

---

**Deposition ligandfreier Metall-Nanopartikel mittels**

**Elektrospray und**

**pneumatischer Zerstäubungsmethode**

**zur Änderung von Grenzflächeneigenschaften**

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität Essen

von

Frank Schulz

aus Recklinghausen

Essen 2002

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Juni 2002

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Rademacher

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Schmid

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Peschel

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 445) mit dem Titel:

„Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“

durchgeführt und finanziell unterstützt.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen August 1999 und Dezember 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Günter Schmid.

Herrn Prof. Dr. Günter Schmid möchte ich ganz besonders herzlich für die interessante Themenstellung und die stets freundliche Bereitschaft zur Unterstützung dieser Arbeit mit vielen wertvollen Anregungen danken. Für die Möglichkeit, die Arbeit eigenverantwortlich gestalten zu dürfen, bin ich ihm sehr verbunden.

Herrn Prof. Dr. G. Peschel danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Für die Übernahme des Vorsitzes in der Prüfungskommission bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. P. Rademacher.

Herrn Werner Scholz gilt mein herzlichster Dank für die technische Unterstützung bei der Entwicklung der Apparaturen. Er hat in beeindruckender Weise durch sein handwerkliches Geschick und seine stets freundliche und hilfsbereite Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Günter Dumpich danke ich für die hilfreichen und interessanten Diskussionen und für die in seiner Arbeitsgruppe durchgeführten EDX-Messungen.

Für die Bereitstellung der GaAs-Wafer und die Anfertigung der Wiederfindungsstruktur aus Gold bedanke ich mich sehr bei Herrn Dipl.-Phys. Frank Otten.

Herrn Dr.-Ing. Steffen Franzka danke ich ganz besonders für die AFM-Untersuchungen und für die zahlreichen informativen und fachlichen Diskussionen.

Bei folgenden Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie und weiteren lieben Personen möchte ich mich für die Unterstützung während der praktischen und theoretischen Durchführung ganz besonders bedanken. Sie gaben mir Kraft, Motivation und Zuversicht für das Anfertigen dieser Arbeit, dafür möchte ich mich namentlich bei ihnen bedanken:

Frau Dipl.-Päd. Sabine Michalek, Herrn Dr. Norbert Beyer, Herrn Dr. Ingo Heim, Herrn Dr. Martin Husmann und Herrn Dipl.-Chem. Marcus Geerkens.



Für die Untersuchung der Oberflächenspannung am Institut für Umweltanalytik danke ich Frau Maria Madani recht herzlich.

Für die gute Zusammenarbeit und für viele interessante und konstruktive Gespräche, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie. Mein besonderer Dank gilt Frau Ursula Giebel, Herrn Dipl.-Chem. Christoph Osemann und Herrn Dipl.-Chem. Stefan Neumeier für die bereitgestellten Cluster- und Kolloidproben, Herrn Dr. Wolfgang Meyer-Zaika für einige TEM Untersuchungen, sowie Herrn Dipl.-Chem. Torsten Reuter für die PAPVD-Beschichtungen.

---

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Elektrospray-Verfahren	2
1.1.1 Aufladung und Dispersion der Flüssigkeitstropfen	5
1.1.2 Einfluss des elektrischen Feldes auf die Tropfengeometrie	10
1.1.3 Unterschiedliche Betriebszustände	13
1.2 Plasmainduzierte Pyrolyse	17
1.2.1 Definition eines Plasmas	17
1.2.2 Erzeugung einer elektrischen Gasentladung	18
1.2.3 Einsatz der Plasmatechnologie	21
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>23</b>
<b>3. Aerosolgenerierung und Plasma-Pyrolyse</b>	<b>24</b>
3.1 Elektrospray-Modul	25
3.1.1 Optimierung der Aerosolgenerierung verschiedener Spraylösungen mittels elektrohydrodynamischer Zerstäubung	29
3.2 Pneumatische Zerstäubung mittels Pralldüse	38
3.2.1 Optimierung der Aerosolgenerierung mittels Pralldüse	39
3.3 Aufbau der Pyrolyse-Apparatur	40
3.3.1 Optimierung der Plasma-Pyrolyse	44
<b>4. Wahl geeigneter Substrate</b>	<b>50</b>
4.1 Charakterisierungsmethoden der Substrate	51
4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie TEM	51
4.1.2 Rasterkraftmikroskopie AFM	52
4.1.2.1 Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops	52
4.1.3 Rastertunnelmikroskopie STM	54
4.2 Beschichtung mittels anodischem Vakuumlichtbogen	56
4.3 Pyrolysebeständigkeit der Substratoberflächen	59
4.4 Herstellung einer Partikel-Wiederfindungsstruktur	62
<b>5. Strukturierung von Oberflächen mit Nanopartikeln</b>	<b>64</b>
5.1 Zur Strukturierung eingesetzte Metall-Nanopartikel	66
5.1.1 Metallcluster	67
5.1.2 Metallkolloide	68
5.1.3 Charakterisierung der Metall-Nanopartikel	71
5.1.3.1 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie HRTEM	71
5.1.3.2 UV-VIS Untersuchungen	73

---

5.2 Deponierung mittels Elektrospray	75
5.2.1 Variation der Sprayzeit	75
5.2.2 Variation der Partikelkonzentration	78
5.2.3 Variation der Partikelgröße	79
5.2.4 Strukturierung verschiedener Substrate	81
5.3 Deponierung mittels pneumatischer Zerstäubung	82
5.3.1 Strukturierung mit Nanopartikeln	83
<b>6. Plasma-Pyrolyse</b>	<b>87</b>
6.1 Charakterisierung der Ligandhülle	88
6.1.1 AFM-Untersuchungen	88
6.1.2 EDX-Untersuchungen	91
6.1.3 STM-Untersuchungen	92
<b>7. Charakterisierung von Grenzflächenänderungen</b>	<b>92</b>
7.1 Bestimmung des Kontaktwinkels	93
7.1.1 Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Strukturhöhe und Belegungsdauer	97
7.1.2 Änderung der Benetzungseigenschaft von Glas	100
7.1.3 Änderung der Benetzungseigenschaft von Si-Wafern	102
7.1.4 Änderung der Benetzungseigenschaft von Titan	104
7.2 Bestimmung der Grenzflächenenergie	108
7.3 Einfluss der Plasma-Pyrolyse auf das Benetzungsverhalten	112
<b>8. Hafteigenschaft der Nanopartikel auf Oberflächen</b>	<b>113</b>
8.1 Verschieben von Partikeln auf der Oberfläche	114
8.2 Einfluss der Temperatur auf die Adhäsion von Partikeln	115
<b>9. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>10. Beschreibung der Experimente</b>	<b>121</b>
10.1 Benutzte Geräte	121
10.2 Verwendete Chemikalien	122
10.3 Synthese der Goldkolloide	123
10.4 Herstellung der Partikel-Spraylösungen	123
10.4.1 Spraylösung mit $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster	123
10.4.2 Spraylösung mit Pt-, Pd- und Au-Kolloiden	123
10.4.3 Spraylösung mit Au/Pd-Kolloiden	124
10.5 Reinigung der Substratoberflächen	124
10.5.1 Si-Wafer und Glas	124

10.5.2 GaAs-Wafer	125
10.5.3 Wasserstoffterminierte Si-Substrate	125
10.6 PAPVD-Beschichtung	125
10.7 Durchführung der elektrohydrodynamischen Zerstäubung	126
10.8 Durchführung der pneumatischen Zerstäubung	127
10.9 Durchführung der Plasma-Pyrolyse	128
10.9.1 Kontaktlose Temperaturmessung	129
10.10 Durchführung der Kontaktwinkelmessungen	129
<b>11. Liste der Variablen und Abkürzungen</b>	<b>132</b>
<b>12. Literatur</b>	<b>134</b>

