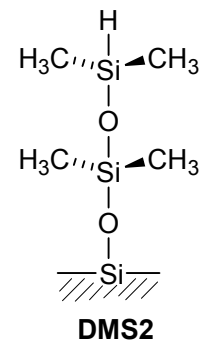


Abb. 5.11: Die DMS2-Oberfläche.

5.2.2.3. HydroxyDMS2

Die Herstellung von HydroxyDMS2 erfolgte analog der Oxidation von DMS zu HydroxyDMS, allerdings ausgehend von DMS2.

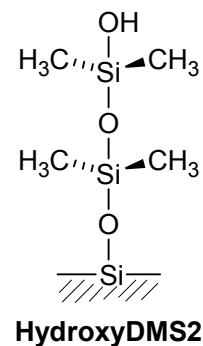


Abb. 5.12: Die HydroxyDMS2-Terminierung.

5.2.2.4. DMS3

Ausgehend von HydroxyDMS2 stellte man die DMS3-Terminierung in der gleichen Weise wie die von DMS und DMS2 her.

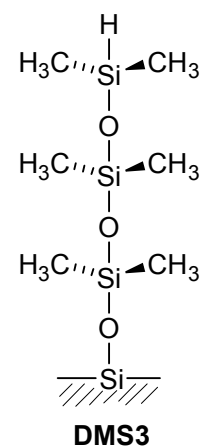


Abb. 5.13: Die DMS3-Funktionalisierung.

5.2.2.5. HydroxyDiPS

Die DiPS-funktionalisierte Oberfläche wurde 10 min in einer 0,01 M KMnO₄-Lösung oxidiert und anschließend mit Wasser gespült.

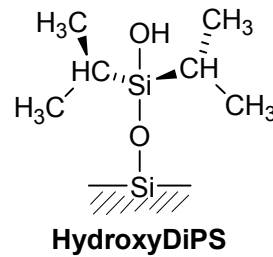


Abb. 5.14: Die HydroxyDiPS-Terminierung.

5.2.3. Weitere silylierte Oberflächen

5.2.3.1. TMS

Es gab zwei Möglichkeiten, eine Oberfläche mit Trimethylsilylgruppen zu funktionalisieren.

Die frisch gereinigte Probe wurde fünf Minuten lang bei RT in eine Reaktionslösung aus Chlorotrimethylsilan ($\geq 99\%$, Fluka) und 2-Propanol (1:3, v/v) getaucht.

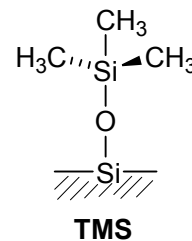


Abb. 5.15: Die TMS-Oberfläche.

Alternativ konnte die TMS-Oberfläche auch durch Aufstreichen eines dünnen 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan-Films ($\geq 99,8\%$, Fluka) hergestellt werden. Nach 45-sekündiger Einwirkungszeit wurde das noch nicht verdunstete Silazan mit Heptan und anschließend mit Aceton abgewaschen.

Tab. 5.1: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Spezifikation
Millipore®-Wasser	Aus eigener Anlage	> 18 MΩcm
2-Propanol	<i>Fischer Scientific</i>	≥ 99,8 %
Aceton	<i>VWR</i>	≥ 99,8 %
Pyridin	<i>Fluka</i>	≥ 99,8 %
Toluol	<i>Merck</i>	> 99 %
Ätzmischung AF87,5-12,5 (enthält Flusssäure)	<i>BASF</i>	VLSI-Selectipur®
Ammoniumfluorid Lösung 40 %	<i>Merck</i>	VLSI-Selectipur®
1,1,3,3-Tetramethyldisilazan	<i>Aldrich</i>	97 %
Chlorodimethylsilan	<i>Aldrich</i>	98 %
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan	<i>Aldrich</i>	≥ 99,8 %
Chlorotrimethylsilan	<i>Fluka</i>	≥ 99 %
Chlorodiphenylsilan	<i>ABCR</i>	≥ 95 %
Chlorodiisopropylsilan	<i>Aldrich</i>	≥ 99 %
Di- <i>tert</i> -butylchlorosilan	<i>Aldrich</i>	99 %
Iod	<i>Sigma Aldrich</i>	≥ 99,8 %
Brom	<i>Fluka</i>	≥ 99,0%
Chlor	<i>Praxair</i>	4.0 (99,99 %)
Kaliumpermanganat	<i>Fluka</i>	≥ 99,0%
n-Heptan	<i>Merck</i>	> 99 %
Salzsäure (rauchend)	<i>Merk</i>	37 – 38 %
Ammoniaklösung min. 25 %	<i>VWR</i>	32 %
Wasserstoffperoxid 30 %	<i>Merk</i>	32 %
Methylmagnesiumchlorid Lösung 3,0 M in THF	<i>Aldrich</i>	
Tetrahydrofuran, wasserfrei, ohne Stabilisator	<i>Sigma-Aldrich</i>	≥99,9 %

6. Ergebnisse

Die Charakterisierung funktionalisierter Siliziumoberflächen erfolgte mittels verschiedener voneinander unabhängiger Methoden. Diese wurden je nach Terminierungsart und Fragestellung gewählt. Die Terminierungen wie Si(111):H, Si(111):Cl und Si(111):CH₃ wurden mittels IR-Spektroskopie und LITD zum Nachweis der Anbindungsart untersucht. Die halogenierten Oberflächen Si(111):Br und Si(111):I konnten nur mittels LITD untersucht werden, da ihre IR-Schwingungsbanden nicht mehr im Messbereich des vorhandenen Spektrometers lagen.

Die Charakterisierung der silylierten Terminierungen, der Dialkyl- und Diarylsilylfunktionalisierungen (DMS, DiPS, DtBS und DPhS), erfolgte zuerst mit Kontaktwinkelmessungen und IR-Spektroskopie. Anschließend erfolgte eine Oxidation der auf der Oberfläche chemisorbierten Moleküle in einer wässrigen Kaliumpermanganat-Lösung und gestattete somit die Anbindung weiterer Moleküle über eine Siloxanbindung an den dadurch gebildeten SiOH-Funktionalitäten (bottom-up-Synthese). Dieses Kettenwachstum wurde am Beispiel von DMS eingehender mit XPS und SE untersucht.

6.1. Oberflächenenergien der funktionalisierten Oberflächen

Die Kontaktwinkelmessungen dienten dazu, die Oberflächenenergie und das Benetzungsverhalten der organisch modifizierten Wafer zu bestimmen. Die für diese Messungen verwendeten Wafer hatten eine Rauheit von 0,2 – 0,3 nm im quadratischen Mittel (engl.: RMS = root mean square). Wie bereits in Kapitel 3.1. erläutert, wurden die Messungen an einem Gerät der Firma *KRÜSS* durchgeführt. Die für die Messung verwendeten Fluide bzw. Lösungsmittel Millipore®-Wasser (Leitfähigkeit: 18 MΩxcm), Glycerin, Diiodomethan, Ethylenglycol und α -Bromonaphtalin applizierte man über dünne Kapillaren. Die Messungen fanden bei RT in Luft statt und bei der Kontaktwinkelmessung wurde der Winkel für jedes Fluid über zehn Punkte gemittelt. Da es sich um glatte Proben handelte, war eine Auswertung der Messwerte mit der Methode von *Owens, Wendt, Rabel* und *Kaelble* [owe69] sinnvoll. Als Messfehler für die Kontaktwinkelbestimmung wurde ein Wert von $\pm 5^\circ$ angenommen. Die

graphische Auswertung erfolgte mit der Software *Origin*[®]. Die Oberflächenenergie ergab sich aus der Summe des polaren σ_{sg}^{pol} und des dispersen Anteils σ_{sg}^{disp} . Eine detaillierte Beschreibung der Datenauswertung und Fehlerbetrachtung ist in [sal06] zu finden.

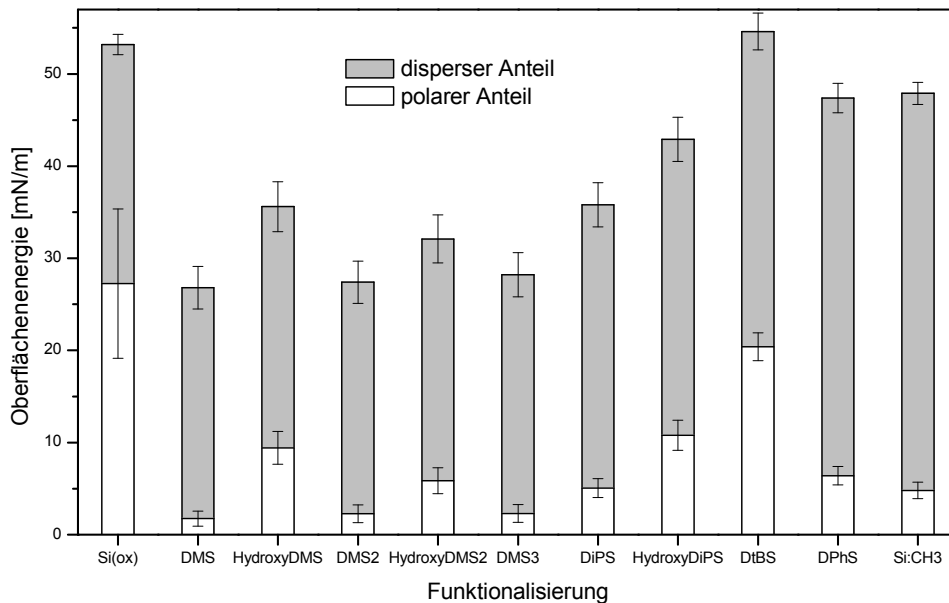


Abb. 6.1: Balkendiagramm der gemessenen Oberflächenenergien.

Das Balkendiagramm zeigt deutlich, dass der polare Anteil der oxidierten Spezies (Si(ox), HydroxyDMS, HydroxyDMS2 und HydroxyDiPS) größer war als der der nicht oxidierten Spezies (DMS, DMS2, DMS3, DiPS, DiBS, DPhS und Si:CH₃). Die polaren Kräfte wurden durch permanente Dipole, wie z.B. Hydroxylgruppen, erzeugt. Dies war ein erster eindeutiger Hinweis für die Oxidation der SiH-Funktionalität von DMS zu HydroxyDMS. Der polare Anteil stieg dabei um den Faktor 5,4 an. Beim weiteren Kettenwachstum zu DMS2 fiel σ_{sg}^{pol} wieder auf den Wert im Bereich von DMS zurück. Bei der darauf folgenden Oxidation zu HydroxyDMS2 stieg der polare Anteil nur noch um den Faktor 2,6 an. Dies ließ vermuten, dass die vier Methylgruppen von HydroxyDMS2 stärker ins Gewicht fielen. Das beim letzten Terminierungsschritt gebildete Hexamethyltrisiloxan (DMS3) besaß erneut einen polaren Anteil von 2,2 mN/m. Dies war ein wichtiger Hinweis für die Oxidation der SiH- zur SiOH-Funktionalität und das darauffolgende schrittweise Kettenwachstum. Bei der

Oxidation von DiPS zu HydroxyDiPS wurden die gleichen Beobachtungen bezüglich des Anstiegs des polaren Anteils gemacht. Dies belegt, dass die Oxidation der SiH-Funktionalität nicht nur beim DMS, sondern auch beim DiPS stattfand.

Tab. 6.1: Übersicht über die Wasserkontaktwinkel.

Funktionalisierung	H ₂ O-Kontaktwinkel $\pm 5^\circ$	Funktionalisierung (oxidierte Spezies)	H ₂ O-Kontaktwinkel $\pm 5^\circ$
DMS	97°	HydroxyDMS	70°
DMS2	92°	HydroxyDMS2	82°
DMS3	94°	-	-
DiPS	79°	HydroxyDiPS	61°
DtBS	28°	-	-
DPhS	64°	-	-
Si:CH ₃	68°	-	-

In der Tabelle 6.1 sind die Wasserkontaktwinkel der verschiedenen Terminierungen dargestellt. Je größer der polare Anteil der Oberflächenenergie, desto kleiner die Wasserkontaktwinkel. Betrachtet man die Reihe DMS, DiPS, DPhS und DtBS, sieht man eine klare Erhöhung des polaren Anteils. Die Größe der *van-der-Waals*-Radien der Dialkyl- bzw. Diarylsilylsubstituenten nimmt in dieser Reihe ebenfalls zu und somit der Bedeckungsgrad ab. Der polare Anteil des Siliziumwafers kommt dadurch stärker zur Geltung.

Die wasserterminierte und halogenierten Oberflächen waren nicht stabil genug, daher ist an dieser Stelle nur der Wert für die methylierte Oberfläche angegeben, da sie als einzige während der Messung nicht degradierte. Der Wasserkontaktwinkel war mit 68° kleiner als ursprünglich erwartet. Es war deshalb davon auszugehen, dass die Methylgruppen der Si(111):CH₃-Oberfläche nicht vollständig die Siliziumoberfläche abdeckte. Es war anzunehmen, dass es Bereiche mit Oxidinseln oder nicht umgesetzten Wasserstoffterminierungen gab. Im Vergleich zu den Ergebnissen in [yam04a] war nicht an jedes Oberflächensiliziumatom eine Methylgruppe angebunden. Die Höhe des dispersen Anteils spiegelt eindeutig den aliphatischen Charakter der Oberfläche wieder.

6.2. IR-Ergebnisse

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurden die chemischen Prozesse auf der Oberfläche verfolgt, um die Anbindungsreaktion bei der Funktionalisierung zu optimieren oder die Oxidation der SiH-Bindung zu überprüfen. Die Spektren dienten ebenfalls zur Kontrolle der Probenqualität vor Beginn anderer Messungen, wie zum Beispiel vor XPS-Experimenten. Die IR-Spektroskopie zeichnete sich durch ihre Schnelligkeit und Eindeutigkeit bei der Untersuchung funktioneller Gruppen aus. Die beiden folgenden Unterkapitel befassen sich mit dem eindimensionalen Siloxankettenwachstum von dialkyl- und diarylsilylfunktionalisierten Oberflächen und der Charakterisierung der Si(111):H-, Si(111):Cl- und Si(111):CH₃-Funktionalisierungen

6.2.1. ATR-Messungen an dialkyl- und diarylsilylfunktionalisierten Oberflächen

Die dialkyl- und diarylsilylfunktionalisierten Oberflächen (DMS, DiPS, DfBS und DPhS) zeigten eine charakteristische Absorption im Bereich von 2200 cm⁻¹ – 2100 cm⁻¹. Da in diesem Bereich keine anderen funktionellen Gruppen charakteristische Banden aufwiesen, ließ diese Absorption sich eindeutig der SiH-Streckschwingung zuordnen. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit bezüglich der chemischen Umgebung und der intramolekularen Wechselwirkungen, konnte sie als qualitativer Indikator für die Oberflächenbedeckung verwendet werden. Daher dienten die Lage, die Intensität und die Form der SiH-Bande als Indikator für eine erfolgreiche Anbindung an die Siliziumoxidoberfläche. Die IR-Spektren von DMS, DiPS, DfBS und DPhS sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

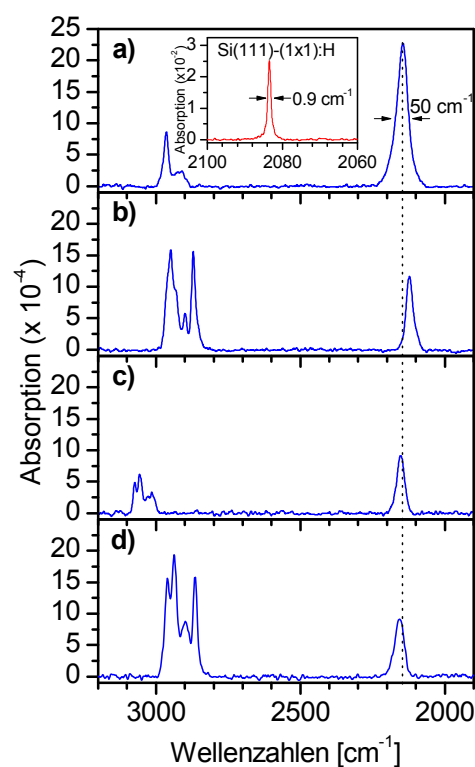


Abb. 6.2: IR-Spektren von a) DMS, b) DiPS, c) DPhS und d) DfBS.

In Tabelle 6.2 sind die Schwingungsbanden der untersuchten Dialkyl- und Diarylsilylgruppen zusammengefasst.

Tab. 6.2: Übersicht über die charakteristischen IR-Banden der Dialkyl- und Diarylsiloxane.

Funktionali- sierung	IR [cm ⁻¹]				
	n _{as} (CH ₃)	n _{sym} (CH ₃)	n (CH)	n (Si-H)	n (Si-H) _{berrech.}
DMS	2964	2912		2146	2146,2
DiPS	2949	2871		2122	2123,0
DfBS	2967	2865		2157	
DPhS			3057 ^{a)} 3015 ^{b)}	2154	2151,8
HydroxyDMS	2967	2924			
DMS2	2965	2918		2140	
HydroxyDMS2	2967	2927			
DMS3	2965	2917		2136	
HydroxyDiPS	2951	2874			

^{a,b)} aromatisch

Wie aus den in Kapitel 5.2. beschriebenen Präparationsvorschriften hervorgeht, hatten die Reaktionsbedingungen bei DMS, DiPS und DfBS keinen so starken Einfluss auf die Anbindung wie bei DPhS. Dort waren sowohl die Wahl des Lösungsmittels als auch der Reaktionstemperatur entscheidend für die

Herstellung einer geordneten DPhS-Oberfläche. Dies konnte deutlich an der Veränderung des SiH-Peaks gesehen werden, denn je nach geometrischer Anordnung der angebondenen Moleküle gab es einen Doppelpeak bei 2139 cm^{-1} und 2170 cm^{-1} (unter Verwendung von Heptan bei RT) oder einen einfachen Peak bei 2154 cm^{-1} . Dieser Doppelpeak wurde bereits in der Literatur beschrieben [riv01]. Die Autoren vermuteten, dass aufgrund von Unterschieden in der Elektronendichte oder der lokalen Geometrie nicht alle SiH-Funktionalitäten äquivalent waren. Demzufolge ist die SiH-Streckschwingung empfindlich auf die Homogenität der Bindung und der Konfiguration. Erst durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittels, in diesem Fall Toluol, und die Erhöhung der Reaktionstemperatur näherten sich die beiden Peaks soweit an, dass sie sich zu einem Hauptpeak mit einer Schulter vereinten und schließlich einen einzigen Peak bei 2154 cm^{-1} bildeten. Eine mit den anderen Terminierungen (DMS, DiPS und DfBS) vergleichbare Homogenität der DPhS-Terminierung konnte erst in Toluol bei 95 °C erreicht werden. Zusätzlich wurde ein klarer Zusammenhang zwischen Reaktions-/Anbindungszeit und den Siliziumsubstituenten gefunden: Je größer und raumausfüllender der organische Rest war, desto geringer war die Reaktivität und dementsprechend länger die Reaktionszeit. Wie bereits für Silazan-Reagenzien beschrieben [anw00], wurde die Oberflächenbedeckung wahrscheinlich durch sterische Hinderung herabgesetzt. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen (siehe Kapitel 6.1.), d.h. der Vergleich der polaren Teile der Oberflächenenergien, bestätigten diese Annahme. Die DMS-Oberfläche mit ihren beiden Methylgruppen zeigte mit $1,7\text{ mN/m}$ den kleinsten polaren Anteil, wohingegen die DfBS-Terminierung mit ihren beiden *tert*-Butylgruppen den größten Wert von $20,4\text{ mN/m}$ aufwies (s. Abb. 6.1). Vermutlich hatten die freien Silanolgruppen der Oberfläche durch ihre geringere Bedeckung einen größeren Effekt auf die Kontaktwinkel der polaren Fluide.

6.2.1.1. Berechnung der SiH-Schwingungsbande

Die Lage der SiH-Bande hing direkt von der Elektronegativität bzw. den *Taft*-Parametern der Substituenten ab [att68]. Die Frequenzen der SiH-Streckschwingung konnten folglich mit Hilfe von theoretischen Inkrementen aus der Literatur bestimmt werden [luc79], [sah82], [smi59]. *Smith* und *Angelotti*

entwickelten als erste derartige Inkremente und eine entsprechende Formel zur Berechnung von SiH-Banden für Silane in der Gasphase (Formel 6.1).

$$\nu = m \sum X_i + b \quad (6.1)$$

Die Formel zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der SiH-Frequenz (ν) und der Elektronegativität (X_i) der Substituenten. Da m und b konstant sind, kann die Formel unter Verwendung von Inkrementen zur Beschreibung der Elektronegativität vereinfacht werden (Gleichung 6.2).

$$\nu = \sum_i^3 E_i \quad (6.2)$$

Die von den beiden Autoren [smi59] angegebenen Inkrementwerte sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tab. 6.3: Inkremente zur Berechnung der SiH-Streckschwingung.

Substituent	E [cm ⁻¹]
OMe –O–CH ₃	734,4
Ph –C ₆ H ₅	708,7
Me –CH ₃	705,9
iPr –CH(CH ₃) ₂	694,3

Die Siloxanbrücke in Richtung Oberfläche kann mit einer Etherbindung verglichen werden und ließ sich daher am besten mit dem Inkrement des Methoxyethers (OMe) beschreiben. Die berechneten SiH-Frequenzen für DMS, DiPS und DPhS sind im Einklang mit den FTIR-Messungen: DMS: 2146,2 cm⁻¹ (gemessen: 2146 cm⁻¹), DiPS: 2123,0 cm⁻¹ (gemessen: 2122 cm⁻¹), und DPhS: 2151,8 cm⁻¹ (gemessen: 2154 cm⁻¹). An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass sich die oberflächengebundenen Moleküle in ihrem Schwingungsverhalten ähnlich wie in der Gasphase verhielten und die Abweichung bei DMS kleiner als 0,2 cm⁻¹ war.

Die Halbwertsbreite (FWHM) der SiH-Streckschwingung beim DMS betrug ca. 50 cm⁻¹ und war somit wesentlich breiter als die der atomar ebenen Si(111)-(1x1):H-Oberfläche mit ca. 0,9 cm⁻¹. Auf der DMS-Oberfläche, sowie bei den anderen Dialkyl- und Diarylsilyloberflächen war die SiH-Funktionalität über eine relativ flexible Siloxanbrücke angebunden, was zur Folge hatte, dass die

SiH-Bande je nach (chemischer) Umgebung mit einer anderen Frequenz schwang. Die Oszillatoren waren daher entkoppelt, im Gegensatz zur Si(111)-(1x1):H-Oberfläche, bei der die Schwingungen gekoppelt sind. Diese Entkopplung führte zu einer heterogenen Linienverbreiterung. Die Lage der SiH-Bande konnte für die DtBS-Oberfläche mangels Integral für die *tert*-Butylgruppe nicht berechnet werden. Auf der Grundlage der guten Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten für die SiH-Banden von DMS, DiPS und DPhS war es berechtigt, anhand der gemessenen Absorptionsfrequenz von DtBS bei 2157 cm^{-1} das entsprechende Inkrement zu errechnen. Demnach konnte nach der Methode von *Smith* und *Angelotti* für die *tert*-Butylgruppe ein Inkrement von $711,2\text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden.

6.2.1.2. Selektive Oxidation unterschiedlicher SiH-Funktionalitäten

Die SiH-Funktionalität der untersuchten Dialkylsilane $\text{-R}_2\text{SiH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{i-Pr}, \text{t-Bu}$) und des Diarylsilans $\text{-Ph}_2\text{SiH}$ konnte in einer darauffolgenden Reaktion selektiv oxidiert werden. Die Oxidation dieser oberflächengebundenen Moleküle erfolgte in einer wässrigen $0,01\text{ M KMnO}_4$ -Lösung bei RT. Die SiH-Bindung wurde vollständig zum Silanol umgewandelt. Die Reaktionszeit betrug zwischen 30 min für DMS und 10 min für DiPS (siehe Abbildung 6.3).

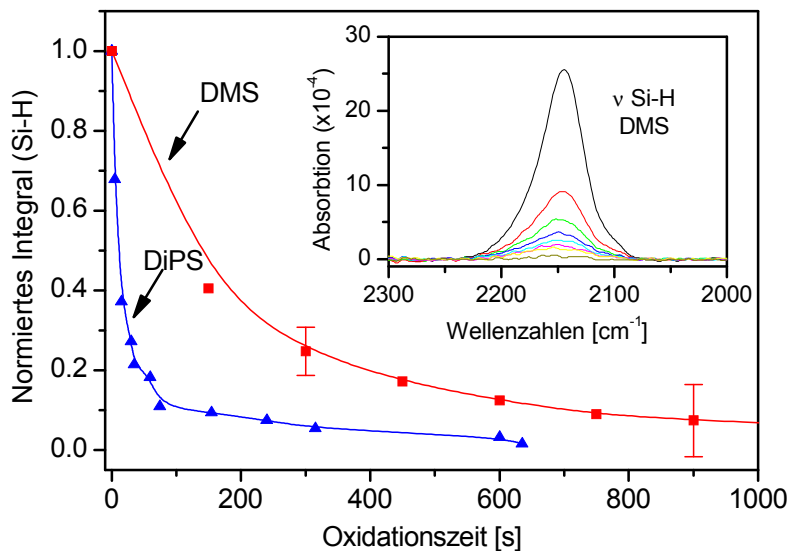


Abb. 6.3: Abnahme der SiH-Bande während der Oxidation.

Um die Ergebnisse der Oxidationsexperimente zu untermauern, wurden weitere Messungen durchgeführt. Beim Eintauchen einer TMS-Oberfläche in eine 0,01 M wässrige Permanganat-Lösung konnte jedoch keine Abnahme der CH-Banden im IR-Spektrum beobachtet werden. Diese Beobachtung deckt sich mit der Aussage, dass Methylgruppen inert gegenüber Oxidation in wässrigen KMnO_4 -Lösungen sind [mao87]. Zusätzlich wurden als Blindprobe sowohl die DMS- als auch die DiPS-Proben in Wasser getaucht und dabei die SiH- und CH-Schwingungsbanden beobachtet. Die FTIR-Spektren zeigten keine nennenswerte Abnahme dieser Banden, was eindeutig bewies, dass MnO_4^- -Ionen für die Oxidation der SiH-Funktionalität nötig waren. Dies ließ vermuten, dass die ursprüngliche Molekülstruktur erhalten blieb und eine selektive, nahezu vollständige Umwandlung von SiH zu SiOH stattfand.

Die Reaktionen des oberflächengebundenen freien Hydrides der SiH-Bindung, wurden mit FTIR-Spektroskopie untersucht. Während der Oxidation der SiH-Gruppe nahm deren Signal exponentiell ab, bis es vollständig verschwunden war (s. Abb. 6.3). Während der Oxidation von SiH zu SiOH zeigten die CH-Streckschwingungen der silylierten Dialkyl- und Diaryloberflächen einen *hypsochromen shift* (Blauverschiebung) von 2 - 3 cm^{-1} . Diese Verschiebung zu höheren Wellenzahlen kann durch die Veränderung der chemischen Umgebung der Methylgruppen erklärt werden. Wegen des elektronenanziehenden Effektes des elektronegativeren Sauerstoffatoms der Hydroxy-Gruppe verändert sich die Elektronendichte am Siliziumatom. Durch diesen Effekt wurden die CH-Schwingungen der chemisorbierten DMS-, DiPS-, DiBS- und DPhS-Gruppen beeinflusst.

Die Oxidation zum Silanol kann analog der Oxidation von tertiären Wasserstoffatomen zu einer Hydroxygruppe beschrieben werden [bra70]. Eine detaillierte Beschreibung dieses Einelektronenprozesses ist in Kapitel 2.2.2. zu finden. Das durch diesen Prozess im ersten Schritt gebildete Silylkation bzw. -radikal war stabiler, wenn es mit zwei Isopropyl- statt mit zwei Methylgruppen substituiert war, was allerdings auch eine geringere Aktivierungsenergie der DiPS- im Vergleich zur DMS-Oxidation zur Folge hatte.

6.2.1.3. Siloxankettenwachstum (bottom-up)

An der durch die Oxidationsreaktion frisch gebildeten Silanolgruppe der Terminierung konnten in einer Folgereaktion weitere Kondensationsreaktionen durchgeführt werden. Dieser Vorgang wird im Folgenden am Beispiel von DMS genauer diskutiert. Die aus der Oxidation von DMS entstandene HydroxyDMS-Terminierung konnte in einer weiteren Kondensationsreaktion zu einem Tetramethyldisiloxan (DMS₂) umgesetzt werden. Diese Art von Kettenwachstum wurde bis zur dritten Lage, einem Hexamethyltrisiloxan (DMS₃), fortgesetzt wobei es keine Hinweise gab, dass dieses eindimensionale Siloxankettenwachstum nicht weiter fortgesetzt werden konnte. Der elektronenanziehende Effekt des Sauerstoffs auf das Siliziumatom wurde durch die Veretherung kompensiert [att68]. Dies hatte zur Folge, dass das Signal der CH-Bande wieder bei der ursprünglichen Wellenzahl zu finden war (*bathochromer* shift). Das Kettenwachstum und die damit verbundene Zunahme von zwei Methylgruppen pro Siloxaneinheit konnte anhand der Intensitätszunahme des CH-Signals verfolgt werden. Ebenso erschien die SiH-Bande wegen der Kettenlängenzunahme leicht *bathochrom* verschoben [smi59]. Aufgrund der Tatsache, dass die Umsetzung bei der Kondensationsreaktion nicht 100 % betrug, erreichte die SiH-Bande nicht ihre ursprüngliche Intensität. Abbildung 6.4 zeigt eine Übersicht über die IR-Spektren des Siloxaneinheit um Siloxaneinheit stattfindenden eindimensionalen Kettenwachstums.

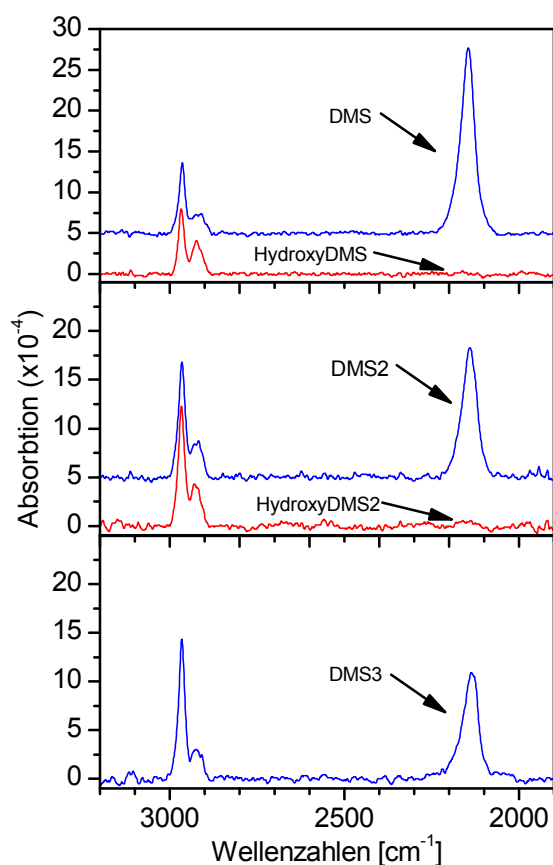


Abb. 6.4: IR-Spektren des Kettenwachstums.

6.2.2. Transmissionsmessungen der chlor- und methylterminierten Oberflächen

6.2.2.1. Die chlorierte Oberfläche

Die Si(111):Cl-Oberfläche wurde ausgehend von der Si(111):H-Oberfläche photochemisch in einer Chlorgasatmosphäre erzeugt. Die reaktiven Chlorgasradikale wurden durch UV-Licht ($\lambda > 305 \text{ nm}$) generiert und reagierten sofort mit den Wasserstoffatomen der Oberfläche. Als Nebenprodukt entstand freies HCl. Das überschüssige Chlorgas musste mit Argon ausgetrieben werden, da ein Absaugen des Chlorgases mittels Vakuumpumpe sofort die chlorierte Oberfläche zerstört hätte. Die in Abbildung 6.5 gezeigten Transmissionsspektren ergeben sich aus dem Quotienten eines Si(111):H-Einkanalspektrums und dem der daraus erzeugten Si(111):Cl-Oberfläche. Die Messungen wurden bei der gleichen Waferposition aufgenommen. Die Banden der Si(111):H-Referenz ($\nu \text{ Si-H} = 2083 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta \text{ Si-H} = 626 \text{ cm}^{-1}$) zeigten ein negatives Signal, wohingegen die „dazugekommenen“ Si(111):Cl-Banden

(ν Si-Cl = 586 cm^{-1} und δ Si-Cl = 528 cm^{-1}) positive Peaks aufweisen. Die Spektren und Bandenpositionen sind identisch mit den in der Literatur von Rivillon *et al.* [riv05] gezeigten Spektren.

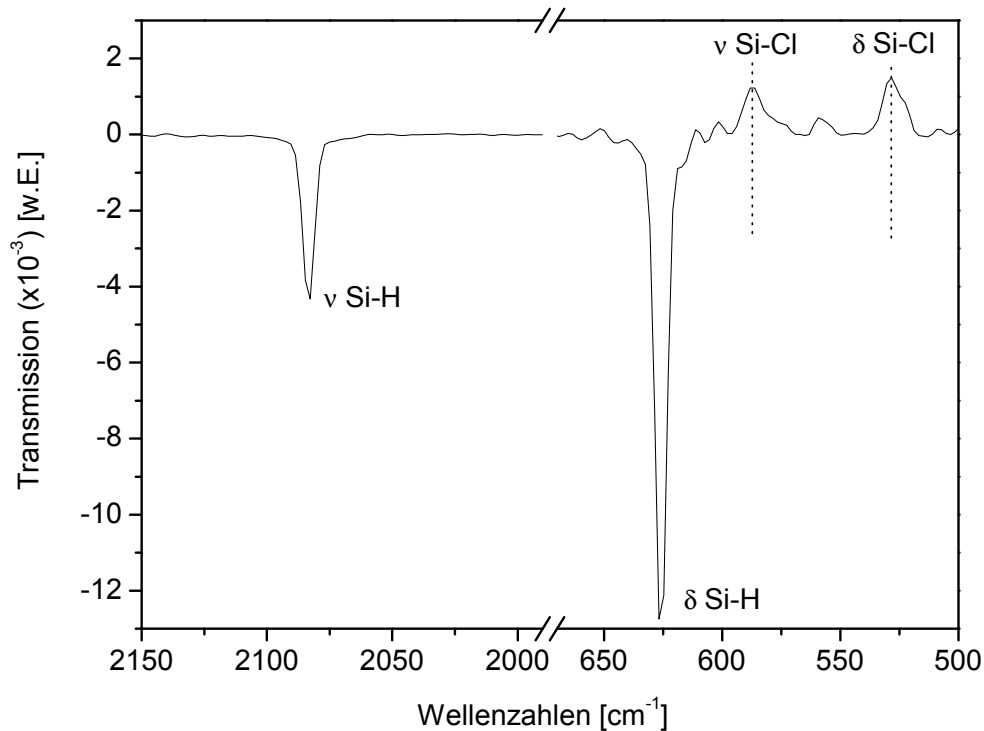


Abb. 6.5: Transmissionsspektrum der chlorierten und wasserstoffterminierten Oberfläche.