---

## 1. Einleitung

Die Verkleinerung struktureller Einheiten im Bereich der Elektrotechnik oder auch die gezielte Strukturierung von Grenzflächen im Nanometermaßstab steht, nicht zuletzt aus ökonomischen Gründen, im Blickpunkt der modernen, zukunftsorientierten Forschung. Der Physiker und Nobelpreisträger FEYNMAN hatte bereits 1959 die Vision, mit völlig neuen, damals noch unbekanntem physikalischen Methoden, wie beispielsweise der Elektronenstrahlolithographie, die bis dato verwendeten Elektronikbausteine zu miniaturisieren.<sup>[1]</sup> Problematisch war zu diesem Zeitpunkt allerdings das Fehlen geeigneter Analysemethoden. Mit der Entwicklung der Raster-Sonden-Mikroskopie im Jahr 1980 wurde erstmals ein Zugang zur bildhaften Untersuchung und Nutzung der Welt auf atomarem Niveau geschaffen. In Abhängigkeit der Partikelgröße können nun Materialien charakterisiert werden, deren Eigenschaften und Funktionen durch quantenmechanische Gesetzmäßigkeiten bestimmt werden, sich somit von der makroskopischen Materie deutlich unterscheiden und damit den Übergangsbereich vom Festkörper zum Molekül darstellen.<sup>[1,2]</sup>

So existieren bereits heute vielversprechende Entwicklungen neuartiger Materialien für die Verwendung als Speichermaterial in der Halbleitertechnologie und als Photoemitter in der Lasertechnologie. Diese Materialien können durch unterschiedliche Strategien hergestellt werden, der „Top-Down-Strategie“ und der „Bottom-Up-Strategie“.<sup>[3,4]</sup>

Die Top-Down-Strategie zeichnet sich durch eine kontinuierliche Verringerung von existierenden Strukturen aus, mit dem Ziel der Weiterentwicklung der Mikroelektronik zur Nanoelektronik. Die Bottom-Up-Strategie hingegen nutzt selbstorganisierende, atomare oder molekulare Wachstumsprozesse aus, um größere, funktionalisierte Strukturen zu bilden. Zu diesem Bereich zählen vor allem Metallcluster und Metallkolloide, die mit polymeren Hilfsstoffen großflächig reproduzierbare und geordnete Nanostrukturen erzeugen.<sup>[5]</sup>

Die Strukturierung von Oberflächen mit Mikro- oder Nanopartikeln gewinnt zunehmend an wissenschaftlichem und anwendungsbezogenem Interesse, da charakteristische Grenzflächeneigenschaften durch die Art der Struktur und die Wahl des Nanomaterials entscheidend verändert werden, so dass maßgeschneiderte Oberflächen für die verschiedensten Anwendungen entwickelt und eingesetzt werden können. Mikrostrukturierte Oberflächen zeigen beispielsweise ein reduziertes Adhäsionsvermögen von Schmutzpartikeln und eine größere Hydrophobie gegenüber Wasser und werden deshalb bereits als künstliche selbstreinigende Oberflächen eingesetzt, und deshalb ist diese Eigenschaft nach dem natürlichen

Selbstreinigungsvermögen der Lotusblume auch als „Lotus-Effekt“ bekannt. Dieses Verhalten ist notwendigerweise abhängig von der Oberflächenrauigkeit des strukturierten Materials.<sup>[6, 7, 8]</sup>

Das Aufbringen von Strukturen auf Oberflächen kann mit Hilfe verschiedener Verfahren, wie beispielsweise der elektrochemischen Abscheidung von Metallen, Tauch- bzw. „Spin-Coating-Verfahren“ unterschiedlichster Nanopartikel oder mittels Sprühimprägnierung, durchgeführt werden. Hierbei stellt das Elektrospray-Verfahren als Aerosol Generierungsmethode mit anschließender Plasma-Pyrolyse eine vielversprechende Option dar. Ligandfreie Metall-Nanopartikel, die zuvor auf chemischem Wege in Lösung hergestellt wurden<sup>[9, 10]</sup>, können so separiert voneinander auf Oberflächen deponiert werden, um deren Einflüsse, z. B. auf Grenzflächenenergien, zu untersuchen.<sup>[11, 12, 13, 14]</sup> Ligandfreie Metall-Nanopartikel können bis heute ausschließlich mit Molekularstrahl- oder Laserabrationstechniken hergestellt werden und stehen damit einer breiten Anwendung nicht zur Verfügung. Zur Entfernung der aus organischem Material bestehenden, die Partikel umschließende Ligandhülle, die eine Koagulation der Partikel in Lösung verhindert, muss eine Methode eingesetzt werden, die ausschließlich das organische Material beseitigt und die Metall-Nanopartikel in ihrer monodispersen Form erhält. Für dieses Verfahren bietet sich eine Methode an, mit der Oberflächen von organischen Rückständen gereinigt werden können, wie beispielsweise der Behandlung mit einem Sauerstoff-Plasma.<sup>[15]</sup>

## 1.1 *Elektrospray-Verfahren*

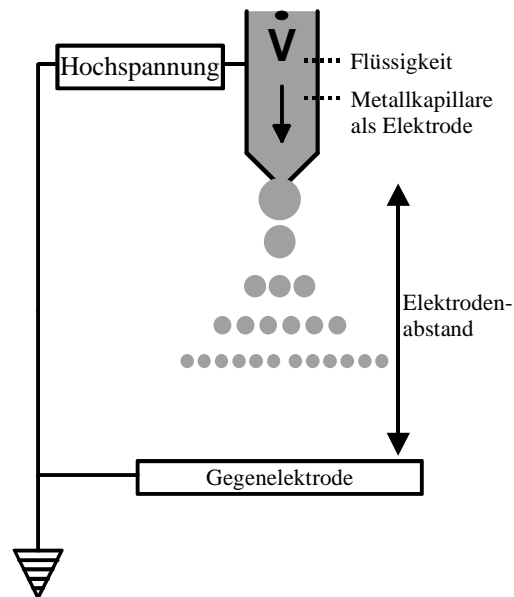
Der Begriff „Elektrospray“ ist in der Literatur nicht eindeutig definiert und wird häufig mit „elektrostatischem Zerstäuben“ oder „elektrohydrodynamischem Zerstäuben“ beschrieben. Deshalb forderten die Wissenschaftler CLOUPEAU und PRUET-FOCH<sup>[16]</sup> eine präzise Definition anhand der von ihnen formulierten Erklärung:

Der Begriff „Elektrospray“ ist mit der Beschreibung des „elektrohydrodynamischen Zerstäubens“ gleichzusetzen, wenn eine Flüssigkeit durch ein angelegtes elektrisches Feld in ein feines, elektrisch aufgeladenes Aerosol zerstäubt werden kann.

Bei dem „elektrostatischen Zerstäuben“ wird die Erzeugung des Aerosols nicht durch ein angelegtes elektrisches Feld hervorgerufen, sondern das bereits existierende Aerosol wird in einem nachgeschalteten Schritt an einer Corona-Elektrode aufgeladen. Bereits vor 120

Jahren hat LORD RAYLEIGH erstmals die Bedingungen untersucht, unter denen Flüssigkeiten in Tropfen- oder Strahlenform durch Einwirkung eines äußeren angelegten, elektrischen Feldes in ein Aerosol überführt werden können. Dabei hat er festgestellt, dass eine Flüssigkeit kontinuierlich durch eine Kapillare geleitet wird, bevor sie aufgrund von Instabilitäten, die durch ein sich bildendes asymmetrisches elektrisches Feld an der Austrittsöffnung (Düse) hervorgerufen werden, in geladene Aerosoltröpfchen zerteilt werden.<sup>[17]</sup> Die Instabilität wird durch die Einwirkung der äußeren angelegten Spannung und der zu ihr konträr wirkenden Oberflächenspannung der Flüssigkeit hervorgerufen. Die Oberflächenspannung ist eine ins Innere eines Tropfens gerichtete Kraft, die eine Minimierung der Oberfläche anstrebt. Demgegenüber steht die von außen angelegte elektrische Hochspannung, die den Tropfen oberflächlich elektrisch gleichnamig auflädt und ab einer definierten Ladungsdichte eine Maximierung der Oberfläche anstrebt.