6.2.2.2. Die methylierte Oberfläche

Die im vorangegangenen Schritt erzeugte Si(111):Cl-Terminierung wurde durch dreistündiges Eintauchen in eine CH_3MgCl -Lösung (*Grignard*-Lösung) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ zur methylierten Oberfläche umgesetzt. Das Transmissionsspektrum (Abb. 6.6) wurde aus der Division des Si(111):Cl-Einkanalspektrums mit dem der daraus hergestellten Si(111): CH_3 -Oberfläche erhalten. Die charakteristischen IR-Banden der methylierten Oberfläche waren: ν_{as} C-H bei 2966 cm^{-1} und ν_s C-H bei 2933 cm^{-1} , δ Si- CH_3 bei 1258 cm^{-1} , β Si- CH_3 bei 754 cm^{-1} und ν Si-C bei 678 cm^{-1} . Das Spektrum war identisch mit den in der Literatur erwähnten Banden [riv07] und somit ein eindeutiger Beweis, dass es möglich ist, die methylierte Oberfläche mit herkömmlicher Schutzgaschemie in einem *Schlenk*kolben und ohne „Glovebox“ herzustellen.

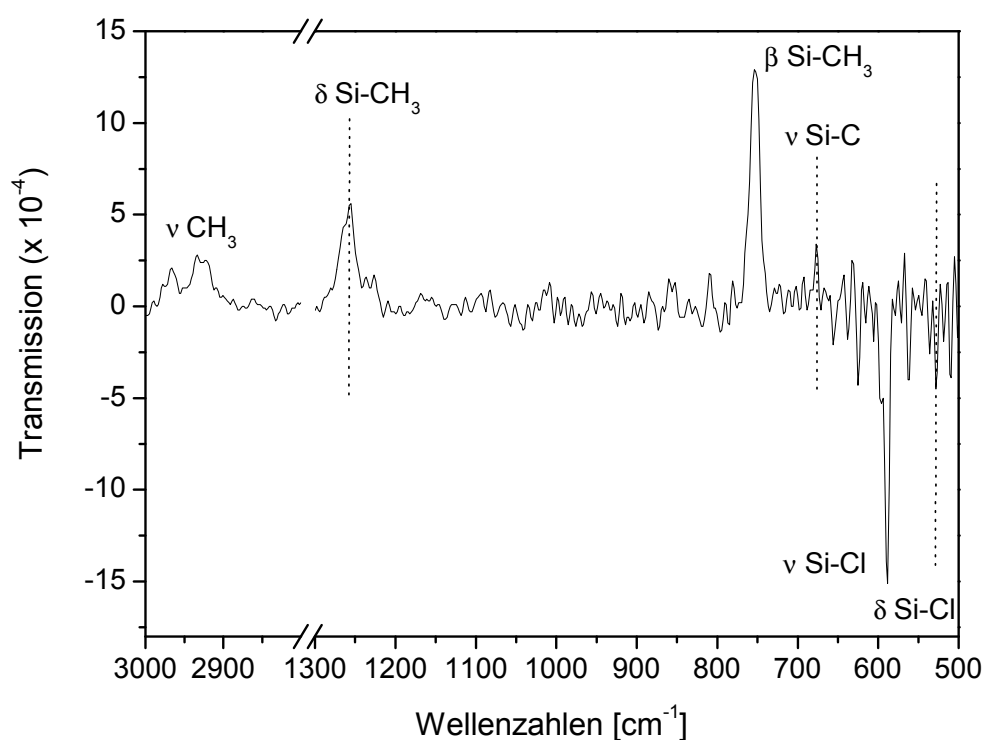


Abb. 6.6: Transmissionsspektrum der methylierten Oberfläche.

In Tabelle 6.4 sind die charakteristischen Banden der Si(111):H-, Si(111):Cl- und Si(111):CH₃-Terminierungen zusammengefasst.

Tab. 6.4: Zusammenfassung der charakteristischen Banden der Si(111):H-, Si(111):Cl- und Si(111):CH₃-Oberflächen.

Position [cm ⁻¹]	Bandenbezeichnung	Zuordnung
Si(111):H		
2083	ν SiH	SiH-Streckschwingung
626	δ SiH	SiH-Biegeschwingung
Si(111):Cl		
586	ν SiCl	SiCl-Streckschwingung
528	δ SiCl	SiCl-Biegeschwingung
Si(111):CH ₃		
2966	ν_{as} CH ₃	asymmetrische CH-Streckschwingung
2933	ν_s CH ₃	symmetrische CH-Streckschwingung
1258	δ Si-CH ₃	SiCH ₃ -Deformationsschw. (<i>umbrella mode</i>)
754	β Si-CH ₃	SiCH ₃ -Deformationsschw. (<i>rocking mode</i>)
678	ν Si-C	Si-C Streckschwingung

6.3. XPS an dimethylsilylierten Oberflächen

Um die IR-Ergebnisse über das Kettenwachstum zu bekräftigen, wurden XPS-Messungen auf Proben mit unterschiedlichen Siloxankettenlängen durchgeführt. In Abbildung 6.7 ist der Si 2p-Peak bei 103,7 eV aus dem XPS-Spektrum dargestellt. Man erkennt die Dominanz des Si^{4+} -Anteils der thermischen Oxidschicht des Siliziumwafers. Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen, konnte der Si 2p-Peak des oxidierten Siliziumwafers Si(ox) (Blindprobe) mit einer einzigen *Voigt*-Funktion für Si^{4+} angepasst werden. Bei den silylierten Oberflächen war dies nicht mehr möglich, da eine Schulter bei 101,7 eV hinzukam. Diese wurde dem Si^{2+} zugeordnet und stammte von der Siloxankette. Das Si^{2+} -Signal wurde integriert und lieferte somit einen weiteren Hinweis auf das Kettenwachstum.

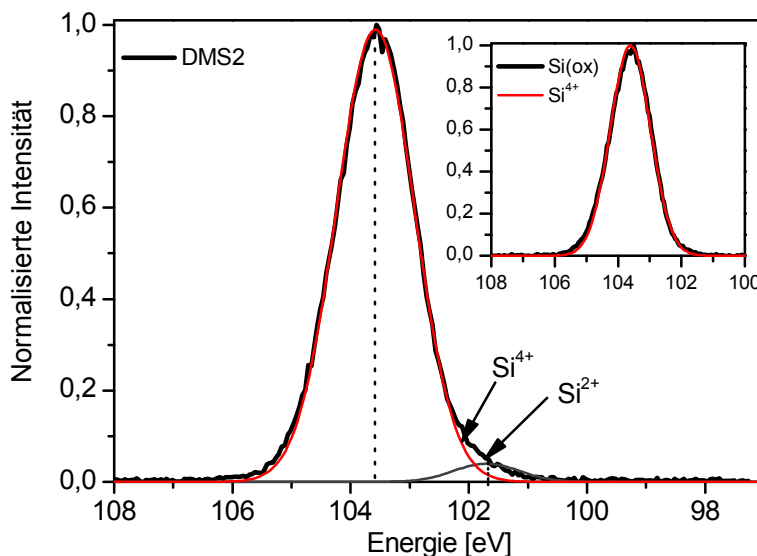


Abb. 6.7: Si 2p-Peak von DMS2 und von Si(ox).

Abbildung 6.8 verdeutlicht die lineare Zunahme des Si^{2+} -Signals mit wachsender Kettenlänge. Der kleine Beitrag des Si^{2+} -Peaks bei $n = 0$ ($n = \text{Anzahl der Dimethylsiloxaneinheiten } [-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]$) ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass auch im thermischen Oxid des Siliziumwafers einige wenige Valenzen nicht abgesättigt waren.

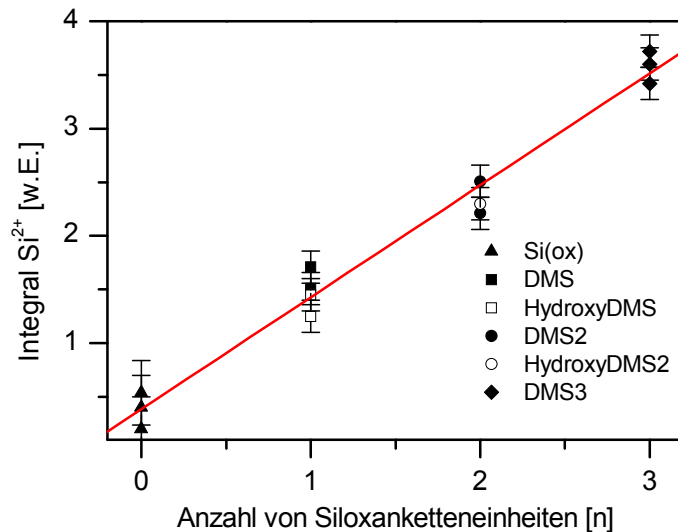


Abb. 6.8: Zunahme des normierten Integrals des Si²⁺-Peaks beim Kettenwachstum.

Die Messpunkte der oxidierten Spezies (HydroxyDMS, HydroxyDMS2) zeigen deutlich, dass während der Oxidation der SiH-Gruppe von DMS bzw. DMS2 die Funktionalisierung nicht hydrolysiert wurde. Die Oxidation in einer wässrigen KMnO₄-Lösung ist hochspezifisch für freie Siliziumhydride, wie das von DMS und DMS2. Die schrittweise Verlängerung der Siloxankette kann mit XPS nachgewiesen werden. Um die Ergebnisse zu bestätigen wurden die Messungen auf verschiedenen, getrennt voneinander präparierten, Proben an mindestens zwei verschiedenen Messpunkten durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse konnte somit ebenso gezeigt werden, wie die Tatsache, dass innerhalb der Auflösungs- und Fehlergrenzen der XPS-Spektren die organischen (sub)Monolagen homogen ausgebildet waren.

6.4. SE an dimethylsilylierten Oberflächen

Wie die jüngsten Ergebnisse von *Prunici* [pru07], [pru08] zeigten, konnte die Empfindlichkeit der SE erheblich verbessert werden, wenn die Schichtdickenmessungen in Echtzeit während der laserinduzierten Oxidation einer organischen Schicht durchgeführt und dabei die Probenposition nicht verändert wurde. Diese verbesserte Methode erlaubte Schichtdickenmessungen bis in den Subnanometerbereich. Die Abnahme der Schichtdicke

wurde berechnet aus den entsprechenden Änderungen der ellipsometrischen Winkel die in Echtzeit aufgenommen wurden. Während des Experimentes bildeten sich CO_2 , H_2O und H_2CO als Oxidationsprodukte. Ein *Cauchy*-Modell mit einem Wert von $n_0 = 1,45$ für den Brechungsindex wurde bereits in früheren Arbeiten [bar01], [son06], [was89] erfolgreich zur Beschreibung der optischen Konstanten von organischen Terminierungen verwendet. Zur Bestimmung der effektiven Schichtdicke wurde in der hier vorliegenden Arbeit ebenfalls dieser Wert benutzt. Die Fehlerabschätzung ergab einen Wert von $\sim 10\%$, was einem Schichtdickenfehler in der gleichen Größenordnung entsprach.

Die für DMS, DMS2 und DMS3 charakteristischen *in situ*-Messungen, die innerhalb von fünf Minuten durchgeführt wurden, sind in Abbildung 6.9 präsentiert.

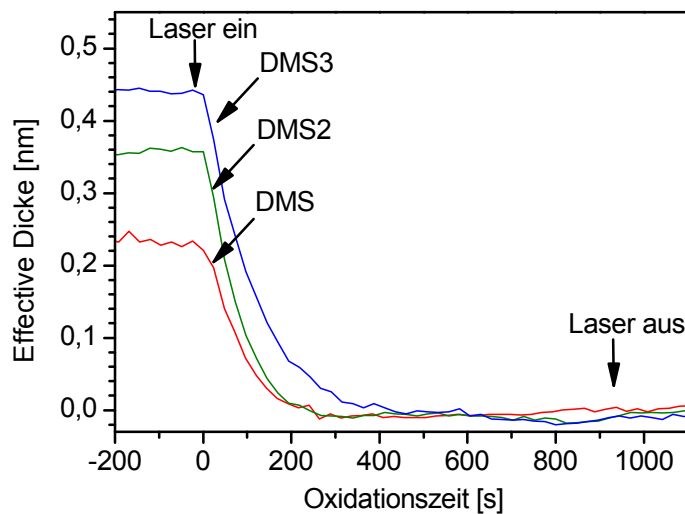


Abb. 6.9: Schichtdickenabnahme der verschiedenen DMS-Kettenlängen bei den Oxidationsexperimenten.

Aus der Graphik kann eine effektive Schichtdickenänderung für die DMS-Schicht von $\sim 0,24$ nm, für DMS2 von $\sim 0,36$ nm und für DMS3 von $\sim 0,44$ nm bestimmt werden. Die Zunahme der Schichtdicken mit wachsender Kettenlänge war nicht linear und geringer als vermutet. Dies konnte anhand der literaturbekannten Tatsache erklärt werden, dass Siloxane unter UV-Bestrahlung zusätzlich eine photochemische Quervernetzungsreaktion eingehen [gra04a],

[vas94]. Demzufolge bildeten sich auf der Oberfläche zusätzliche Siliziumoxid-Bindungen, was zu einer wachsenden Siliziumoxidschicht führte.

Tatsächlich wurde bei der Bestrahlung von flüssigem PDMS (Polydimethylsiloxan) mit VUV-Licht in einer Stickstoffatmosphäre solch eine schrittweise photochemisch induzierte Umwandlung zu einer amorphen Siliziumoxidschicht beobachtet [döl09]. Ein weiterer zu berücksichtigender Punkt ist die Tatsache, dass die Umsetzung der Kondensationsreaktion einer HydroxyDMS-Spezies zur nächst höheren Siloxankette nicht vollständig ablief. Der bei diesen Echtzeit-Schichtdickenmessungen auftretende Fehler hing von der Stabilität des Ellipsometers ab. Die Empfindlichkeit des Ellipsometers wurde auf $\sim 0,02$ nm abgeschätzt [sal09].

6.5. LITD an den anorganischen Oberflächen und der methylierten Oberfläche

Die laserinduzierte thermische Desorption war sehr gut zur Untersuchung der anorganischen Oberflächen (Si(111):H, :Cl, :Br, :I) geeignet. Mit ihrer Hilfe konnte über die Desorption der charakteristischen Massen zweifelsfrei die Bindung von Wasserstoff-, Chlor-, Brom- bzw. Iodatomen an einen Silizium(111)-Einkristall nachgewiesen werden. Gerade für die bromierte und die iodierte Oberfläche, deren Schwingungsbanden nicht mit dem vorhandenen IFS66 vs FTIR-Spektrometer gemessen werden konnten, war dies die einzige eindeutige Charakterisierungsmöglichkeit.

In einem ersten Schritt ging es darum, den Nd:YAG-Laser einzubauen, den Strahl einzukoppeln und zu homogenisieren, so dass der Erhalt eines guten Desorptionssignals von einer mehrere Quadratmillimeter großen Messfläche ohne gleichzeitige Ablation von Probenmaterial möglich war. In einem zweiten Schritt gelang es, mittels der Si(111):H- und der DMS-Oberfläche die Mono- bzw. Submonolagensensitivität des Systems nachzuweisen und zu optimieren. Im letzten Schritt konnten dann schließlich die Messungen zur Charakterisierung der anorganischen Oberflächen und der methylierten Oberfläche durchgeführt werden.

Alle mit LITD untersuchten Oberflächen zeichneten sich durch ihre einfache topologische und chemische Beschaffenheit aus. Da es sich um atomare Oberflächenterminierungen handelte (im Vergleich zu molekularen, wie es bei den organischen der Fall war), waren deren Desorptionskurven einfach zu interpretieren, da es zu keinem Fragmentierungsverhalten bei der Desorption kommen konnte. Die Abschätzung der Oberflächentemperatur zur Spektreninterpretation erfolgte mithilfe einer von *Lomonosov* geschriebenen *Mathcad*[®]-Routine.

6.5.1. LITD der wasserstoffterminierten Oberfläche

Die Si(111):H-Oberfläche zeichnete sich durch mehrere Vorteile aus. Sie war wohl definiert, atomar eben, ins UHV problemlos transferierbar und ihre Präparation war in der Arbeitsgruppe schon optimiert [lam02]. Es war schon seit längerem bekannt, dass Wasserstoffatome rekombinativ als molekularer Wasserstoff von der Oberfläche desorbieren. Dies wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen detailliert untersucht [koe91], [pus98], [sag02]. Aus den bereits geschilderten Gründen erwies sich die Si(111):H-Oberfläche als ideal zur Temperaturabschätzung und zur Optimierung der apparativen Einstellungen, wie Homogenisator, Fokus, Messfläche und SEV-Spannung. Die Auswirkungen von Laserleistung und Flugstrecke auf die Flugzeitverteilung sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Des Weiteren war die Si(111):H-Oberfläche die Grundlage zur Herstellung aller darauffolgender Terminierungen wie Si(111):Cl, Si(111):Br, Si(111):I und Si(111):CH₃.

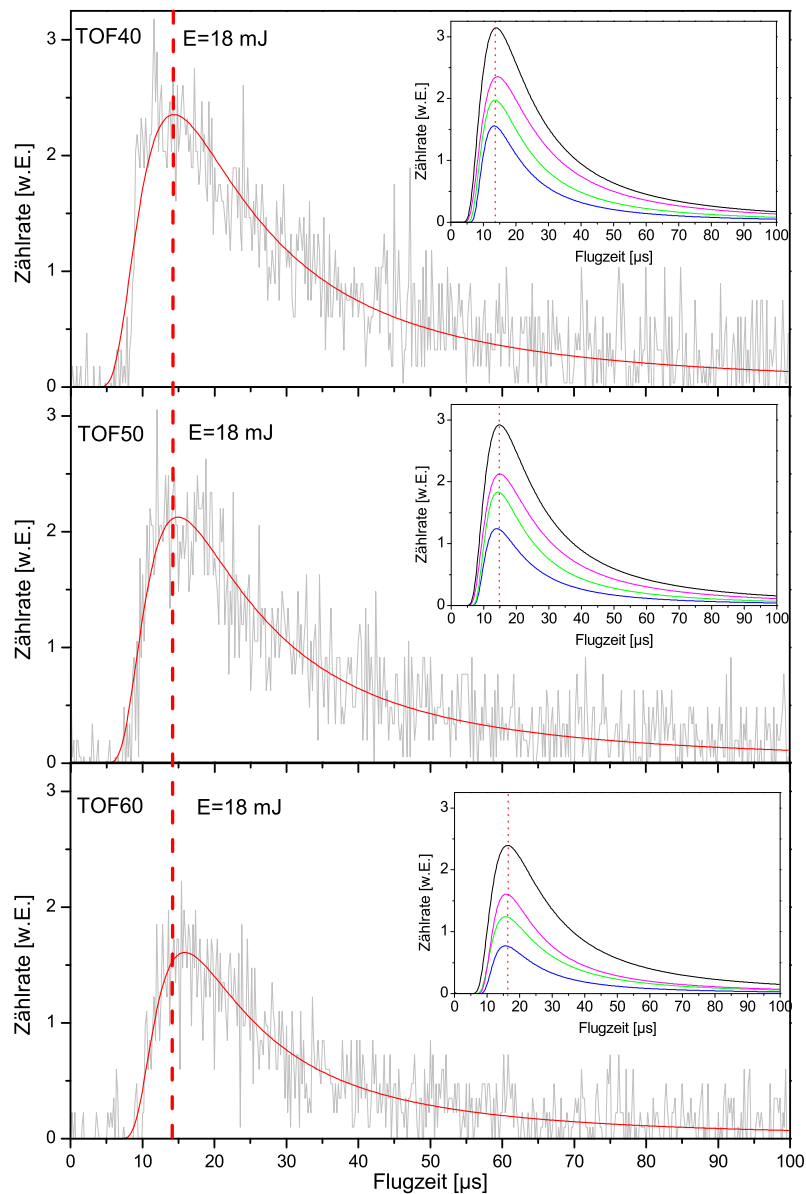


Abb. 6.10: Über 7 Einzelmessungen gemittelte LITD-Massendesorptionsverteilungen von Si(111):H bei der Masse 2 u, einer Laserleistung von 18 mJ bei drei verschiedenen Flugstrecken. TOF40 entspricht einer Flugstrecke von 42 mm, TOF50 von 51 mm und TOF60 von 61 mm. Man erkennt eindeutig eine Verschiebung des Desorptionsmaximums bedingt durch die längere Flugstrecke. Bei TOF40 liegt es bei ca. 14 μs , bei TOF50 bei ca. 15 μs und bei TOF60 bei ca. 16 μs . Die miniaturisierten Graphiken der verschiedenen Flugstrecken zeigen die angepassten LITD-Verteilungen bei unterschiedlichen Laserleistungen (24 mJ, 18 mJ, 15 mJ und 13 mJ).

6.5.2. Abschätzung der realen Oberflächentemperaturen

Die bei den Desorptionsexperimenten erhaltenen Flugzeitverteilungen konnten durch eine daran angepasste invertierte *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung (Gl. 4.4) beschrieben werden. Daraus wurden Rückschlüsse auf die

Desorptionstemperatur (T) und die Masse (m) der desorbierenden Atome bzw. Moleküle gezogen. Die Desorptionsausbeute konnte aus dem Integral der Desorptionskurven ermittelt werden. Das grundsätzliche Problem bei der Anpassung bestand darin, dass aufgrund der zwei Unbekannten (m und T) mehrere Lösungen möglich waren. Physikalisch sinnvolle Lösungen ergaben sich nur mit Kenntnis entweder der desorbierenden Masse oder der Oberflächentemperatur. Bei der Verwendung der LITD zur Untersuchung unbekannter Oberflächentypen und Funktionalisierungen gab es für die Oberflächentemperatur und die Masse des desorbierenden Teilchens keinen Anhaltspunkt. Da die Masse unbekannt war, spielte eine gute Abschätzung der Oberflächentemperatur eine Schlüsselrolle bei der Auswertung der Messungen, weshalb dafür ein guter Ansatz gefunden werden musste.

Ein in der Literatur weit verbreitetes Vorgehen ist die analytische oder numerische Berechnung der Temperaturverteilung auf der Oberfläche [abr87], [car00], [jai81], [lax77], [rea65]. Ein bedeutender Nachteil dieser Methoden besteht jedoch darin, dass in beiden Fällen derart viele Annahmen getroffen werden müssen, dass sie die Genauigkeit der Temperaturbestimmung negativ beeinflussen. Des Weiteren ließen sich die Berechnungen nur schwer auf Ihre Richtigkeit überprüfen. Der Temperaturfehler wirkte sich direkt auf den Fehler bei der zu bestimmenden Masse des desorbierenden Teilchens aus. Für eine genaue Oberflächencharakterisierung mittels LITD war es daher unabdingbar, die reale Oberflächentemperatur anhand der experimentellen Ergebnisse abzuschätzen.

Der Ansatz, der dieser Arbeit zugrunde liegt, beruht auf der Verwendung von gut definierten Oberflächen, deren desorbierende (Haupt-)Spezies bekannt ist. Folglich blieb die Temperatur der einzige unbekannte Parameter in Gleichung 4.4.

Bei der Desorption von der Oberfläche befanden sich die Desorbate im thermischen Gleichgewicht mit dieser, daher konnte aus dem gemessenen Desorptionsverlauf direkt die Oberflächentemperatur bestimmt werden. Bei der rekombinativen Desorption von Si(111):H desorbiert H_2 ($m = 2 \text{ u}$) und bei der

Desorption von den halogenierten Oberflächen Si(111):Cl ^{35}Cl bzw. ^{37}Cl ($m = 35$ u bzw. 37 u), bei Si(111):Br ^{79}Br bzw. ^{81}Br ($m = 79$ u bzw. 81 u) und bei Si(111):I ^{127}I ($m = 127$ u). Die Masse des desorbierenden Atoms bzw. Moleküls war daher bekannt. So konnte auf diesem Weg für eine bestimmte Laserleistung die Temperatur der bestrahlten Siliziumoberfläche bestimmt werden.

Anhand der Massendifferenz der Chlor- bzw. Bromisotope konnte eine Massengenauigkeit von 2 u bestimmt werden. Die Intensität des Desorptionssignals entsprach dem jeweiligen Isotopenverhältnis. Mit der Variation der Flugstrecke konnte der Desorptionswinkel geändert werden. Je kleiner dieser wurde, desto größer wurde die bestimmte Oberflächentemperatur. Die Begründung dafür liegt in der Tatsache, dass die Teilchen mit der höchsten kinetischen Energie senkrecht zur Oberfläche desorbieren. Die detektierte Teilchenenergie wurde folglich geringer, je größer der Detektionswinkel war.

Die entwickelte *Mathcad*[®]-Routine arbeitete nach folgendem Prinzip: Der durch den Homogenisator erzeugte Messspot war eine Mischung aus Linien- und Punktfokus. Dies wurde in einem ersten Schritt bei der Kurvenanpassung berücksichtigt und ebenfalls als Fitparameter eingesetzt. Wie aus Gleichung 4.4 ersichtlich, bestimmte n maßgeblich den Kurvenanstieg. In einem zweiten Schritt wurde dann der abfallende Teil der Desorptionskurve angepasst. Diese numerische Methode zur Temperaturabschätzung lieferte relativ genaue Resultate, da gleichzeitig vier verschiedene Desorptionskurven der gleichen Masse und Detektionswinkel angepasst wurden, die allerdings bei verschiedenen Laserleistungen aufgenommen wurden. Dies setzte einen linearen Zusammenhang zwischen Laserfluenz und Oberflächentemperatur voraus. Eine Änderung des Aggregatzustandes würde diese Linearität aufheben, da dann der größte Anteil der Energie durch die Phasenumwandlung gebunden würde und der Desorption somit nicht mehr zur Verfügung stünde. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserleistungen wurden so gewählt, dass die Siliziumoberfläche nie über den Schmelzpunkt von 1685 K hinaus erhitzt wurde und somit die Laserfluenz/Temperatur-Linearität gewährleistet war.

Die Temperaturabschätzung erfolgte aus Desorptionsverteilungen der wasserstoffterminierten (Abb. 6.11) und methylierten (Abb. 6.12) Oberfläche.

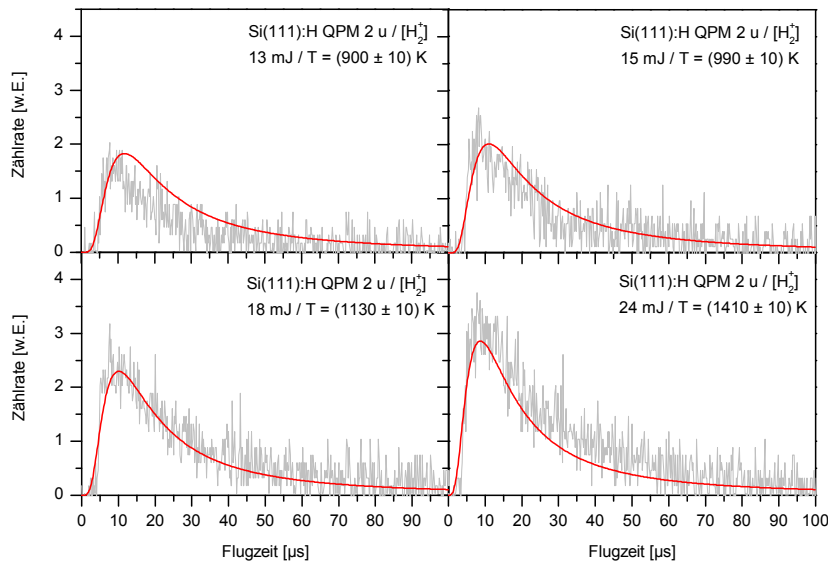


Abb. 6.11: Bestimmung der Oberflächentemperatur anhand der Si(111):H-Oberfläche.

Die Abbildung 6.11 zeigt, dass es möglich war mit Hilfe der *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung das Desorptionssignal zu beschreiben. Die *Mathcad*[®]-Routine passte am besten die beiden Verteilungen mit mittleren Energien (15 bzw. 18 mJ) an. Die errechneten Desorptionstemperaturen liegen in einem vernünftigen Bereich.

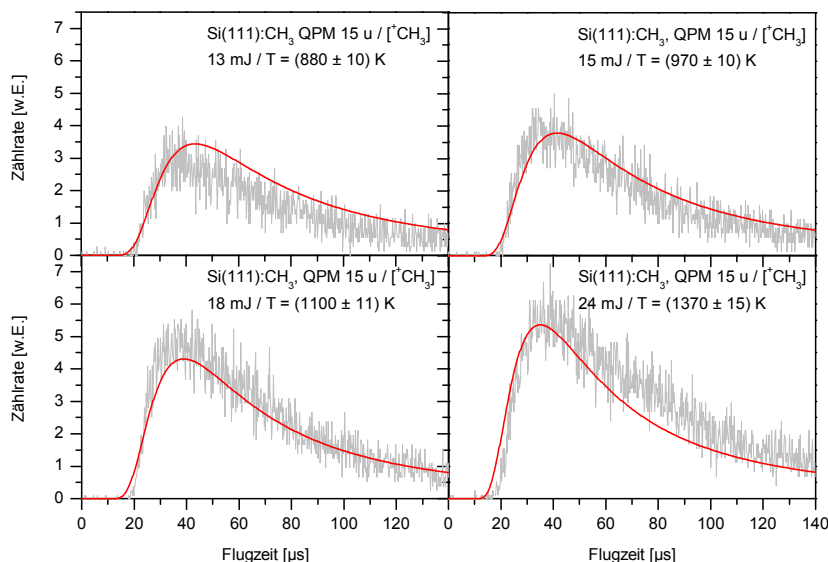


Abb. 6.12: Bestimmung der Oberflächentemperatur anhand der Si(111):CH₃-Oberfläche. Abbildung 6.12 zeigt die gefitteten Desorptionskurven einer methylierten Oberfläche bei der Masse 15 u [⁺CH₃]. Auch hier war die Anpassung der beiden

mittleren Spektren am besten und die errechneten Desorptionstemperaturen ergaben sinnvolle Werte.

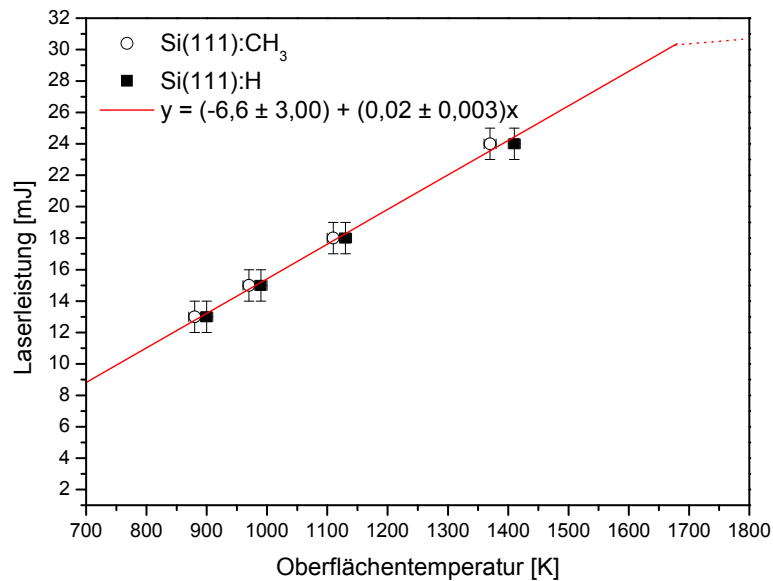


Abb. 6.13: Leistungs-Oberflächentemperatur-Diagramm, das innerhalb der Fehlergrenzen die Linearität zwischen Laserleistung und Oberflächentemperatur zeigt. Die gestrichelte Linie soll die Aggregatzustandsänderung durch Aufschmelzen von Silizium andeuten.

Abbildung 6.13 fasst die Desorptionstemperaturen aus Abbildungen 6.11 und 6.12 zusammen. Innerhalb der Fehlergrenzen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Laserleistung und Oberflächentemperatur. Dieser wurde anhand zweier verschiedener, voneinander unabhängiger Oberflächen und somit Desorptionsmassen nachgewiesen. Die in Abbildung 6.13 dargestellte Kalibrationsgerade konnte daher im Bereich unterhalb der Schmelztemperatur des Siliziumeinkristalls zur Temperaturabschätzung verwendet werden.

6.5.3. LITD der oxidierten Oberfläche

Die LITD-Messungen auf thermisch oxidierten Si(111)-Einkristalloberflächen wurden als „Blindprobe“ durchgeführt um sicherzustellen, dass die auf den funktionalisierten Proben detektierten Massen auch tatsächlich von der Funktionalisierung und nicht von der Siliziumoberfläche selbst erzeugt wurden. Wie bereits beschrieben war die Siliziumoxidoberfläche der Ausgangspunkt, mit der die Si(111):H und alle weiteren halogenierten Oberflächen sowie die

methylierte Oberfläche erzeugt wurden. Die bei diesen Messungen gewählten Parameter (SEV-Verstärkerspannung, Laserleistung und Flugstrecke) waren identisch mit den bei den anderen gemessenen Terminierungen verwendeten Einstellungen. Abbildung 6.14 zeigt die intensivsten Flugzeitverteilungen der Massen, die auf der Siliziumoxidoberfläche gemessen wurden.