Die Oberfläche der austretenden Flüssigkeitstropfen ist durch die Influenzwirkung des elektrischen Feldes entweder mit Elektronen angereichert oder an Elektronen verarmt, je nach Polung der angelegten Hochspannung. Die hierbei generierten Tropfen sind somit elektrisch geladen und werden von der Austrittsöffnung, an der die elektrische Hochspannung anliegt, zur Gegenelektrode, an der entweder eine Gegenspannung oder das Erdpotential anliegt, beschleunigt und an ihr entladen. Falls an der Gegenelektrode eine elektrische Gegenspannung angelegt wird, ist eine Fokussierung oder auch eine gezielte und gerichtete Ablenkung der emittierten Tröpfchen möglich.<sup>[18]</sup> Die einfachste apparative Möglichkeit zur Realisierung der „elektrohydrodynamischen Zerstäubung“ wird in der Abbildung 1-1 schematisch verdeutlicht.



**Abbildung 1-1: Schematischer Aufbau eines Elektrospray-Systems** <sup>[18]</sup>

Entscheidend für die erfolgreiche elektrohydrodynamische Zerstäubung einer Flüssigkeit ist die Ausbildung eines asymmetrischen elektrischen Feldes mit einer hohen elektrischen Feldstärke an der Spitze der Kapillare, an der die Flüssigkeit als Tropfen austritt. Die Entstehung dieser Feldstärke basiert auf der Krümmung der Tropfenoberfläche, da sich in einem ungleichmäßigen elektrischen Feld die Feldstärke umgekehrt proportional zum Radius des Tropfens verhält.

Außerdem ist die Einstellung eines definierten, kontinuierlichen Flüssigkeitsvolumenstroms Voraussetzung für ein erfolgreiches Betreiben dieses Verfahrens. Neben elektrisch leitenden Flüssigkeiten können auch flüssige oder geschmolzene Metalle sowie verflüssigte Gase mittels Elektrospray zerstäubt werden.<sup>[19, 20]</sup> Der Einfluss der Flüssigkeitsparameter und die Höhe der angelegten elektrischen Hochspannung sind auf die Einstellung des optimalen Betriebsmodus während des elektrohydrodynamischen Zerstäubens und die daraus resultierende Tropfengröße signifikant. Der entscheidende Parameter zur Generierung eines einheitlichen, monodispersen Aerosols ist der Flüssigkeitsvolumenstrom  $\dot{V}$ , der in einem Bereich von  $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  bis zu  $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  variiert werden kann.<sup>[21]</sup> Bei einem extrem niedrigen Volumenstrom ist ein sehr stabiler Betriebsmodus (Cone-Jet Modus) einstellbar, dessen emittierte Tropfen im Größenbereich des unteren Submikrometerbereichs monodispers erzeugt werden können.



In der Literatur werden unterschiedliche Versuchsansätze mit empirisch ermittelten Parametern beschrieben, den sogenannten „Scaling Laws“, mit deren Hilfe beispielsweise der Tropfendurchmesser  $d$  als Funktion des Volumenstroms oder der Flüssigkeitsparameter vorherzusagen ist. Ein exaktes und darüber hinaus umfassendes Modell, welches die Betriebsmodi und die Aerosolbildung während des elektrohydrodynamischen Zerstäubens als Funktion der unterschiedlichen Flüssigkeitseigenschaften, der Düsengeometrie des Zerstäubungsmoduls, der umgebenden Atmosphäre und der Höhe der angelegten elektrischen Hochspannung beschreibt, existiert leider noch nicht.<sup>[22, 23]</sup> In zahlreichen Arbeitsgruppen werden gezielt Modelle, wie beispielsweise die Modellierung des emittierten Flüssigkeitsstrahls im Cone-Jet Modus oder die Vorhersage des Stroms und der Tropfengröße während des elektrohydrodynamischen Zerstäubens, zu entwickeln versucht, deren Gemeinsamkeit ein Konstanthalten mehrerer definierter Parameter ist.<sup>[24, 25]</sup> Eine umfassende Normierung, die sämtliche Parameter beinhaltet, ist momentan nicht bekannt.

### 1.1.1 Aufladung und Dispersion der Flüssigkeitstropfen

Der einzustellende Volumenstrom und die angelegte elektrische Hochspannung üben einen direkten Einfluss auf die Tropfenform, -größe und die Tropfenaufladung aus. Wie in Abbildung 1-1 dargestellt, tritt die Flüssigkeit aufgrund der hydrostatischen Kraft,

$$F = \rho \cdot g \cdot h \quad (1)$$

$\rho$  = Dichte der Flüssigkeit,  $g$  = Erdbeschleunigung und  $h$  = Höhe der Flüssigkeitssäule

in Form von Tropfen an der Spitze der Kapillare aus. Unter der Bedingung einer geringen Abtropffrequenz erfahren die an der Düsen Spitze gebildeten Flüssigkeitstropfen aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke eine elektrostatische Induktion, die eine Ladungsdichte auf der Oberfläche des Tropfens induziert.

Die Ladungsdichte auf der Oberfläche  $j$  des Tropfens ist gegeben durch<sup>[17]</sup>

$$j = \varepsilon_0 \cdot E \quad (2)$$

$\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante,  $E$  = Stärke des elektrischen Feldes

und erzeugt innerhalb der Flüssigkeitsoberfläche einen elektrostatischen Druck, der eine Verformung des Tropfens bis hin zu einem konischen Flüssigkeitsmeniskus bewirkt. An dessen Spitze können unterschiedliche Flüssigkeitstropfen oder auch Flüssigkeitsstrahlen beschleunigt emittiert werden, die eine extrem hohe Ladungsdichte transportieren. Die Geometrie des sich ausbildenden Flüssigkeitsmeniskus wird durch die Einstellung des Volumenstroms der Flüssigkeit und der Höhe der Ladungsdichte kontrolliert, wobei die elektrische Feldstärke aufgrund des abnehmenden Radius des Flüssigkeitsmeniskus signifikant ansteigt.<sup>[26]</sup>

Der Elektrosprayprozess ist elektrochemisch als Quasi-Gleichgewichtsprozess zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Inneren der Flüssigkeit anzusehen, bei dem die Flüssigkeit im Inneren quasi neutral und die Oberfläche hoch aufgeladen ist. Der resultierende Ohmsche Strom ist dabei im Inneren um mehrere Größenordnungen kleiner als auf der Oberfläche, sodass die elektrohydrodynamische Zerstäubung maßgeblich von der Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeit beeinflusst wird. Das Verhältnis von innerer und äußerer elektrischer Verschiebung steigt ähnlich wie das Verhältnis von tangentialen zum normalen elektrischen Feld auf der Oberfläche, wenn der Volumenstrom der Flüssigkeit abnimmt.<sup>[27]</sup>

Die Aufladung des Tropfens verläuft proportional zum Quadrat des Tropfenradius und kann mit folgender Formel beschrieben werden:

$$q = 4\pi r^2 \varepsilon_0 E \cdot \left[ \frac{3\varepsilon_r}{\varepsilon_r + 2} \right] \cdot \frac{t}{t + \tau} \quad (3)$$

mit

$$\tau = \frac{4\varepsilon_0}{N_0 q_i \mu_i} \quad (4)$$

wobei  $\mu_i$  = Ionenbeweglichkeit,  $\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\varepsilon_r$  = Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit,  $N_0$  = Ionenkonzentration,  $q_i$  = Ionenladung,  $r$  = Radius des Tropfens und  $\tau$  eine Zeitkonstante darstellen.

Die Ionenbeweglichkeit wird durch das Verhältnis von der Ionengeschwindigkeit zum elektrischen Feld beschrieben und kann durch den Ausdruck

$$\mu_i = \frac{v_i(\text{Geschwindigkeit})}{E(\text{elektrisches Feld})} \quad (5)$$

beschrieben werden.

Wie aus Gleichung 5 ersichtlich, ist die Zeitkonstante  $\tau$  umgekehrt proportional zur Ionenkonzentration und ebenfalls umgekehrt proportional zur Ionenbeweglichkeit.<sup>[17]</sup> Aus dieser Art der Aufladung, der sogenannten Feldaufladung, ergibt sich für die Tröpfchen eine maximal erreichbare Grenzladung  $q_0$ , wenn die Zeitkonstante  $\tau$  gegen unendlich strebt.<sup>[18]</sup>

Die Grenzladung wird durch die Beziehung

$$q_0 = 12\pi \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\epsilon_r + 2} \cdot r^2 \cdot E \quad (6)$$

beschrieben, welche verdeutlicht, dass sie ausschließlich von der elektrischen Feldstärke, nicht aber von der Ionenbeweglichkeit abhängt.