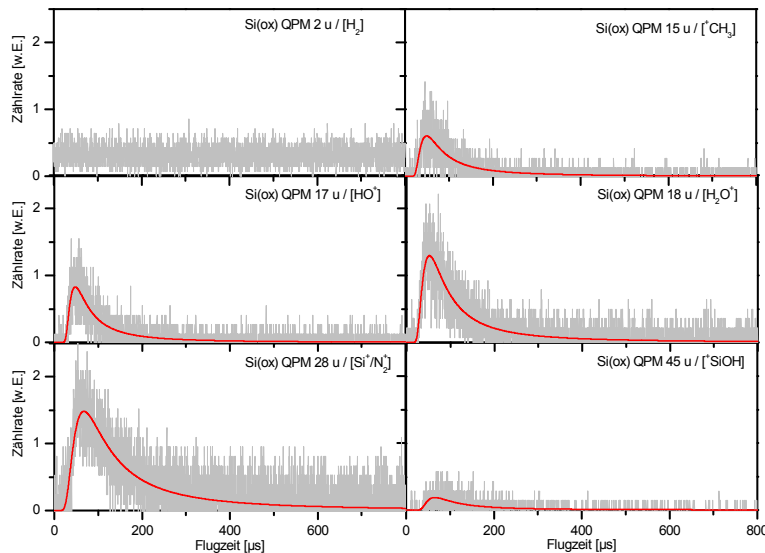


Abb. 6.14: Flugzeitverteilung der Desorptionsmassen einer frisch oxidierten Siliziumoberfläche mit thermischem Oxid, dem Ausgangssubstrat einer jeden halogenierten und methylierten Funktionalisierung. Die Laserleistung betrug (24 ± 1) mJ, der höchsten Leistung mit der eine Oberfläche mit LITD untersucht wurde.

Die Flugzeitverteilungen (Abb. 6.14) wiesen Signale für die Massen 17 u [HO^+], 18 u [H_2O^+] und 28 u [Si^+/N_2] auf, die bei der Desorption von Wasser und Stickstoff entstanden. Dies war für eine hydrophile Siliziumoxidoberfläche nicht unerwartet [niw92]. Durch die Verbrückung von Oberflächensilanolgruppen, dem sogenannten Altern, entstand zusätzlich Wasser. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen von *Sneh* und *George* [sne95].

Die Desorption von Silizium aus dem dicken thermischen Oxid trägt sowohl zum Signal bei der Masse 28 u, als auch zum Signal des Massenfragmentes bei 45 u [$^+\text{SiOH}$] bei. Das Desorptionssignal bei der Masse 15 u lässt sich auf die Desorption und Fragmentierung von adsorbierten Kohlenwasserstoffverunreinigungen zurückführen. Diese Kontaminationen waren trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nicht vollständig zu vermeiden.

Tab. 6.5: Mittels LITD auf einer mit einem thermischen Oxid überzogenen Si(111)-Oberfläche gemessene Massenfragmente. Die Kürzel in der Signalspalte stehen für die ermittelte Intensität. Ihre Bezeichnungen leiten sich aus der Spektroskopie ab und stehen für: stark (**s**), mittelstark (**m**), weniger stark (**w**) und keine (—).

Masse [u]	Fragment	Signal	Masse [u]	Fragment	Signal
2	H ₂ ⁺	—	65	Si ³⁷ Cl ⁺	—
15	CH ₃ ⁺	w	79	⁷⁹ Br ⁺	—
17	HO ⁺	w	81	⁸¹ Br ⁺	—
18	H ₂ O ⁺	s	98	Si ³⁵ Cl ₂ ⁺	—
28	N ₂ ⁺ , Si ⁺	w	102	Si ³⁷ Cl ₂ ⁺	—
35	³⁵ Cl ⁺	—	107	Si ⁷⁹ Br ⁺	—
37	³⁷ Cl ⁺	—	109	Si ⁸¹ Br ⁺	—
45	SiOH ⁺	s	127	¹²⁷ I ⁺	—
63	Si ³⁵ Cl ⁺	—			—

Wie aus Tabelle 6.5 ersichtlich, waren auf dem Oxid, also dem unfunktionalisierten Trägermaterial, keine charakteristischen Massenfragmente der halogenierten Terminierungen und methylierten Oberfläche zu finden, die bei der Auswertung zu berücksichtigen gewesen wären. Die für jede Endgruppe spezifischen Fragmente werden im entsprechenden Kapitel behandelt. Die Masse 15 u [⁺CH₃] bildete die einzige Ausnahme, da sie das Hauptsignal der Si(111):CH₃-Oberfläche war. Aus diesem Grund musste die Flugzeitverteilung dieser Masse um den von der Oxidoberfläche stammenden Betrag korrigiert werden.

6.5.4. LITD der halogenierten Oberflächen

Die halogenierten Oberflächen Si(111):Cl, Si(111):Br und Si(111):I wurden alle photochemisch, ausgehend von der Si(111):H-Oberfläche und dem jeweiligen gasförmigen Halogen, mittels UV-Strahlung hergestellt.

Wie im Folgenden zu sehen sein wird, unterschieden sich die LITD-Kurven nicht nur in ihren charakteristischen Massen, sondern auch in den Halogenspezies bzw. -clustern, die von den Oberflächen desorbierten. Wasserstoffatome desorbierten, wie bereits bekannt, rekombinativ als H₂-Moleküle von der Oberfläche. Die Halogene hingegen desorbierten nicht rekombinativ als Dihalogen, sondern atomar als Kation (Abb. 6.15) und, je nach Elektronegativität, zusätzlich als SiX₂- oder SiX-Cluster. Demnach desorbierte

von der chlorierten Oberfläche Cl^+ , $^+\text{SiCl}$ und $^+\text{SiCl}_2$, von der bromierten Br^+ und $^+\text{SiBr}$ und von der iodierten nur I^+ .

Unter den Ersten, die sich mit der LITD von chlorierten Siliziumoberflächen beschäftigt haben, war die Arbeitsgruppe um *George* [gup91]. Sie untersuchte diese zusätzlich mit TPD und beschrieb Cl - und SiCl_n -Cluster als einzige massenspektrometrische Signale zwischen 1 und 200 u. Allerdings arbeitete die Gruppe mit einem TEM-00 Q geschalteten Rubinlaser, der ein wesentlich inhomogeneres Laserprofil als der in der vorliegenden Arbeit verwendete homogenisierte Nd:YAG-Laser aufwies. Die chlorierte Oberfläche wurde zudem nach einem anderen Verfahren hergestellt als in Kapitel 5.1.2.1. beschrieben. Gearbeitet wurde ausschließlich im UHV. Der Si-Wafer wurde kurz auf 1350 K erhitzt, der somit eine rekonstruierte $\text{Si}(111)7\times 7$ -Oberfläche bildete. Die dadurch entstandenen freien Valenzen wurden durch Beströmen der Oberfläche mit Cl_2 -Gas durch Chloratome abgesättigt. Es war deshalb davon auszugehen, dass sich die Morphologie dieser Oberflächen von der in dieser Arbeit vorliegenden unterscheidet. Trotz der unterschiedlichen Präparationsmethoden, war es aufgrund der übereinstimmenden Ergebnisse und Erkenntnisse interessant, diese beiden Oberflächen zu vergleichen.

In der Literatur fand sich ein breites Spektrum an praktischen und theoretischen Publikationen zu diesem Gebiet. Ein Übersichtsartikel wurde von *Tanaka et al.* verfasst [tan08]. Detaillierte Arbeiten zur chlorierten [fin06], [nak99], [xu03a], bromierten [her00], [nak99], [tan03], [xu03b] und iodierten [kni07] Oberfläche sind ebenfalls publiziert worden. Alle unterscheiden sich jedoch in der Probenpräparation von der in Kapitel 5.1.2.1. vorgestellten Methode.

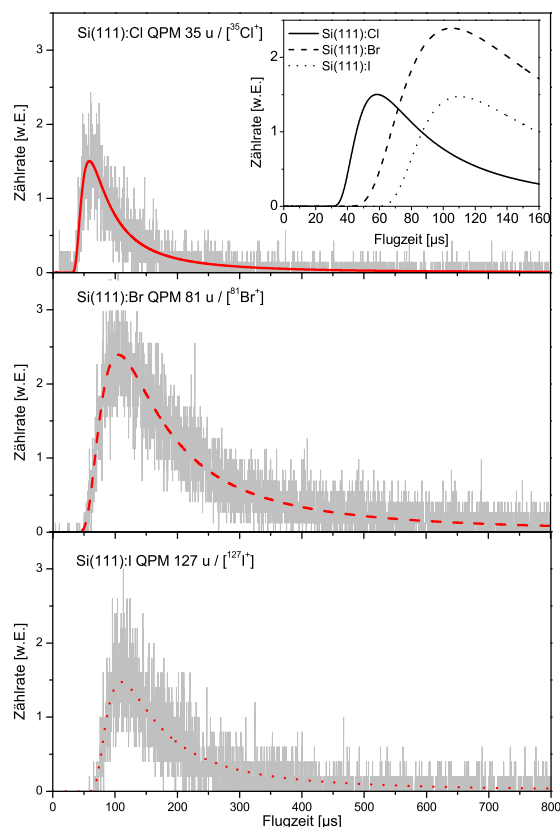


Abb. 6.15: Übersicht über die LITD-Kurven ausgewählter Massen der halogenierten Oberflächen, aufgenommen bei einer Laserleistung von (20 ± 1) mJ. Im miniaturisierten Bild erkennt man deutlich den Einfluss der Masse auf die Flugzeitverteilung. Je größer die Masse, desto länger die Flugzeit (Erreichen des Flugzeitmaximums) und desto flacher ist auch der Anstieg der Temperaturverteilung.

6.5.4.1. Die chlorierte Oberfläche

Die charakteristischen Desorptionsmassen der Si(111):Cl-Oberfläche sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Tab: 6.6: Charakteristische LITD-Signale von Si(111):Cl. (stark (**s**), mittelstark (**m**) und weniger stark (**w**)).

Masse [u]	Fragment	Signal	Masse [u]	Fragment	Signal
35	$^{35}\text{Cl}^+$	w	65	$\text{Si}^{37}\text{Cl}^+$	s
37	$^{37}\text{Cl}^+$	w	98	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_2^+$	m
63	$\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$	s	102	$\text{Si}^{37}\text{Cl}_2^+$	m

Mit dem Bild der atomar ebenen Oberfläche, wie bei der Si(111):H-Oberfläche, war es nicht vereinbar, dass es möglich war mittels LITD Siliziumatome in Form von SiCl_n -Clustern aus der Oberfläche zu entfernen. Dies hätte bedeutet, dass mehr Energie benötigt wird um drei Si-Si-Bindungen zu brechen als bei einer

Si-Cl-Bindung. Deshalb war davon auszugehen, dass bei der Probenpräparation das Chlorgas und die Chlorradikale die Einkristalloberfläche aufrauten. An den Terrassenkanten waren die Siliziumatome schwächer koordiniert als auf einem Plateau und daher einfacher zu desorbieren. Diese Aufrauung der Oberfläche durch Halogen-, vor allem durch Chlorgas, findet in der Elektronikindustrie Anwendung. Der Mechanismus ist in der Literatur beschrieben [nak99], [xu03a].

Je stärker die Elektronegativität des Halogens war, desto stärker war auch die Aufrauung. Massen von weiteren Si_nCl_m -Clustern ($n=1-3$, $m = 1-8$) konnten jedoch nicht identifiziert werden.

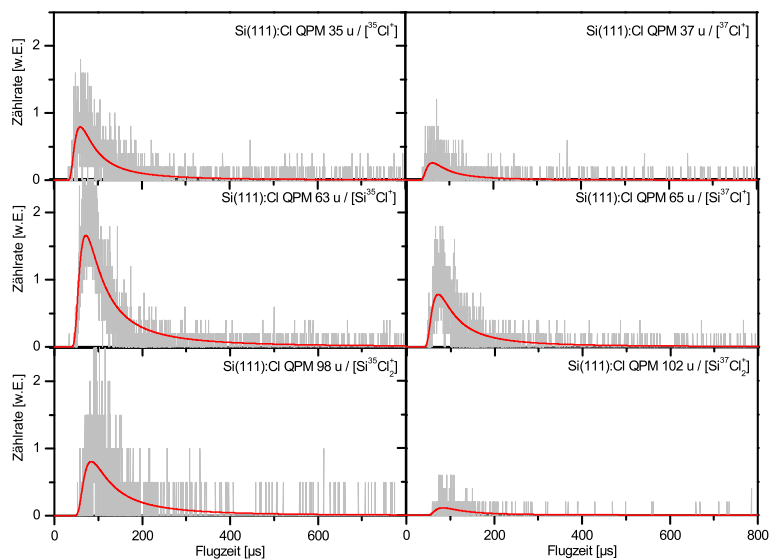


Abb. 6.16: Flugzeitverteilungen der charakteristischen Massen der Si(111):Cl-Oberfläche bei einer Laserleistung von (17 ± 1) mJ. Das für Chlor typische Isotopenverhältnis von 3:1 ist deutlich zu erkennen.

Aus den LITD-Kurven (Abb. 6.16) lässt sich das Isotopenverhältnis $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl}$ von 3:1 quantitativ bestimmen. Dies ist, neben den IR-Messungen (Kapitel 6.2.2.1.), charakteristisch für das Vorliegen einer chlorierten Si-Oberfläche.

6.5.4.2. Die bromierte Oberfläche

Tabelle 6.7 enthält eine Übersicht der charakteristischen Desorptionsmassen von Si(111):Br.

Tab. 6.7: Charakteristische LITD-Signale von Si(111):Br. (stark (**s**), mittelstark (**m**) und weniger stark (**w**)).

Masse [u]	Fragment	Signal	Masse [u]	Fragment	Signal
79	$^{79}\text{Br}^+$	w	107	$^{28}\text{Si}^{79}\text{Br}^+$	s
81	$^{81}\text{Br}^+$	w	109	$^{28}\text{Si}^{81}\text{Br}^+$	s

Auch hier desorbierten Halogensiliziumcluster, was ein Anzeichen für eine Aufrauung des Einkristalls durch das Bromgas war. Aufgrund der geringeren Elektronegativität von Brom war dieser Prozess schwächer ausgeprägt.

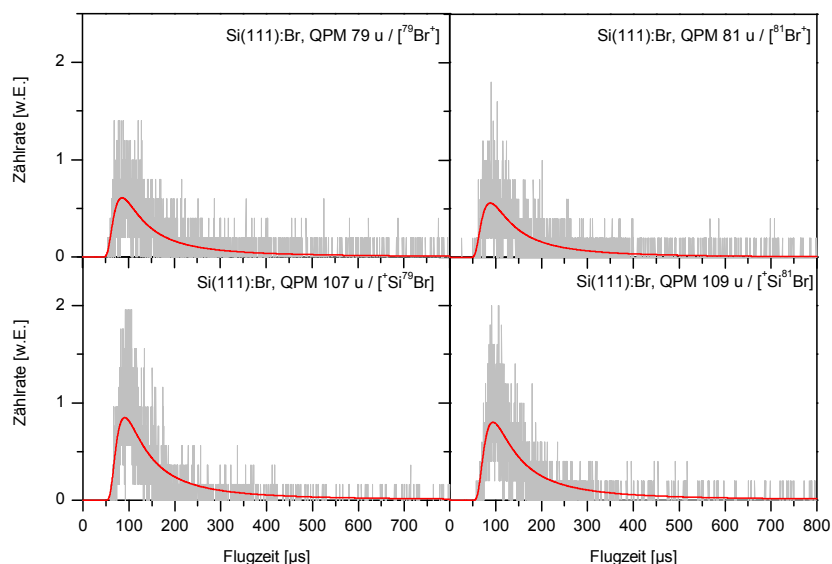


Abb. 6.17: LITD-Signale der Si(111):Br-Oberfläche bei einer Laserenergie von (17 ± 1) mJ.

Die LITD-Signale (Abb. 6.17) spiegeln auch hier das Isotopenverhältnis von 1:1 zwischen ^{79}Br und ^{81}Br wieder. Aufgrund der höheren Masse befand sich das Maximum der Flugzeitverteilung der Bromkationen bei 90 ms. Die Desorptionskurven belegen das Vorliegen einer Si(111):Br-Oberfläche.

6.5.4.3. Die iodidierte Oberfläche

Aus der Übersicht der LITD-Massen (Tabelle 6.8) von Si(111):I-Oberflächen sind keine Clusterdesorptionen zu erkennen.

Tab. 6.8: Charakteristische LITD-Signale von Si(111):I. (stark (**s**), mittelstark (**m**) und weniger stark (**w**)).

Masse [u]	Fragment	Signal	Masse [u]	Fragment	Signal
2	H ₂ ⁺	w	128	HI ⁺	s
127	I ⁺	s			

Das von den untersuchten am wenigsten elektronegative Halogen Iod war folglich nicht in der Lage die Einkristalloberfläche signifikant aufzurauen. Die Desorptionssignale bei 2 u [H₂⁺] und 128 u [HI⁺] deuten auf eine unvollständige Oberflächenbedeckung mit Iodatomen hin. Entweder lief die Reaktion nicht vollständig ab oder der *van-der-Waals*-Radius der Iodatome von 220 pm war zu groß um die Siliziumoberfläche vollständig zu bedecken. Der Kovalenzradius von Silizium liegt im Vergleich dazu bei 117 pm. Die Si(111):I-Oberfläche war die einzige der halogenierten Oberflächen auf welcher Wasserstoff nachgewiesen werden konnte.

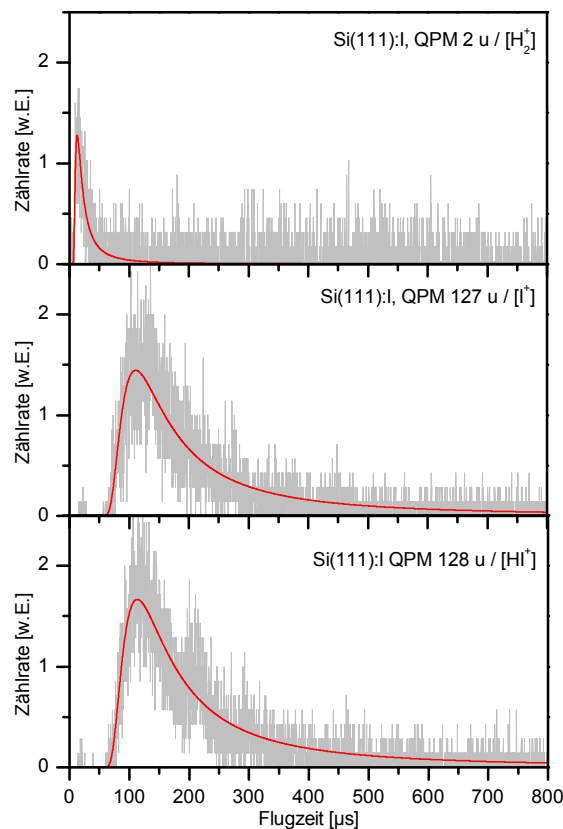


Abb. 6.18: Flugzeitmassenspektren von Si(111):I bei einer Laserenergie von (22 ± 1) mJ. Anzeichen einer nicht vollständigen Oberflächenbedeckung mit Iodatomen zeigen die Signale bei 2 u [H₂⁺] und 128 u [HI⁺].

Bei Iod handelt es sich um ein Reinisotop, was auch die Desorptionskurven (Abb. 6.18) belegen. Zudem war aus ihnen abzuleiten, dass zumindest eine partiell iodierter Oberfläche vorlag.

6.5.5. LITD der methylierten Oberfläche

Tabelle 6.9 listet die bei der Si(111):CH₃-Oberfläche nachgewiesenen Desorptionsmassen auf.

Tab. 6.9: Charakteristische LITD-Signale von Si(111):CH₃. (stark (**s**), mittelstark (**m**), weniger stark (**w**) und keine (—)).

Masse [u]	Fragment	Signal	Masse [u]	Fragment	Signal
15	CH ₃ ⁺	s	35	³⁵ Cl ⁺	—
29	C ₂ H ₅ ⁺	s	43	⁺ SiCH ₃ /C ₃ H ₇ ⁺	w

Die Methylgruppen desorbierten entweder als Methylkation oder rekombinativ als Ethylkation von der Oberfläche. Der Peak bei 43 u [⁺SiCH₃ oder C₃H₇⁺] konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, weshalb mittels LITD nicht feststellbar war, ob ein C₃-Fragment oder ein SiCH₃-Cluster desorbierte.

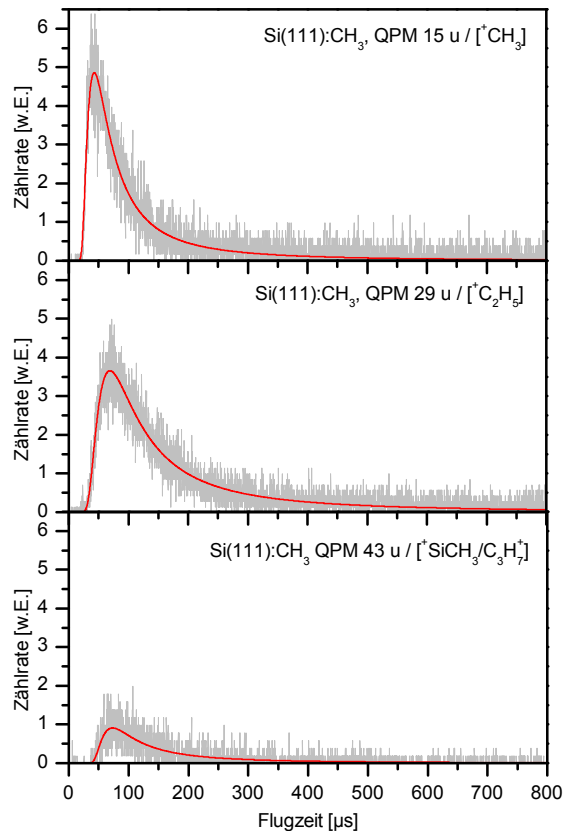


Abb. 6.19: Flugzeitmassenspektren der methylierten Oberfläche, aufgenommen bei einer Laserenergie von (16 ± 1) mJ für die Massen 15 u und 43 u bzw. (21 ± 1) mJ für die Masse 29 u.

Die LITD-Desorptionsverläufe (Abb. 6.19) zeigen eindeutig die nahezu vollständige Umwandlung von Si(111):Cl in Si(111):CH₃ durch die *Grignard*-Reaktion. Es waren keine charakteristischen Chlormassen identifizierbar, sondern lediglich die zu einer methylierten Oberfläche gehörenden Massen zu erkennen. Die IR-Spektren (Kap. 6.2.2.2.) bekräftigen dieses Ergebnis.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Anbindungsreaktionen an die Siliziumoberfläche

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, Siliziumoxidoberflächen mit verschiedenen Reaktionstypen zu adressieren, um diese zu modifizieren. Dabei wurde eine Reihe von silylierten Terminierungen (DMS, DiPS, DtBs und DPhS) (Abb. 7.1.), die Wasserstoffendgruppe (Si:H), die halogenierten Terminierungen (Si:Cl, Si:Br, Si:I) und die methylierte Gruppe (Si:CH₃) (Abb. 7.2) an die Einkristalloberfläche gebunden.

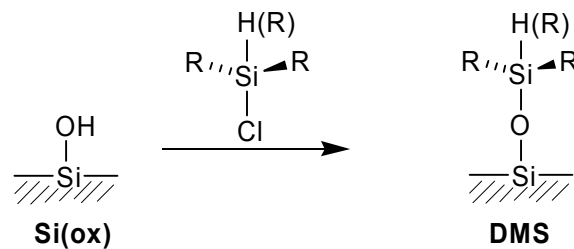
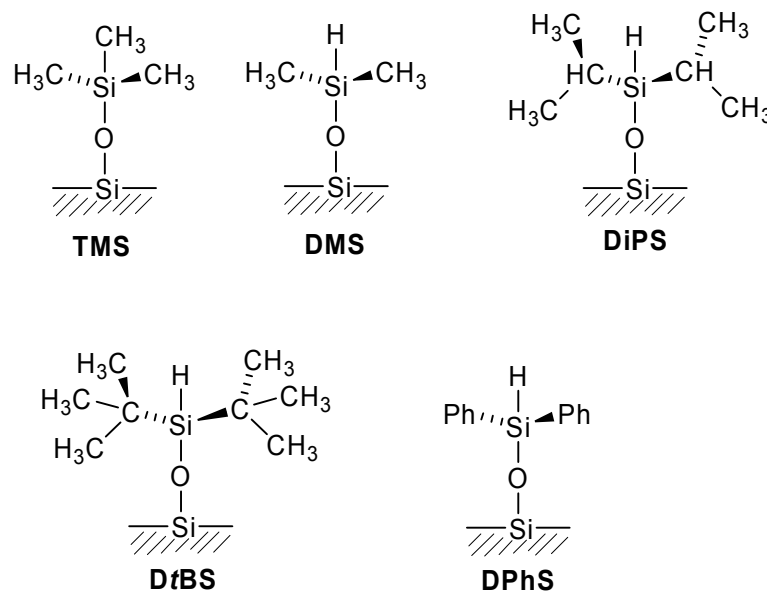


Abb. 7.1: Übersicht der silylierten Terminierungen und deren Herstellung.

Die Anbindung der silylierten Oberflächenendgruppen erfolgte über eine Kondensationsreaktion der entsprechenden Monochlorosilane bzw. Disilazane mit den Silanolgruppen der Oberfläche (Kapitel 2.2.1.).

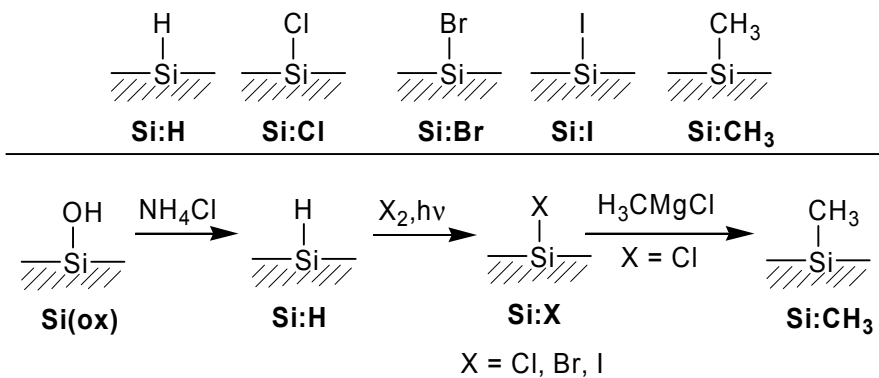


Abb. 7.2: Übersicht der wasserstoffterminierten, halogenierten und der methylierten Oberfläche(n) und deren Herstellung.

Die Modifikation mit anorganischen Halogenmonolagen gelang mittels Umsetzung einer wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche und dem entsprechenden Halogengas in Form einer radikalischen Substitution (Kapitel 2.3.1.). Die eingangs benötigte Si:H-Oberfläche erhielt man durch ätzchemische Präparation.

Die methylierte Oberfläche wurde in einer nucleophilen Substitution mit einem *Grignard*-Reagenz (CH_3MgCl) mittels einer Si:Cl-Terminierung erzeugt.

Die erfolgreiche Anbindung an die Siliziumeinkristalloberfläche wurde mit verschiedenen spektroskopischen Methoden (IR, XPS und SE) und der massenspektrometrischen LITD nachgewiesen.

7.2. Selektive Oxidation von Dialkyl- und Diarylsilylfunktionalisierungen mit anschließendem Siloxankettenwachstum

Die SiH-Funktionalität der in dieser Arbeit verwendeten Dialkyl- und Diarylsilylfunktionalisierungen wurden eingehend untersucht:

Zum einen war es möglich die SiH-Schwingungsbande der IR-Spektren anhand von Inkrementen aus Gasphasenmessungen zu berechnen. Zum anderen gelang es, diese SiH-Funktionalität in einer wässrigen KMnO_4 -Lösung selektiv zu einer SiOH-Gruppe zu oxidieren, ohne dabei die Alkyl- bzw. Arylreste zu oxidieren. Kontaktwinkel- und IR-Messungen belegen den weitestgehend vollständigen Ablauf dieser Reaktion. Die Kontaktwinkelmessungen ergaben

eine Zunahme des polaren Anteils, was für die Ausbildung einer polaren OH-Gruppe spricht. Bei den IR-Spektren verschwand die SiH-Bande im Bereich von $2200 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ vollständig, wohingegen die Intensität der Methylgruppen konstant blieb.

Es war möglich, an diesen frisch gebildeten SiOH-Gruppen mit Hilfe einer Kondensationsreaktion an die oberflächengebundenen Moleküle weitere Silylgruppen unter Ausbildung einer Siloxankette anzubinden. Abbildung 7.3. stellt dieses eindimensionale Siloxankettenwachstum auf der Oberfläche am Beispiel der DMS-Terminierung dar.

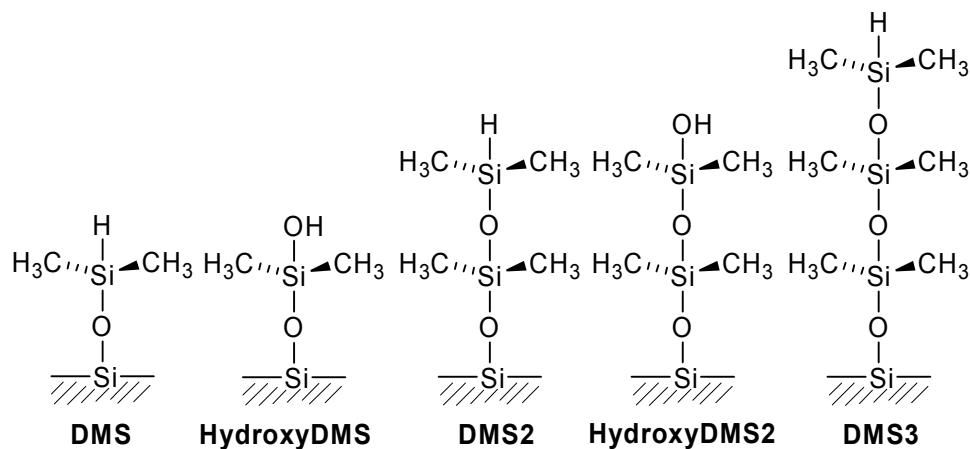


Abb. 7.3: Siloxankettenwachstum am Beispiel von DMS.

XPS- und SE-Messungen untermauern die IR-Messungen zum Siloxankettenwachstum. Die Integration des Si^{2+} -Anteils des Si 2p-Peaks bei 101,7 eV im XPS-Spektrum war ein weiterer Hinweis dafür (Kapitel 6.3.). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Terminierungen während der Oxidation nicht hydrolysiert wurden.

Anhand der SE-Messungen (Kapitel 6.4.) konnten die gezielt hergestellten Siloxankettenlängen durch ihre effektiven Schichtdicken unterschieden werden. Die Oxidationsexperimente ergaben eine effektive Schichtdickenänderung für die DMS-Terminierung von $\sim 0,24 \text{ nm}$, für DMS2 von $\sim 0,36 \text{ nm}$ und für DMS3 von $\sim 0,44 \text{ nm}$.

Mittels dieser drei voneinander unabhängigen Messmethoden konnte das gezielte Siloxankettenwachstum bis zum dritten Baustein nachgewiesen werden.

7.3. LITD der halogenierten und der methylierten Funktionalisierungen

Die Flugzeitmassenspektren der anorganischen Funktionalisierungen zeigten halogenspezifische Signale. Die LITD-Verteilungen der Si:Cl- und Si:Br-Oberflächen spiegelten die Isotopenverhältnisse (3:1 für Cl und 1:1 für Br) wieder. Je elektronegativer das Halogen, desto stärker wurde die Einkristalloberfläche aufgeraut, was anhand der Desorption von SiX_n -Clustern zu sehen war. Bei der Si:Cl-Oberfläche desorbierten neben Cl^+ auch SiCl^+ und SiCl_2^+ , bei der Si:Br-Terminierung Br^+ und SiBr^+ . Die LITD-Kurven der iodierten Oberfläche zeigten keine solche Clusterbildung, jedoch die Desorption von Wasserstoff, was auf eine partielle Bedeckung der Oberfläche mit Iod hindeutete.

Die charakteristischen Signale der methylierten Oberfläche kamen von $^+\text{CH}_3$ - und $^+\text{C}_2\text{H}_5$ -Massen.

Das Vorhandensein von Si:H-, Si:Cl- und Si:CH₃-Oberflächen wurde zusätzlich mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen.

7.4. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, auf welche vielfältige Weise Siliziumoberflächen modifiziert werden können. Einige reaktive Oberflächen, wie z.B. die Si:Cl- und Si:Br-Terminierung, eröffnen noch weitere Möglichkeiten zur Umsetzung in organischen und organometallischen Reaktionen. Sie können beispielsweise als Ankergruppe zur Anbindung organischer Moleküle verwendet werden oder zur Ausbildung neuer Bindungen zur Siliziumoberfläche dienen. Bei der Entwicklung von Biosensoren auf Silizium könnte dies von Bedeutung sein [ros07].

Die selektive Oxidation der SiH-Funktionalität in wässriger Lösung durch Permanganationen bietet einen interessanten Ansatz zur Immobilisierung von Nanopartikeln auf Silizium [yam04b] oder zur Verknüpfung von Siliziumnanopartikeln untereinander.

Chlorgas wird bereits heute in der Elektronikindustrie zum Aufräumen von Siliziumoberflächen verwendet. Es wäre durchaus denkbar, das stark korrosive und giftige Chlor durch das weniger toxische Brom oder Iod in der Prozesskette zu ersetzen. Die LITD-Ergebnisse zu den SiX_n -Clustern sind hierfür ein vielversprechendes Vorexperiment und gleichzeitig ein Hinweis darauf, dass die LITD durchaus auch direkt bei der Prozessierung zur Qualitätskontrolle eingesetzt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [abr87] Abraham, E.; Halley, J. M.: *Some calculations of temperature profiles in thin films with laser heating*. Applied Physics A, 42(4), 279-285, **1987**.
- [anw00] Anwander, R.; Nagl, I.; Widenmeyer, M.; Engelhardt, G.; Groeger, O.; Palm, C.; Röser, T.: *Surface Characterization and Functionalization of MCM-41 Silicas via Silazane Silylation*. Journal of Physical Chemistry B, 104, 3532-3544, **2000**.
- [att68] Attridge, C. J. J.: *Correlation of Si-H infrared stretching frequencies* Journal of Organometallic Chemistry, 13, 259-262, **1968**.
- [bal90] Balachander, N.; Sukenik, C. N.: *Monolayer transformation by nucleophilic substitution: Applications to the creation of new monolayer assemblies*. Langmuir, 6(11), 1621-1627, **1990**.
- [ban01] Bansal, A.; Li, X.; Yi, S. I.; Weinberg, W. H.; Lewis, N. S.: *Spectroscopic studies of the modification of crystalline Si(111) surfaces with covalently-attached alkyl chains using a chlorination/alkylation method*. Journal of Physical Chemistry B, 105(42), 10266-10277, **2001**.
- [bar01] Barrelet, C. J.; Robinson, D. B.; Cheng, J.; Hunt, T. P.; Quate, C. F.; Chidsey, C. E. D.: *Surface Characterization and Electrochemical Properties of Alkyl, Fluorinated Alkyl, and Alkoxy Monolayers on Silicon*. Langmuir, 17, 3460-3465, **2001**.
- [bec09] Becker, H.; Dubbert, W.; Schwirn, K.; Völker, D.: *Nanotechnik für Mensch und Umwelt – Chancen fördern und Risiken mindern*. Umweltbundesamt, Presse-Information 075/2009, 21.10.2009.
http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/2009/pd09-075_nanotechnik_fuer_mensch_und_umwelt_chancen_foerdern_und_risiken_mindern.htm
- [ber99] Bergerson, W. F.; Mulder, J. A.; Hsung, R. P.; Zhu, X.-Y.: *Assembly of Organic Molecules on Silicon Surfaces via the Si-N Linkage*. Journal of the American Chemical Society, 121(2), 454-455, **1999**.
- [bra70] Brauman, J. I.; Pandell, A. J. J.: *Mechanism of Permanganate Oxidation of Tertiary Hydrogen to Hydroxyl*. Journal of the American Chemical Society, 92, 329-335 **1970**.
- [bra92] Braun, R.: *Laserinduzierte Vielschichten-Desorption von van der Waals Filmen und Ablation von Polymeren*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **1992**.
- [bra93] Braun, R.; Hess, P.: *Optimization of a commercial quadrupole mass spectrometer for time-of-flight measurements of laser desorption*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 125(2-3), 229-239, **1993**.
- [bri94] Briggs, D., Seah, M. P.: *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, Wiley, Chichester, **1994**.
- [bru97] Brune, D.; Hellborg, R.; Whitlow, H.; Hunderi, O.: *Surface Characterization*. Wiley-VCH Weinheim, **1997**.
- [buc88] Buck, M.: *IR/UV-laserinduzierte Desorption/Ablation an van der Waals Filmen und Polymeren*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **1988**.