Das elektrohydrodynamische Zerstäuben einer Flüssigkeit basiert auf einem Theorieansatz von LORD RAYLEIGH, welcher besagt, dass ein Flüssigkeitstropfen zerplatzt, wenn das Kräftegleichgewicht zwischen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der repulsiven elektrischen Kraft (Coulomb-Kraft) zu Gunsten der Coulomb-Kraft verschoben wird.

Als Oberflächenspannung wird eine ins Flüssigkeitsinnere gerichtete Kraft bezeichnet, die eine Minimierung der Oberfläche eines vorgegebenen Tropfenvolumens anstrebt. Dem gegenüber steht die repulsive elektrische Kraft, die aufgrund von Abstoßung gleichnamiger elektrischer Ladung auf der Oberfläche eine Maximierung der vorgegebenen Tropfenoberfläche anstrebt. Aufgrund dieser gegeneinander wirkenden Kräfte ist ein kugelförmiger Tropfen in seiner Form stabil, solange die aus der Oberflächenspannung resultierende Kraft vom Betrag her größer ist als jene, die durch eine gleichnamige elektrische Aufladung auf der Oberfläche eines Tropfens hervorgerufen wird.

Daraus resultiert eine mathematische Grenzbeziehung zur Berechnung der maximalen Tropfenaufladung (Gleichungen 7 und 8), falls zwischen den Kräften ein Gleichgewicht herrscht und folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{dW_{(Oberfl.)}}{dr} + \frac{dW_e}{dr} = 0 \quad (6)$$

wobei  $dW_{(Oberf.)}$  = die Oberflächenenergie,  $dW_e$  = die gespeicherte elektrische Energie darstellt, welche zu dem Quadrat der Kugelladung direkt und zu dem Kugelradius indirekt proportional ist.

Die Rayleigh-Grenzladung kann sowohl für die Ausgangstropfen  $q_{0r}$ , wie auch für die emittierten Satellitentropfen  $q_{dr}$  durch die Beziehungen

$$q_{0r} = \sqrt{8\pi^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \sigma} \cdot \sqrt[3]{r_0^2} \quad (7)$$

$$q_{dr} = \sqrt{8\pi^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \sigma} \cdot \sqrt[3]{r_d^2} \quad (8)$$

in Abhängigkeit von  $r_0$  = Radius des Ausgangstropfens und  $r_d$  = Radius des emittierten Satellitentropfens bestimmt werden, wobei  $\sigma$  = Oberflächenspannung,  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums darstellen.<sup>[30]</sup>

Die Verschiebung des Kräftegleichgewichtes zu Gunsten der elektrischen repulsiven Kraft und die Änderungen der elektrischen Ladung und der Masse des Tropfens wurden bereits von ABBAS und LATHAM 1967 an einem statischen System, einem hängenden Tropfen, untersucht. In der nachfolgenden Abbildung sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt.

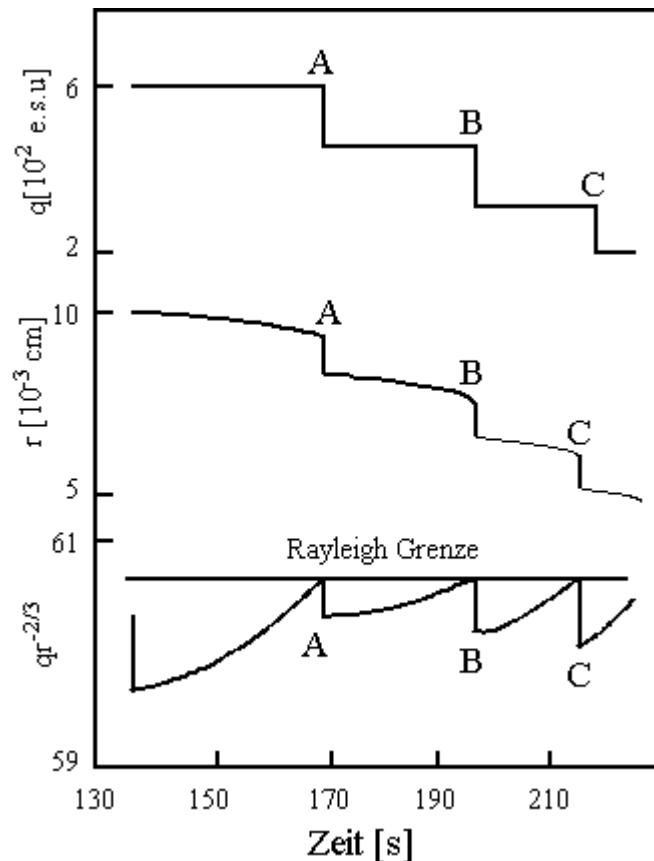


Abbildung 1-2: Änderung von Ladung, Tropfenradius und Rayleigh-Grenzladung

$$\left( qr^{-\frac{3}{2}} \right) \text{ in Abhängigkeit von der Zeit}^{[28]}$$

Die in Abbildung 1-2 wiedergegebenen Abhängigkeiten geben Aufschluss darüber, dass das Kräftegleichgewicht durch Reduktion des Flüssigkeitsvolumens aufgrund von Verdunstung einen Anstieg der effektiven Ladungsdichte auf der Tropfenoberfläche verursacht. Beim Erreichen der Rayleigh-Grenzladung übersteigt die Coulomb-Kraft vom Betrag die aus der Oberflächenspannung resultierende Kraft, wie sie in der Abbildung in den Punkten A, B und C dargestellt ist, so dass ein Emittieren von Flüssigkeitsvolumen und elektrischer Ladung spontan erfolgt. Dabei verlieren instabile geladene Tropfen etwa 15-23 % ihrer Ladung und 2-5 % ihrer Masse bei jedem Zerteilungsprozess an die emittierten Tropfen.<sup>[29, 30]</sup>

Für einen maximalen erreichbaren Rayleigh-Grenzwert einer spezifischen Flüssigkeit ist eine definierte Aufladungsfeldstärke erforderlich, die mit Hilfe von folgendem mathematischen Ausdruck in Abhängigkeit vom Radius des Tropfens berechnet werden kann.<sup>[18]</sup>

$$E_{\text{Rayleigh}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_r + 2}{\varepsilon_r} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot r}} \quad (9)$$

wobei  $\sigma$  = Oberflächenspannung,  $\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\varepsilon_r$  = Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit,  $r$  = Radius des Tropfens darstellen.

### 1.1.2 Einfluss des elektrischen Feldes auf die Tropfengeometrie

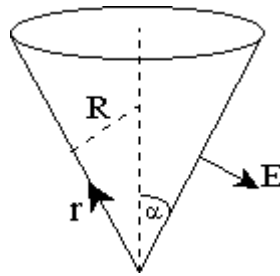
Bereits 1964 hat TAYLOR die Auswirkungen der Ladungsübertragung auf einen isolierten Flüssigkeitstropfen untersucht und die Abhängigkeit zwischen der Oberflächenspannung und der Coulomb-Kraft als Grund für die Ausbildung eines konischen Flüssigkeitsmeniskus nachgewiesen.<sup>[31]</sup>

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an eine mit Flüssigkeit durchströmte Kapillare ändert sich die an der Kapillarenöffnung austretende Tropfenform je nach Höhe der angelegten Spannung. Im Idealfall wird ein konischer (kegelförmiger) Flüssigkeitsmeniskus ausgebildet, an dessen Spitze entweder Flüssigkeitstropfen oder -strahlen austreten können, die einen monodispersen Aerosolkegel erzeugen. Die Länge des austretenden Flüssigkeitsstrahls und dessen einsetzenden Auseinanderbrechens ist hierbei abhängig von der angelegten Hochspannung. Der Strahl bricht in ein feines, sehr scharf abgegrenztes Spray aus monodispersen Tröpfchen auf, nachdem er durch den Einfluss des elektrischen Feldes ausgerichtet wurde. Bei ansteigender Spannung nimmt die Länge des Strahls deutlich ab, so dass die bereits beschriebene Emission direkt an der Spitze des Flüssigkeitsmeniskus stattfindet.

Das Gleichgewicht zwischen der äußeren elektrostatischen Kraft und der inneren Kohäsionskraft, die durch die Oberflächenspannung hervorgerufen wird, kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:<sup>[31]</sup>

$$\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2 = \frac{\sigma}{r \cdot \tan \alpha} \quad (10)$$

wobei der Term  $(r \cdot \tan \alpha)$  = Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus,  $\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums und  $\alpha$  den Halbkegelwinkel darstellen.



**Abbildung 1-3: Schematische Darstellung des Flüssigkeitsmeniskus nach Taylor, mit  $E$  dem senkrecht zur Äquipotentialfläche (Konusoberfläche) stehenden elektrostatischen Feld,  $R = r \cdot \tan \alpha$  dem Krümmungsradius und  $\alpha$  dem Halbkegelwinkel des Kegels <sup>[31]</sup>**

Taylor hat das elektrostatische Feld zwischen der Elektrode und der konischen Oberfläche untersucht und unter der Voraussetzung, dass die Konusfläche als Äquipotentialfläche bezeichnet werden kann, einen Halbkegelwinkel  $\alpha = 49,3^\circ$  bestimmt. Experimentell kann dieser Winkel in einem Bereich um  $45^\circ$  variieren, falls das emittierte Spray geladen ist.<sup>[32]</sup> Dadurch ist auch die aus empirischen Daten entwickelte Gleichung für das elektrostatische Feld,<sup>[17]</sup>

$$E = 300 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \cot \alpha}{R_K}} \quad (11)$$

hinreichend genau erfüllt. Die Feldstärke nimmt demnach mit abnehmendem Konusradius  $R_K$  zu.

Zur Schaffung eines numerischen Modells zur Bestimmung der Tropfengröße reicht eine Berücksichtigung der von Taylor verwendeten Kräfte nicht aus. Statt dessen wird die Form des Flüssigkeitskonus entscheidend durch das Kräftegleichgewicht zwischen der Oberflächenspannung, der Gravitationskraft, der Coulomb-Kraft auf der Tropfenoberfläche, der angelegten Hochspannung und den charakteristischen Flüssigkeitsparametern, wie beispielsweise Dichte, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und selbstverständlich auch dem Flüssigkeitsvolumenstrom, geprägt.<sup>[26]</sup>

Die Kräfte, die in einem Flüssigkeitskonus für ein Modell zur Bestimmung der Tropfengröße berücksichtigt werden müssen, werden in der nachfolgenden Abbildung 1-4 dargestellt.

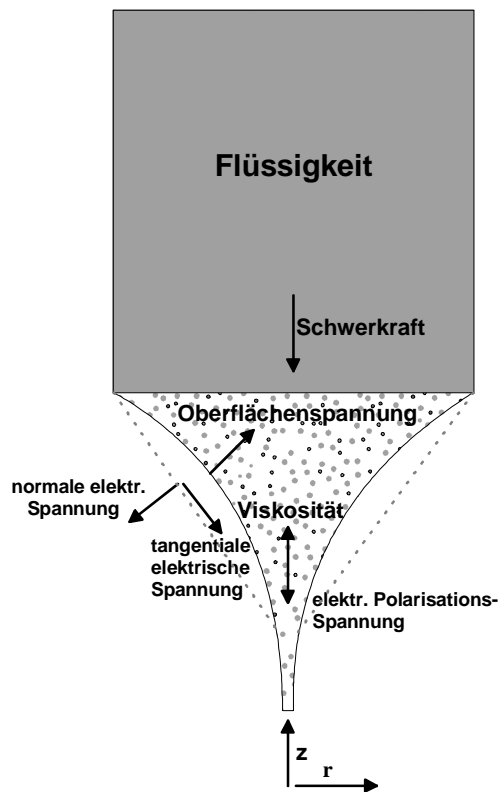
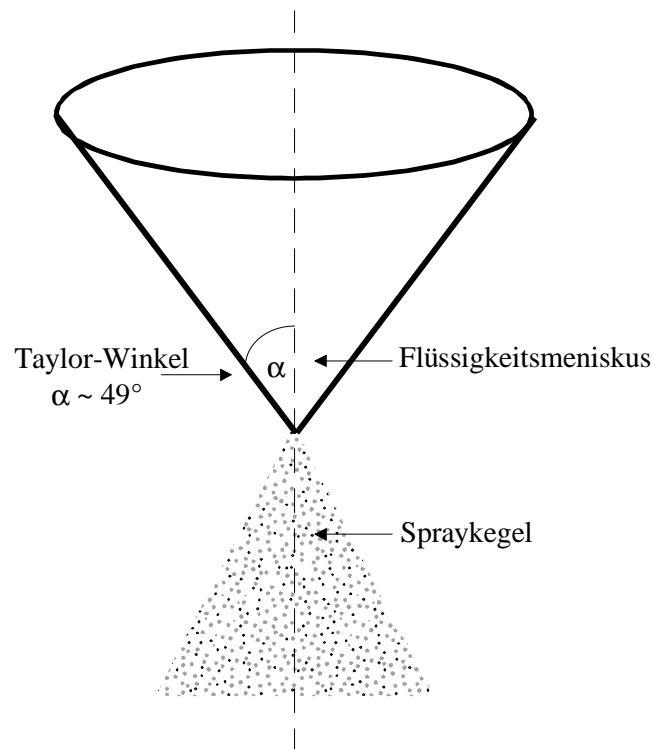


Abbildung 1-4: Kräfte in einem Flüssigkeitskonus<sup>[26]</sup>

In dem konischen Flüssigkeitsmeniskus wird die elektrische Ladung entweder durch die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Flüssigkeit, oder durch Ladungskonvektion transportiert. Dabei initiiert das elektrische Feld die freie Ladung auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Form von geladenen Ionen, die ihrerseits durch das angelegte elektrische Feld auf der Flüssigkeitsoberfläche zur Spitze des Konus beschleunigt werden. Die Geschwindigkeit der geladenen Ionen kann aufgrund von Stoßprozessen mit Flüssigkeitsmolekülen nicht größer werden als die der Flüssigkeit.<sup>[26]</sup>

Die Ausrichtung des Sprays erfolgt durch Beibehaltung der Symmetrieachse des Flüssigkeitskegels, wie in Abbildung 1-5 dargestellt wird. Die elektrischen Feldlinien besitzen ihren Ursprung unmittelbar an der Spitze des Konus, wenn die freie Ladung der Gegenelektrode in der Nähe des Flüssigkeitsmeniskus unbedeutend wird. Dies tritt dann ein, wenn die emittierten Satellitentröpfchen das lokale elektrische Feld zu Null kompensieren.<sup>[32]</sup>





**Abbildung 1-5: Schematische Darstellung eines Spraykegels** <sup>[32]</sup>

Voraussetzung eines elektrohydrodynamischen Zerstäubungsprozesses einer Flüssigkeit ist deren elektrische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ), wobei die Werte in einem Bereich von