- [bur86] Burgess, D.; Mantell, D.; Cavanagh, R.; King, D.: *Dynamics of the laser-induced thermal desorption of nitric oxide from a platinum foil*. Journal of Chemical Physics, 85(5), 3123-3124, **1996**.
- [car00] Carslaw, H. S.; Jaeger, J. C.: *Conduction of heat in solids*. 2. Ausgabe, Neuauflage, Clarendon Press, Oxford, **2000**.
- [cha01] Chabal, Y. J.: *Fundamental Aspects of silicon oxidation*. Springer Verlag, Berlin, **2001**.
- [cla01] Clayden, J.: *Organic Chemistry*. Neuauflage mit Verbesserungen Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [col86] Collins, R. J.; Bae, I. T.; Scherson, D. A.; Sukenik, C. N.: *Photocontrolled Formation of Hydroxyl-Bearing Monolayers and Multilayers*. Langmuir, 12(23), 5509-5511, **1996**.
- [com85] Comsa, G.; David R.: *Dynamical parameters of desorbing molecules*. Surface Science Reports. 5(4), 145-198, **1985**.
- [döl09] Dölle, C.; Papmeyer, M.; Ott, M.; Vissing, K.: *Gradual Photochemical-Induced Conversion of Liquid Polydimethylsiloxane Layers to Carbon Containing Silica Coatings by VUV Irradiation at 172 nm*. Langmuir, 25, 7129-7134, **2009**.
- [ert04] Sonderheft: Journal of Physical Chemistry B, 108, 14183-14788, **2004**.
- [ert08] Ertl, G.: *Reaktionen an Oberflächen: von Atomaren zum Komplexen (Nobel-Vortrag)*. Angewandte Chemie, 120,3578-3590, **2008**.
- [fah61] Fahrenfort, J.: *Attenuated total reflection. A new principle for the production of useful infrared reflection spectra of organic compounds*". Spectrochimica Acta, 17, 698-709, **1961**.
- [fel04] Fella, S.; Lahlil, K.; Chazalviel, J.-N.; Ozanam, F.: *Dense polythene films covalently anchored to silicon*. Physical Chemistry Chemical Physics, 6(18), 4456-4458, **2004**.
- [fin06] Finstad, C. C.; Thorsness, A. G.; Muscat, A. J.: *The mechanism of amine formation on Si(100) activated with chlorine atoms*. Surface Science, 600(17), 3363-3374, **2006**.
- [geu64] Geusic, J. E.; Marcos, H. M.; van Uitert, L. G.: *Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets*. Applied Physics Letters, 4(10),182-184, **1964**.
- [got97] Gottwald, W.; Wachter, G.: *IR-Spektroskopie für Anwender*". Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [gra04a] Graubner, V.-M.; Jordan, R.; Nuyken, O.; Schnyder, B.; Lippert, T.; Koetz, R.; Wokaun, A.: *Photochemical Modification of Cross-Linked Poly(dimethylsiloxane) by Irradiation at 172 nm*. Macromolecules, 37, 5936-5943, **2004**.
- [gra04b] Grayson, A. C. R.; Shawgo, R. S.; Johnson, A. M.; Flynn, N. T.; Li, Y.; Cima, M. J.; Langer, R.: *A bioMEMS review: MEMS technology for physiologically integrated devices*. Proceedings of the IEEE, 92(1), 6-21, **2004**.
- [gri86] Griffiths, P. R.; de Haseth, J. A.: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [gün03] Günzler, H.; Gremlich, H.-U.: *IR-Spektroskopie*, 4. Auflage Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

- [gup91] Gupta, P.; Coon, P. A.; Koehler, B. G.; George, S. M.: *Desorption product yields following chlorine adsorption on silicon (111)7x7: coverage and temperature dependence*. Surface Science, 249(1-3), 92-104, **1991**.
- [has90] Hasselbrink, E.; Jakubith, S.; Nettesheim, S.; Wolf, M.; Cassuto, A.; Ertl, G.: *Cross sections and nitric oxide product state distributions resulting from substrate mediated photodissociation of nitrogen dioxide adsorbed on palladium(111)*. Journal of Chemical Physics, 92(5), 3154-3169, **1990**.
- [her00] Herrmann, C. F.; Boland, J. J.: *The role of repulsive interactions in molecular bromine adsorption and patterning of Si(100)-2x1*. Surface Science, 460(1-3), 223-228, **2000**.
- [hes95] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5. Auflage Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.
- [hig90] Higashi, G. S.; Chabal, Y. J.; Trucks, G. W.; Raghavachari, K.: *Ideal hydrogen termination of the silicon (111) surface*. Applied Physics Letters, 56(7), 656-658, **1990**.
- [him88] Himpsel, F. J.; McFeely, F. R.; Taleb-Ibrahimi, A.; Yarmoff, J. A.; Hollinger, G.: *Microscopic structure of the SiO₂/Si interface*. Physical Review B, 38(9), 6084-6096, **1988**.
- [hon99] Honke, R.; Jakob, P.; Chabal, Y. J.; Dvorak, A.; Tausendpfund, S.; Stigler, W.; Pavone, P.; Mayer, A. P.; Schroder, U.: *Anharmonic adlayer vibrations on the Si(111):H surface*. Physical Review B, 59(16), 10996-11013, **1999**.
- [ile79] Iler, R. K.: *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. Wiley, New York, **1979**.
- [iwa97] Iwai, H.; Oiwa, R.; Larson, P.E.; Kudo, M.: *Simulation of energy distribution for scanning x-ray probe*. Surface and Interface Analysis, 25(3), 202-208, **1997**.
- [jai81] Jain, A. K.; Kulkarni, V. N.; Sood, D. K.: *Pulsed laser heating calculations incorporating vaporization*. Applied Physics A, 25(2), 127-133, **1981**.
- [kah02] Kahn, H.; Ballarini, R.; Bellante, J. J.; Heuer, A. H.: *Fatigue failure in polysilicon not due to simple stress corrosion cracking*. Science, 298(5596), 1215-1218, **2002**.
- [kal92] Kallury, K. M. R.; Cheung, M.; Ghaemmaghani, V.; Krull, U. J.; Thompson, M.: *Silanization of oxidized silicon and aluminum surfaces with functionalized silanes with characterization by wettability, ellipsometry, XPS and quartz crystal microbalance studies*. Colloids and Surfaces, 63(1-2), 1-9, **1992**.
- [kat02] Kattner, J.; Hoffmann, H.: *Simultaneous Determination of Thicknesses and Refractive Indices of Ultrathin Films by Multiple Incidence Medium Ellipsometry*. Journal of Physical Chemistry B, 106 (38), 9723-9729, **2002**.
- [ker90] Kern, W.: *The evolution of silicon wafer cleaning technology*. Journal of the Electrochemical Society, 137(6), 1887-1892, **1990**.
- [kni07] Knizikevicius, R.: *Formation and desorption of Si₂ molecules*. Vacuum, 81(5), 676-679, **2007**.

- [kno97] Knobloch, J.: *In situ Untersuchung der laserinduzierten Abscheidung von amorphen, wasserstoffhaltigem Silizium durch FTIR-Transmissionsspektroskopie*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **1997**.
- [koe91] Koehler, B. G.; George, S. M.: *Laser-induced desorption of hydrogen from silicon (111) 7x7*. Surface Science, 248(1-2), 158-172, **1991**.
- [koo92] Kools, J. T.; Baller, S.; de Zwart, S.; Dielmann, J.: *Gas flow dynamics in laser ablation deposition* Journal of Applied Physics , 71(9), 4547-4556, **1992**.
- [lam02] Lambers, J.: *Untersuchung der photochemisch induzierten Oxidation wasserstoffterminierter Siliziumoberflächen mittels FTIR-Transmissionsspektroskopie*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2002**.
- [lax77] Lax, M.: *Temperature rise induced by a laser beam*. Journal of Applied Physics, 48(9), 3919-3924, **1977**.
- [lee96] Lee, E. J.; Bitner, T. W.; Ha, J. S.; Shane, M. J.; Sailor, M. J.: *Light-Induced Reactions of Porous and Single-Crystal Si Surfaces with Carboxylic Acids*. Journal of the American Chemical Society, 118(23), 5375-5382, **1996**.
- [li07] Li, X.-M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M.: „*What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces.*” Chemical Society Reviews, 36(8), 1350-1368, **2007**.
- [lin03] Lingenfelter, D.: *Untersuchung der laserinduzierten Oxidation von reversibel benetzbaren funktionalisierten a-Si-Oberflächen*. Diplomarbeit, Heidelberger Druckmaschinen AG, Heidelberg, **2003**.
- [lin06] Lingenfelter, D.: *Laserinduzierte thermische Desorptionsspektrometrie als innovative Methode zur Analyse des Fragmentierungsmusters und der Stabilität funktionalisierter Siliziumoxidoberflächen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2006**.
- [lin95] Linford, M. R.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Chidsey, C. E. D.: *Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon*. Journal of the American Chemical Society, 117(11), 3145-3155, **1995**.
- [liu01] Liu, H.; Ahmed, S. I.-U.; Scherge, M.: *Microtribological properties of silicon and silicon coated with diamond like carbon, octadecyltrichlorosilane and stearic acid cadmium salt films: a comparative study*. Thin Solid Films, 381(1), 135-142, **2001**.
- [luc79] Lucovsky, G.: *Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids*. Solid State Communications, 29, 571-576, **1979**.
- [mab04] Maboudian, R.; Carraro, C.: *Surface chemistry and triology of MEMS*. Annual Review of Physical Chemistry, 55, 35-54, **2004**.
- [mak89] Mak, C. H.; Koehler, B. G.; George, S. M.: *Laser-induced thermal desorption of silicon-containing surface reaction intermediates from silicon(111)7x7*. Surface Science, 208(1-2), L42-L52, **1989**.

- [mao87] Maoz, R.; Sagiv, J.: *Penetration-Controlled Reactions in Organized Monolayer Assemblies. 1. Aqueous Permanganate Interaction with Monolayer and Multilayer Films of Long-Chain surfactants*. Langmuir, 3, 1034-1044, **1987**.
- [mie09] Miersch, M.: „Nano klingt cool- und kann so schade wie Asbest.“ Welt Online, 28.07.2009, 12:21 Uhr.
<http://www.welt.de/wissenschaft/medizin/article4208429/Nano-klingt-cool-und-kann-so-schadenwie-Asbest.html>
- [mon04] Monsathaporn, S.; Effenberger, F.: *Preparation and Photoinduced Patterning of Azidoformate-Terminated Self-Assembled Monolayers*. Langmuir, 20(24), 10375-10378, **2004**.
- [mou95] Moulder, J.; Stickle, W.; Sobol, P.; Bomben K.: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Band 1, Physical Electronics Inc., Eden Prairie Minnesota, **1995**.
- [muh02] Muhlstein, C. L.; Stach, E. A.; Ritchie, R. O.: *A reaction-layer mechanism for the delayed failure of micron-scale polycrystalline silicon structural films subjected to high-cycle fatigue loading*. Acta Materialia, 50(14), 3579-3595, **2002**.
- [nak99] Nakayama, K.; Aldao, C. M.; Weaver, J. H.: *Halogen etching of Si(100)-2x1: Dependence on surface concentration*. Physical Review B, 59(24), 15893-15901, **1999**.
- [net83] Netzer, L.; Sagiv, J.: *A new approach to construction of artificial monolayer assemblies*. Journal of the American Chemical Society, 105 (3), 674–676, **1893**.
- [neu99] Neumann, A. W.; Kwok, D. Y.: *Contact angle measurement and contact angle interpretation*. Advances in Colloid and Interface Science, 81(3), 167-249, **1999**.
- [nie07] Nie, H.-Y.; McIntyre, N. S.; Lau, W. M.: *Selective removal of octadecylphosphonic acid (OPA) molecules from their self-assembled monolayers (SAMs) formed on a Si substrate*. Journal of Physics: Conference Series, 61, 869-873, **2007**.
- [niw92] Niwano, M.; Suemitsu, M.; Ishibashi, Y.; Takeda, Y.; Miyamoto, N.; Honma, K.: *Ultraviolet ozone oxidation of silicon surface studied by photoemission and surface infrared spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 10(5), 3171-3175, **1992**.
- [noo88] NoorBatcha, I.; Lucchese, R.; Zeiri, Y.: *Effects of gas-phase collisions in rapid desorption of molecules from surfaces in the presence of coadsorbates*. Journal of Chemical Physics, 89(8), 5251-5263, **1988**.
- [nor08] Nordskog, A.; von Rybinsky, W.: *Reinigungsmittel und Kosmetika – Grenzflächeneffekte bei Markenartikeln*. Chemie in unserer Zeit, 42, 142-151, **2008**.
- [onc05] Onclin, S., Ravoo, B. J. and Reinhoudt, D. N.: *Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers*. Angewandte Chemie International Edition, 44, 6282-6304, **2005**.
- [osi06] Osipov, A. V.; Patzner, P.; Hess, P.: *Kinetics of laser-induced oxidation of silicon near room temperature*. Applied Physics A, 82, 275–280, **2006**.
- [ott06] Otto, M.: *Analytische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

- [owe69] Owens, D. K.; Wendt, R. C.: *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 13(8), 1741-1747, **1969**.
- [pap08] Papaefthimiou, V.; Steitz, R.; Findenegg, G. H.: *Schaltbare Oberflächen – Responsive Polymerschichten* Chemie in unserer Zeit, 42,102-115, **2008**.
- [pat01] Patzner, P.: *Chemische Modifikation amorpher Siliziumoberflächen und deren Charakterisierung*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2001**.
- [pat04] Patzner, P.: *Echtzeitanalyse des photoinduzierten Wachstums von Siliziumoxid mittels spektroskopischer Ellipsometrie und FTIR-Spektroskopie*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2004**.
- [pat05] Patzner, P.; Osipov, A. V.; Hess, P.: *Real-time analysis of UV laser-induced growth of ultrathin oxide films on silicon by spectroscopic ellipsometry*. Applied Surface Science, 247, 204-210, **2005**.
- [pru07] Prunici, P.: *Characterization of ultrathin films on silicon by scanning force microscopy, FTIR-spectroscopy, and ellipsometry*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2007**.
- [pru08] Prunici P.; Hess P.: *Ellipsometric in situ measurement of oxidation kinetics and thickness of C2–C20 alkylsilyl submonolayers*. Journal of Applied Physics, 103, 024312-1 - 024312-7, **2008**.
- [pus97] Pusel, A.: *Untersuchung der Chemie der Si(111)-(1x1):H-Oberfläche mittels gepulster Laserdesorption*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **1997**.
- [pus98] Pusel, A.; Wetterauer, U.; Hess, P.: *Photochemical Hydrogen Desorption from H-Terminated Silicon(111) by VUV Photons*. Physical Review Letters, 81(3), 645-648, **1998**.
- [rea65] Ready, J. F.: *Effects Due to Absorption of Laser Radiation*. Journal of Applied Physics, 36(2) 462-468, **1965**.
- [rei09] Reiffert, S.: *Verbraucherschutz: Warnung vor Nanotechnologie*. Focus Online, 21.10.2009, 13:18 Uhr.
http://www.focus.de/wissen/wissenschaft/mensch/verbraucherschutz/z-warnung-vor-nanotechnologie_aid_446744.html
- [riv01] Rivera, D.; Harris, J. M.: *In Situ ATR-FT-IR Kinetic Studies of Molecular Transport and Surface Binding in Thin Sol-Gel Films: Reactions of Chlorosilane Reagents in Porous Silica Materials*. Analytical Chemistry, 73(3), 411-423, **2001**.
- [riv04] Rivillon, S.; Amy, F.; Chabal, Y. J.: *Gas phase chlorination of hydrogen-passivated silicon surfaces*. Applied Physics Letters, 85, (13), 2583-2585, **2004**.
- [riv05] Rivillon, S.; Chabal, Y. J.; Webb, L. J.; Michalak, D. J.; Lewis, N. S.; Halls, M. D.; Raghavachari, K.: *Chlorination of hydrogen-terminated silicon (111) surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 23(4), 1100-1106, **2005**.
- [riv07] Rivillon Amy, S.; Michalak, D. J.; Chabal, Y. J.; Wielunski, L.; Hurley, P. T.; Lewis, N. S.: *Investigation of the Reactions during Alkylation of Chlorine-Terminated Silicon (111) Surfaces*. Journal of Physical Chemistry C, 111(35), 13053-13061, **2007**.