$$10^{-11} [S] < \kappa < 10^{-5} [S]$$

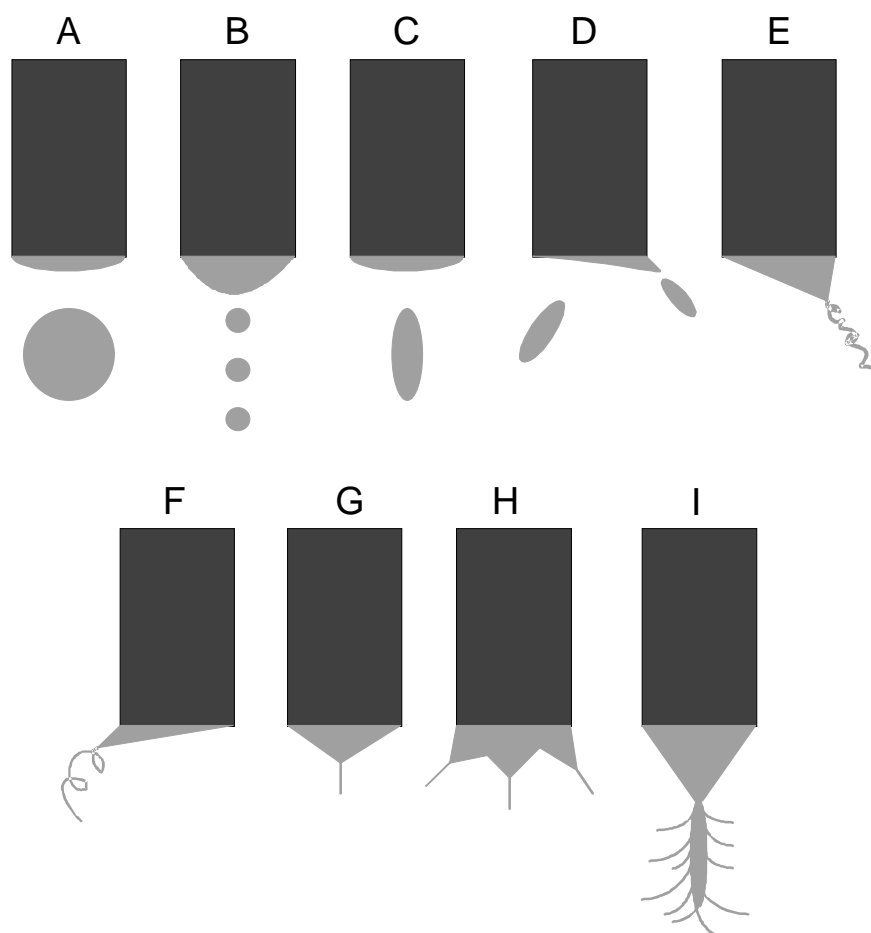
liegen müssen.<sup>[33]</sup> Flüssigkeiten, deren elektrische Leitfähigkeit  $< 10^{-11}$  Siemens [S] ist, zeigen das Phänomen der Elektrostriktion. Dabei wird die Flüssigkeit aufgrund der hohen elektrischen Spannung beschleunigt aus der Metallkapillare herausgezogen. Dieser Effekt kann auch bei Flüssigkeiten mit größeren elektrischen Leitfähigkeiten auftreten, bevor der zum Zerstäuben notwendige hydrostatische Druck erreicht ist.

### 1.1.3 Unterschiedliche Betriebszustände

Beim Elektrospray-Verfahren treten in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Hochspannung und vom Volumenstrom der Flüssigkeit unterschiedliche Betriebsmodi auf. Sie unterscheiden sich in der Geometrie des Flüssigkeitskegels und -strahls, in der räumlichen Verteilung des Sprays und in der Art der Flüssigkeitsdispersion. Außerdem werden

sie durch die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit und der Zerstäubungsbedingungen stark beeinflusst. Aufgrund der zahlreichen beeinflussenden Parameter werden die unterschiedlichen Betriebsmodi in der Literatur häufig nicht eindeutig definiert. Zur eindeutigen Charakterisierung der Betriebsmodi während des elektrohydrodynamischen Zerstäubens müssen die geometrischen Formen der Flüssigkeit an der Kapillaröffnung und das Zerfallsverhalten des Flüssigkeitsstrahls berücksichtigt werden.

Aufgrund dieser Voraussetzungen werden folgende Betriebsmodi unterschieden<sup>[16, 27]</sup>:



**Abbildung 1-6: Schematisch dargestellte unterschiedliche Betriebszustände während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung, A = Dripping Modus, B = Micro-dripping Modus, C = Spindle Modus, D = Multispindle Modus, E = Oscillating-Jet Modus, F = Precession Modus, G = Cone-Jet Modus, H = Multi-Jet Modus, I = Ramified-Jet Modus**

Der *Dripping* Modus (Abtropfmodus) entsteht durch Anlegen einer relativ geringen Gleichspannung an die Kapillarelektrode. Das Abtropfen wird hierbei durch die Einwir-

kung der Schwerkraft elektrostatisch beschleunigt, da aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld und der Ladung auf der Oberfläche des hängenden Tropfens eine Anziehungskraft in Richtung Gegenelektrode hervorgerufen wird.

Die Emission der Tröpfchen im *Dripping* Modus verläuft kontinuierlich und ohne Abspaltung von Satellitentropfen, so dass Tropfen einheitlicher Größe entstehen können. Die Abtropfgeschwindigkeit steigt mit der Erhöhung der angelegten Spannung, so dass der *Dripping* Modus kontinuierlich in den *Microdripping* Modus übergeht.

Der *Microdripping* Modus unterscheidet sich vom *Dripping* Modus lediglich in der höheren Abtropffrequenz und in einer größeren Anzahl monodispers gebildeter Tröpfchen. In diesem Modus findet die Tropfenemission mit Tropfengrößen  $> 100 \mu\text{m}$  direkt am Flüssigkeitsmeniskus statt, der durch Einwirkung des ansteigenden elektrischen Feldes langsam eine halbkugelige Form annimmt. Da die transportierte Ladung der Tröpfchen näherungsweise nur die Hälfte der Rayleigh-Grenzladung beträgt, ist ein Zerplatzen dieser Tröpfchen nicht möglich.

Der *Spindle* Modus zeigt ein anderes Verhalten als die Modi, bei denen sich Tröpfchen von der Spitze des Flüssigkeitsmeniskus oder vom Ende des Flüssigkeitsstrahls ablösen. Falls das angelegte elektrische Feld genügend groß ist, können spindelförmige Flüssigkeitsfäden von einem runden Flüssigkeitsmeniskus abgetrennt werden, in dem die Flüssigkeit in die Richtung des elektrischen Feldes gestreckt wird. Das Ablösen der Flüssigkeit beginnt vor der Ausbildung eines kontinuierlichen Flüssigkeitsstrahls. Infolge unterschiedlicher Versuchsbedingungen ist ein Zerfallen des spindelförmigen Strahls in unterschiedlich große Tröpfchen möglich, wobei die Tropfengröße durch Steigerung der angelegten Spannung verringert werden kann.

Der *Spindle* Modus ist von TOMITA et al. (1986) für Flüssigkeiten, deren spezifische elektrische Leitfähigkeit im Bereich von  $0,1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  liegt, ausgiebig untersucht worden. Dabei haben sie festgestellt, dass derartige Flüssigkeiten im *Spindle* Modus ein sehr feines Spray mit extrem kleinen Tropfengrößen bilden.

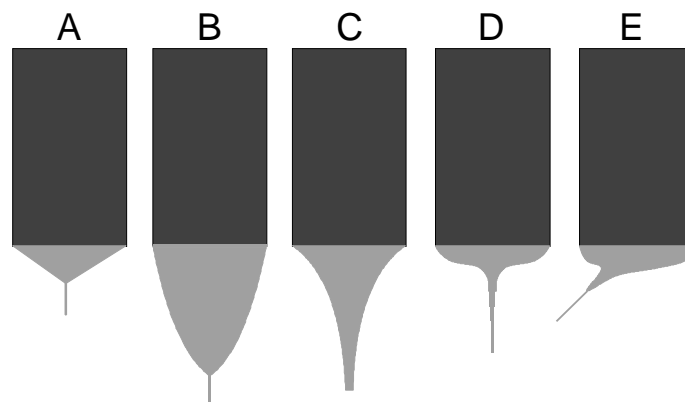
Die Tropfengenerierung im *Multispindle* Modus ist der im *Spindle* Modus nahezu identisch, sie unterscheiden sich lediglich in der Abtropffrequenz und in der emittierten Tropfengröße. Im *Multispindle* Modus findet an der Kapillaröffnung eine periodische Emission von spindelförmigen Flüssigkeitsfäden statt.

Der *Oscillating-Jet* Modus zeichnet sich durch einen gleichmäßigen Flüssigkeitsstrahl aus, der aufgrund zuvor emittierter geladener Tropfen oder Gasionen zu vibrieren oder auch um die Kapillaröffnung zu rotieren beginnt. Da sich durch den Einfluss der Raumladung die

Position des Flüssigkeitsstrahls ständig verändert, kann eine gleichmäßige Tropfenproduktion mit einheitlichen Größen nicht erzielt werden.

Der *Precession* Modus ist von JAWOREK und KRUPA (1992, 1996 a) charakterisiert und beschrieben worden. Hierbei bildet sich ein schräg gewinkelter, konischer Flüssigkeitsmeniskus, an dessen Spitze ein um die Kapillarachse rotierender Flüssigkeitsstrahl mit einem Durchmesser  $< 100 \mu\text{m}$  austritt. Die Bewegung des Strahls resultiert aus der repulsiven elektrostatischen Abstoßungskraft der bereits generierten Tropfen. Aufgrund des relativ geringen Strahldurchmessers ist dieser Betriebszustand dazu geeignet, deutlich kleinere Tropfen in einem Bereich von  $25\text{-}60 \mu\text{m}$  zu erzeugen.<sup>[27]</sup>

Der wichtigste Betriebsmodus beim Elektrospray ist der *Cone-Jet* Modus, bei dem der Flüssigkeitsmeniskus exakt die Geometrie eines Kegels mit einem Halbkegelwinkel von  $49,3^\circ$  annimmt. Die Bildung des laminaren Strahls, dessen Durchmesser in einem Bereich deutlich unterhalb von  $100 \mu\text{m}$  liegt, erfolgt zudem direkt an der Kegelspitze und bleibt über einen längeren Zeitraum stabil. Der *Cone-Jet* Modus zeichnet sich durch eine sehr enge Größenverteilung für die Tropfendurchmesser aus, die aufgrund der Monodispersität der gebildeten Aerosole hervorgerufen wird. Die emittierten Tröpfchen treten in Form eines kegelförmigen Sprays aus dem Ende des *Cone-Jets* aus und werden durch das angelegte elektrische Feld zur Gegenelektrode beschleunigt. Der Übergang vom *Cone-Jet* Modus zum Spray (Spray Modus) erfolgt bei Steigerung der angelegten Hochspannung fließend. Die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit übt dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Strahlbildung und auf die Geometrie des Flüssigkeitsmeniskus aus.<sup>[27,21]</sup>



**Abbildung 1-7: Verschiedene Formen des Flüssigkeitsmeniskus beim *Cone-Jet* Modus in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ( $A \approx B > C \approx D$ ) und des hydrostatischen Druckes (E)<sup>[16]</sup>**

Die in Abbildung 1-7 dargestellten Formen (A) und (B) gelten für Flüssigkeiten mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten, bei denen die Emission des extrem feinen, geladenen Strahls an der Spitze des Flüssigkeitskegels stattfindet. Nimmt die elektrische Leitfähigkeit ab, entsteht eine Kegelform, deren Spitze mehr oder weniger geöffnet erscheint (C und D). Teilweise entstehen im *Cone-Jet* Modus asymmetrische Formen des Flüssigkeitstrahls (E), wenn der elektrostatische Druck den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit erreicht. Daraus ergeben sich am Ende des Strahls Windungen, von denen das Abtropfen erfolgt.

Wird die Spannung schrittweise erhöht, kann eine Teilung des Meniskus in zwei oder mehrere Menisken beobachtet werden, aus denen dann jeweils ein Strahl emittiert wird. Diese Form wird *Multi-Jet* oder auch *Multicone-Jet* genannt. Die Anzahl der Strahlen richtet sich nach der Höhe der angelegten Spannung und des eingestellten Volumenstromes der Flüssigkeit. Sie zeichnen sich durch eine deutlich kürzere Strahllänge aus.

Der *Ramified-Jet* Modus zeichnet sich durch eine sehr uneinheitliche Form der Strahlenbildung aus und kann bei einer stufenweise Steigerung der Spannung aus dem *Cone-Jet* Modus dargestellt werden. Die Tröpfchen sind hierbei nicht von einheitlicher Größe.

Die Abbildung 1-6 (I) zeigt eine starke Verästelung bzw. Aufspaltung des Flüssigkeitstrahls in zahlreiche Satellitenstrahlen, an deren Ende die Tropfenbildung entsteht.

## 1.2 **Plasmainduzierte Pyrolyse**

### 1.2.1 **Definition eines Plasmas**

Der Plasmazustand bezeichnet ein System, in dem ein Gas vollständig in freie Elektronen, positive und negative Ionen, sowie neutrale, angeregte Gasmoleküle überführt wird. Die Bildung dieser reaktiven Spezies wird durch Ionisation der im Gasraum vorhandenen Atome und Moleküle hervorgerufen und kann über einen sehr breiten Bereich von Druck und Temperatur variiert werden.<sup>[34, 35, 36]</sup> Die Anzahl der unterschiedlichen Ladungen innerhalb eines definierten Volumenelementes des Plasmas ist nahezu gleich und wird als Zustand der Quasineutralität bezeichnet. Dabei bildet sich um jede positive Ladung eine negative Ladungswolke, die in der Literatur auch als Debye-Hückel Wolke<sup>[37, 38]</sup> bezeichnet wird. Werden Ladungen innerhalb des Plasmas durch die frei beweglichen Ladungsträger verschoben, bilden sich starke elektrische Felder aus, die einer weiteren Ladungstrennung entgegenwirken.

Der Plasmazustand kann auf unterschiedlichste Weise realisiert werden, wie z. B. durch elektrische Entladungen, Lichtbogen, Koronaentladungen, Glimmentladungen, Hochfrequenz- oder Mikrowellenentladungen. Eine der wichtigsten Methoden zur Herstellung von Plasmen beruht auf der Energieübertragung durch Elektronen und beschleunigte Ionen auf neutrale Gasmoleküle. Diesen Vorgang bei der Plasmabildung nennt man Stoßionisation. Hierbei werden Sekundärionen und Elektronen erzeugt, die durch das angelegte elektrische Feld beschleunigt werden und ihrerseits an Stoßprozessen teilnehmen können. Die bei diesem Prozess gebildeten positiven Molekülionen werden aufgrund der Ladung zur Anode, die Elektronen zur Kathode beschleunigt.

Die Einteilung der verschiedenen Plasmen hängt von unterschiedlichen physikalischen Parametern ab, wie beispielsweise vom Druck (Hoch- und Niederdruckplasmen), von der Temperatur (kalte und heiße Plasmen) und von der Ionisationsstufe.

Für die Realisierung der Zielsetzung in der hier vorliegenden Arbeit ist das kalte Niederdruckplasma, welches als Glimm- oder Gasentladung bezeichnet wird, näher zu beschreiben, da diese Methode eine oxidative Pyrolyse mit reaktiven Sauerstoffteilchen nahe Raumtemperatur ermöglicht.

### **1.2.2 Erzeugung einer elektrischen Gasentladung**

Die Gasentladung wird durch das Anlegen einer variablen elektrischen Gleichspannung zwischen zwei Elektroden bei reduziertem Gasdruck gezündet. Dabei werden die Elektronen aufgrund des elektrischen Feldes beschleunigt und können ab einer bestimmten Eigengeschwindigkeit aufgrund ihrer kinetischen Energie einen Ionisationsprozess auslösen, wodurch die Anzahl der gebildeten Ladungsträger lawinenartig zunimmt. Diese unselbstständig verlaufende Gasentladung erzeugt aus neutralen Gasmolekülen und -atomen angeregte, dissoziierte und ionisierte Spezies.

In unselbständigen Gasentladungen findet der Ladungsfluss ohne die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes statt. Bei ausreichend hohen kinetischen Energien der Gasmoleküle erfolgt die Ionisation durch Stöße untereinander.