- [röm09] RÖMPP Online, Version 3.5, 27. Juli **2009**.
<http://www.roempp.com/prod/index1.html>
- [ros07] Rossi, A. M.; Wang, L.; Reipa, V.; Murphy, T. E.: *Porous silicon biosensor for detection of viruses*. Biosensors & Bioelectronics, 23(5), 741-745, **2007**.
- [rul00] Rulison, C.: *Two-Component Surface Energy Characterization as a Predictor of Wettability and Dispersability*. KRÜSS Application Note #213, **2000**.
- [sag02] Sagara, T.; Kuga, T.; Tanaka, K.; Shibataka, T.; Fujimoto, T.; Namiki, A.: *Translational heating of D2 molecules thermally desorbed from Si(100) and Ge(100) surfaces*. Physical Review Letters, 89(8), 086101/1-086101/4, **2002**.
- [sah82] Sahu, S. N.; Shi, T. S.; Ge, P. W.; Corbett, J. W.; Hiraki, A.; Imura, T.; Tashiro, M.; Singh, V. A. J.: *Correlation between the observed infrared stretching frequency and the bond character of the Si-H bond*. The Journal of Chemical Physics, 77, 4330-4332, **1982**.
- [sal06] Salingue, N.: „*Funktionalisierung und spektroskopische Charakterisierung von Siliziumoberflächen*“. Diplomarbeit, Ruprecht Karls Universität, Heidelberg, **2006**.
- [sal09] Salingue, N.; Lingenfeller, D.; Prunici, P.; Hess, P.: *Surface reactions of (sub)monolayers of small organic species on oxidized silicon*. Proceedings of SPIE, 7364(Nanotechnology IV), 73640F/1-73640F/12. **2009**.
- [sch04a] Schmohl, A.; Khan, A.; Hess, P.: *Functionalization of oxidized silicon surfaces with methyl groups and their characterization*. Superlattices and Microstructures, 36(1-3), 113-121, **2004**.
- [sch04b] Schmohl, A.: *Charakterisierung silylterminierter Siliziumdioxidoberflächen mit thermischer Desorptionsspektroskopie und oberflächensensitiven Analysemethoden*. Dissertation, Ruprecht Karls Universität Heidelberg, **2004**.
- [sie98] Sieval, A. B.; Demirel, A. L.; Nissink, J. W. M.; Linford, M. R.; van der Maas, J. H.; de Jeu, W. H.; Zuilhof, H.; Sudhoelter, E. J. R.: *Highly Stable Si-C Linked Functionalized Monolayers on the Silicon(100) Surface*. Langmuir, 14(7), 1759-1768, **1998**.
- [smi59] Smith, A. L.; Angelotti, N. C.: *Correlation of SiH stretching frequency with molecular structure* Spectrochimica Acta B, 412-420, **1959**.
- [sne95] Sneh, O.; George, S. M.: *Thermal Stability of Hydroxyl Groups on a Well-Defined Silica Surface*. Journal of Physical Chemistry, 99(13), 4639-4647, **1995**.
- [son06] Song, S.; Ren, S.; Wang, J.; Yang, S.; Zhang J.: *Preparation and Tribological Study of a Peptide-Containing Alkylsiloxane Monolayer on Silicon*. Langmuir, 22 (14), 6010–6015, **2006**.
- [sun04] Sun, Q.-Y.; de Smet, L. C. P. M.; van Lagen, B.; Wright, A.; Zuilhof, H.; Sudhoelter, E. J. R.: *Covalently attached monolayers on hydrogen-terminated Si(100): Extremely mild attachment by visible light*. Angewandte Chemie, International Edition, 43(11), 1352-1355, **2004**.

- [tan03] Tanaka, M.; Yamakawa, E.; Shirao, T.; Shudo, K.: *Reactivity of halogens on a Si(111) surface studied by surface differential reflectivity*. Physical Review B, 68(16), 165411/1-165411/7, **2003**.
- [tan08] Tanaka, M.; Shudo, K.; Ohno, S.: *Nanometer-scale structure formation on solid surfaces*. Advances in Materials Research, 9, 19-95, **2008**.
- [tom05] Tompkins, H. G.; Irene, E. A.: *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew Publishing, Norwich, NY und Spinger Verlag, Heidelberg, **2005**.
- [tru90] Trucks, G. W.; Raghavachari, K.; Higashi, G. S.; Chabal, Y. J.: *Mechanism of hydrogen fluoride etching of silicon surfaces: a theoretical understanding of hydrogen passivation*. Physical Review Letters, 65(4), 504-507, **1990**.
- [tsu99] Tsukidate, Y.; Suemitsu, M.: *Saturated adsorption of PH₃ on Si(100):P and its application to digital control of phosphorus coverage on Si(100) surface*. Applied Surface Science, 151(1-2), 148-152, **1999**.
- [ukr91] Ukraintsev, V.; Chernov, A.; Mezhujev, A.; Podolsky.: *Effective temperature of products in laser evaporation and desorption*. Applied Surface Science, 48-49,198-203, **1991**.
- [ulm96] Ulman, A.: *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chemical Reviews, 96(4), 1533-1554, **1996**.
- [vas94] Vasilets, V.N.; Kovalchuk, A. V.; Ponomarev, A. N. J.: *Photooxidation of siloxane polymers under vacuum ultraviolet irradiation*. Journal of Photopolymer Science and Technology, 7, 165-174, **1994**.
- [ven08] Venzmer, J.: *Grenzflächenchemische Spezialitäten - Alltägliche Phänomene*. Chemie in unserer Zeit, 42, 72-79, **2008**.
- [was89] Wasserman, S. R.; Whitesides, G. M.; Tidswell, I. M.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S.; Axe J. D.: *The Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkylsiloxanes on Silicon: A Comparison of Results from Ellipsometry and Low-Angle X-ray Reflectivity*. Journal of the American Chemical Society, 111, 5852-5861, **1989**.
- [wea68] Weast, R. C.: *CRC-Handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*.49- Auflage, CRC Press, Cleveland, Ohio, **1968-1969**.
- [web06] Webb, L. J.; Rivillon, S.; Michalak, D. J.; Chabal, Y. J.; Lewis, N. S.: *Transmission Infrared Spectroscopy of Methyl- and Ethyl-Terminated Silicon(111) Surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 110(14), 7349-7356, **2006**.
- [wed04] Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [wei88] Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K.: *Schwingungsspektroskopie*. 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [xu03a] Xu, G. J.; Nakayama, K. S.; Trenhaile, B. R.; Aldao, C. M.; Weaver, J. H.: *Equilibrium morphologies for Cl-roughened Si(100) at 700-750 K. Dependence on Cl concentration*. Physical Review B, 67(12), 125321/1-125321/6, **2003**.

- [xu03b] Xu, G. J.; Graugnard, E.; Trenhaile, B. R.; Nakayama, K. S.; Weaver, J. H.: *Atom vacancy lines and surface patterning: The role of stress for Br-Si(100)-(21) at 700 K*. Physical Review B, 68(7), 075301/1-075301/13, **2003**.
- [yam04a] Yamada, T.; Kawai, M.; Wawro, A.; Suto, S.; Kasuya, A.: *HREELS, STM, and STS study of CH₃-terminated Si(111)-(1x1) surface*. Journal of Chemical Physics, 121(21), 10660-10667, **2004**.
- [yam04b] Yamanoi, Y.; Yonezawa, T.; Shirahata, N.; Nishihara, H.: *Immobilization of Gold Nanoparticles onto Silicon Surfaces by Si-C Covalent Bonds*. Langmuir, 20(4), 1054-1056, **2004**.
- [yin03] Yingling, Y. G.; Garrison, B. J.: *Photochemical ablation of organic solids*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B, 202, 188-194, **2003**.
- [zhi97] Zhigilei, L.; Garrison, B.: *Velocity distributions of molecules ejected in laser ablation*. Applied Physics Letters, 71(4), 551-553, **1997**.
- [zhu94] Zhu, X.-Y.: *Surface photochemistry*. Annual Review of Physical Chemistry, 45 113-144, **1994**.
- [zim95] Zimmermann, F.; Ho, W.: *State resolved studies of photochemical dynamics at surfaces*. Surface Science Reports, 22(4-6), 127-247, **1995**.
- [zim07] Zimmermann, M.; Lindlein, N.; Voelkel, R.; Weible, K. J.: *Microlens Laser Beam Homogenizer – From Theory to Application*. Proceedings of SPIE, Vol. 6663, 666302-1 - 666302-13, **2007**.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	AKM-Lateralkraftaufnahme (30 x 30 μm^2) einer photochemisch strukturierten Siliziumoberfläche.	1
Abb. 2.1:	Strukturen der auf der oxidierten Siliziumoberfläche vorkommenden Oberflächengruppierungen.	8
Abb. 2.2:	Von <i>Brauman</i> und <i>Pandell</i> postulierter Mechanismus der Oxidation von Dialkyl- und Diarylsilanen.	11
Abb. 2.3:	Mechanismus der Wasserstoffterminierung.	12
Abb. 2.4:	Reaktionsmechanismus zur Halogenierung von H-terminierten Siliziumoberflächen.	13
Abb. 2.5:	Mechanismus der Methylierung von chlorierten Siliziumoberflächen mit Hilfe des <i>Grignard</i> -Reagenzes.	14
Abb. 2.6:	Reaktionswege zu den wichtigsten in der vorliegenden Arbeit dargestellten Funktionalisierungen.	15
Abb. 2.7:	Reaktionswege zur Darstellung von SiC-Oberflächenbindungen.	17
Abb. 2.8:	Reaktionswege zur SiN-Oberflächenbindung.	17
Abb. 2.9:	SiP-Anbindungsmöglichkeiten.	18
Abb. 3.1:	Schematische Darstellung eines Tropfens auf einer Oberfläche.	19
Abb. 3.2:	Schematische Darstellung der verschiedenen Benetzungstypen.	20
Abb. 3.3:	Schematischer Aufbau des Kontaktwinkelmessgerätes.	22
Abb. 3.4:	Aufbauschema des IFS66 vs Spektrometers.	26
Abb. 3.5:	Vereinfachte Darstellung der Wechselwirkungsmöglichkeiten von IR-Strahlung mit einer Probe.	31
Abb. 3.6:	Skizze der Transmissionseinheit.	32
Abb. 3.7:	Schematische Darstellung des <i>Snellius</i> 'schen Brechungsgesetzes an der Phasengrenze.	33
Abb. 3.8:	Skizze eines ATR-Kristalls mit <i>Goos-Hänchen</i> -Verschiebung und evaneszentem Feld.	34
Abb. 3.9:	Vergleich eines ATR-Spektrums mit einem Transmissionspektrum einer DMS-Oberfläche.	35
Abb. 3.10:	Schematische Darstellung der Vorgänge beim Messen von XPS-Spektren.	36
Abb. 3.11:	XPS-Übersichtsspektrum einer DMS3-Oberfläche.	38
Abb. 3.12:	Schematischer Aufbau des ES4G OMA-Spektrometers.	41
Abb. 3.13:	Schematischer Aufbau der LITD.	45
Abb. 4.1:	Anordnung der IR-, SE- und Laserstrahlen während des Oxidationsexperiments.	49
Abb. 4.2:	Schematische Zeichnung der SE-Apparatur.	50
Abb. 4.3:	Schematische Darstellung des Fluorlasers.	50
Abb. 4.4:	Schematischer Aufbau der LITD-Apparatur.	57
Abb. 4.5:	Vierniveausystem des Nd:YAG-Lasers.	59
Abb. 4.6:	Funktionsskizze des Homogenisators.	60
Abb. 4.7:	Profil des homogenisierten Laserstrahls.	61
Abb. 4.8:	Anschlussschema und Funktionsweise des Vielkanalzählers.	62
Abb. 4.9:	Restgasspektrum nach Beendigung eines LITD-Experimentes.	64
Abb. 5.1:	Die Si:H-Oberfläche.	69
Abb. 5.2:	Die Si:Cl-Terminierung.	70
Abb. 5.3:	Die Si:Br-Modifizierung.	71
Abb. 5.4:	Die Si:I-Oberfläche.	71

Abb. 5.5:	Die Si:CH ₃ -Terminierung.....	72
Abb. 5.6:	Die DMS-Funktionalisierung.	73
Abb. 5.7:	Die DiPS-Oberfläche.....	73
Abb. 5.8:	Die DtBS-Funktionalisierung.	74
Abb. 5.9:	Die DPhS-Funktionalisierung.	74
Abb. 5.10:	Die HydroxyDMS-Terminierung.	74
Abb. 5.11:	Die DMS2-Oberfläche.....	75
Abb. 5.12:	Die HydroxyDMS2-Terminierung.	75
Abb. 5.13:	Die DMS3-Funktionalisierung.	75
Abb. 5.14:	Die HydroxyDiPS-Terminierung.	76
Abb. 5.15:	Die TMS-Oberfläche.	76
Abb. 6.1:	Balkendiagramm der gemessenen Oberflächenenergien.....	80
Abb. 6.2:	IR-Spektren von a) DMS, b) DiPS, c) DPhS und d) DtBS.....	83
Abb. 6.3:	Abnahme der SiH-Bande während der Oxidation.	86
Abb. 6.4:	IR-Spektren des Kettenwachstums.....	89
Abb. 6.5:	Transmissionsspektrum der chlorierten und wasserstoff- terminierten Oberfläche.....	90
Abb. 6.6:	Transmissionsspektrum der methylierten Oberfläche.	91
Abb. 6.7:	Si 2p-Peak von DMS2 und von Si(ox).....	92
Abb. 6.8:	Zunahme des normierten Integrals des Si ²⁺ -Peaks beim Kettenwachstum.	93
Abb. 6.9:	Schichtdickenabnahme der verschiedenen DMS-Kettenlängen bei den Oxidationsexperimenten.....	94
Abb. 6.10:	LITD-Massendesorptionsverteilungen von Si(111):H	97
Abb. 6.11:	Bestimmung der Oberflächentemperatur anhand der Si(111):H- Oberfläche.	100
Abb. 6.12:	Bestimmung der Oberflächentemperatur anhand der Si(111):CH ₃ -Oberfläche.	100
Abb. 6.13:	Leistungs-Oberflächentemperatur-Diagramm	101
Abb. 6.14:	Flugzeitverteilung der Desorptionsmassen einer frisch oxidierten Siliziumoberfläche mit thermischem Oxid.	102
Abb. 6.15:	Übersicht über die LITD-Kurven ausgewählter Massen der halogenierten Oberflächen.....	105
Abb. 6.16:	Flugzeitverteilungen der charakteristischen Massen der Si(111):Cl-Oberfläche	106
Abb. 6.17:	LITD-Signale der Si(111):Br-Oberfläche	107
Abb. 6.18:	Flugzeitmassenspektren von Si(111):I.....	108
Abb. 6.19:	Flugzeitmassenspektren der methylierten Oberfläche.	109
Abb. 7.1:	Übersicht der silylierten Terminierungen und deren Herstellung..	111
Abb. 7.2:	Übersicht der wasserstoffterminierten, halogenierten und der methylierten Oberfläche(n) und deren Herstellung.	112
Abb. 7.3:	Siloxankettenwachstum am Beispiel von DMS.	113

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Reaktionsschemata der Kondensationsreaktionen.....	9
Tab. 3.1: Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten auf PTFE	22
Tab. 3.2: Einteilung des infraroten Spektralbereichs.....	24
Tab. 3.3: Eigenschaften der zur Charakterisierung funktionalisierter Oberflächen verwendeten IR-Detektoren.....	28
Tab. 3.4: Verschiebungen und Linienbreiten für die verschiedenen Oxidationsstufen von Silizium.	38
Tab. 5.1: Liste der verwendeten Chemikalien.	77
Tab. 6.1: Übersicht über die Wasserkontaktwinkel.	81
Tab. 6.2: Übersicht über die charakteristischen IR-Banden der Dialkyl- und Diarylsiloxane.	83
Tab. 6.3: Inkremente zur Berechnung der SiH-Streckschwingung.....	85
Tab. 6.4: Zusammenfassung der charakteristischen Banden der Si(111):H-, Si(111):Cl- und Si(111):CH ₃ -Oberflächen.	91
Tab. 6.5: Mittels LITD auf einer mit einem thermischen Oxid überzogenen Si(111)-Oberfläche gemessene Massenfragmente.	103
Tab. 6.6: Charakteristische LITD-Signale von Si(111):Cl.....	105
Tab. 6.7: Charakteristische LITD-Signale von Si(111):Br..	107
Tab. 6.8: Charakteristische LITD-Signale von Si(111):I.	107
Tab. 6.9: Charakteristische LITD-Signale von Si(111):CH ₃	109

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG:

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe, und dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt, bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 06.11.2009