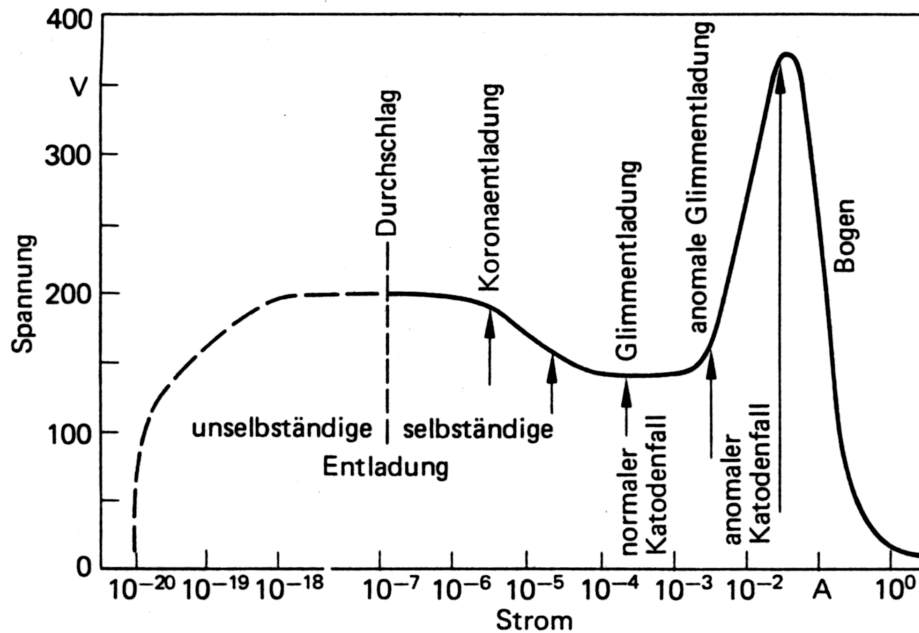


Abbildung 1-8: Strom-Spannungscharakteristik einer Glimmentladung<sup>[37]</sup>

In Abbildung 1-8 ist die Strom-Spannungscharakteristik einer Glimmentladung dargestellt. Die Stromstärke steigt dabei zunächst langsam und dann deutlich schneller mit der Erhöhung der angelegten Spannung an, bis die sogenannte Zündspannung erreicht ist. In diesem Zustand werden mehr neue Sekundärelektronen und Ionen gebildet, als durch Rekombination wieder verloren gehen. Als Folge daraus steigt die Stromstärke spontan an, was mit einer Verminderung der Spannung einhergeht.<sup>[34]</sup> Daraus folgt, dass die Zündspannung einer unselbständig verlaufenden Gasentladung immer höher liegt, als die Brennspannung bei einer gezündeten Glimmentladung.

Damit das Gasentladungsgefäß, wie in Abbildung 1-9 schematisch dargestellt ist, nicht durch einen zu hohen Strom zerstört wird, wird ein Vorschaltwiderstand in den Kreis der elektrischen Stromversorgung installiert. Beim Zünden der Gasentladung erhöht sich der Spannungsabfall am Vorwiderstand und verringert so die angelegte Spannung.

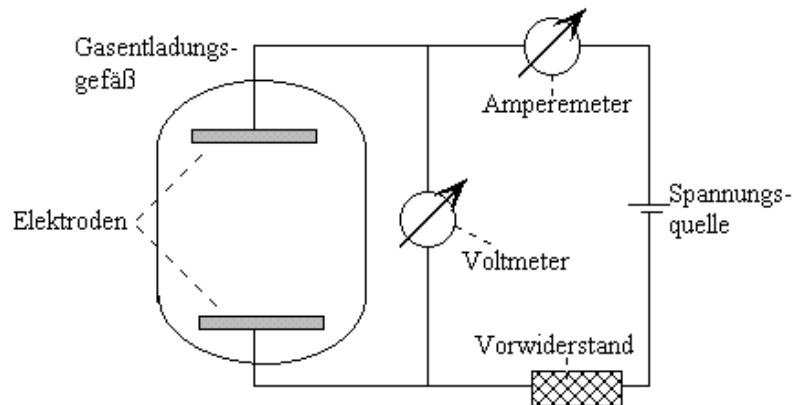


Abbildung 1-9: Schematische Darstellung eines Gasentladungsreaktors<sup>[34]</sup>

Die Gasentladung wird aufgrund zahlreicher physikalischer Einflussgrößen, wie beispielsweise der Zündspannung, der Brennspannung, der Gasart, des Gasdrucks und auch der Elektrodengeometrie, in verschiedene Typen unterteilt.

Beispielhaft seien folgende Typen genannt:

- Dunkelentladung
- Glimmentladung
- Bogenentladung

Die Dunkelentladung zählt zu den unselbständigen Gasentladungen, die ohne Lichtemission bei Stromdichten von  $10^{-6}$ - $10^{-4} \text{ A} \cdot (\text{cm}^2)^{-1}$  abläuft. Dieser Betriebstyp kann bei gleichbleibender Spannung und steigendem Entladungsstrom betrieben werden, wenn dem Entladungsraum von außen freie Ladungsträger zugeführt werden.

Die Glimmentladung ist eine unselbständige kontinuierliche Gasentladung, die bei Gasdrücken von ungefähr 1 mbar zu leuchten beginnt. Die Farbe des Lichtes ist von der verwendeten Gasart abhängig. Das Leuchten erstreckt sich nicht kontinuierlich über den gesamten Raum zwischen den Elektroden, sondern hängt proportional mit der Feldverteilung zusammen. An der Kathode, dem Ort des größten Feldes, werden Elektronen durch den Aufprall positiver Ionen erzeugt, die das intensive negative Glimmlicht als Folge von Rekombinationsprozessen hervorrufen.<sup>[37, 39]</sup>

Im Gegensatz zur Glimmentladung zeichnet sich die Bogenentladung durch hohe Temperaturen und Stromdichten aus. Bei größeren Stromstärken werden die Ionen stärker beschleunigt und besitzen mehr kinetische Energie, die so beim Aufprall auf die Kathode



eine größere Anzahl an Elektronen herauslösen. Der Entladungsstrom steigt an dieser Stelle weiter an, so dass eine Bogenentladung entsteht. Im Bereich der Bogenentladung treten Stromdichten von  $1-1000 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2)^{-1}$  auf.<sup>[37]</sup>

Aus den zuvor dargestellten Gasentladungsarten stellt die Glimmentladung eine vorteilhafte Möglichkeit zur Pyrolyse dar, da hierbei die geringste thermische Belastung für die zu behandelnden Materialien auftritt.

### 1.2.3 Einsatz der Plasmatechnologie

In der modernen Technik werden unterschiedlichste Plasmen für die Modifizierung und Veredelung zahlreicher Materialien hinsichtlich ihrer Oberflächenstruktur und Oberflächenfunktionalität verwendet. Besonders in den Bereichen der Oberflächenreinigung, des Ätzens, Aktivierens, Strukturierens, Härtens und des Funktionalisierens haben diese Verfahren enorm an Bedeutung gewonnen.<sup>[40]</sup> Dabei haben vor allem zwei Methoden, das *PAPVD*-(*Plasma-Assisted Physical Vapor Deposition*) und das *PACVD*- (*Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition*) die Oberflächentechnik revolutioniert, da diese Methoden beispielsweise ein einheitliches kontrolliertes Beschichten von beliebigen Flächen bezüglich der Haftung, der Mikrostruktur und der Oberflächenmorphologie ermöglichen.<sup>[41]</sup>

Beim *PAPVD*-Verfahren wird das für die Beschichtung eingesetzte Material in den Plasmazustand versetzt und dann auf Substratoberflächen aufkondensiert. Der entscheidende Vorteil gegenüber dem herkömmlichen *PVD*-Verfahren, bei dem das Beschichtungsmaterial durch thermische Energie bei einem Druck von  $< 10^{-4} \text{ mbar}$  verdampft wird und auf der Substratoberfläche kondensiert, zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:<sup>[42]</sup>

- aufgrund der höheren Energie der kondensierenden Teilchen im Plasmazustand wird eine verbesserte Haftung auf der Substratoberfläche erzielt
- die Oberflächenschicht kann gleichmäßig und mit einheitlicher Struktur auf das Substrat aufgebracht werden
- das verdampfte Beschichtungsmaterial kann mit dem in den Plasmazustand überführten, chemisch reaktiven Gas vermischt werden und reagieren. Dadurch kann die Substratoberfläche mit dem chemischen Reaktionsprodukt beschichtet werden.

Zu den wichtigsten Methoden dieser modernen Plasmatechnik gehören die Lichtbogenverdampfung, das Ionenplattieren und die Kathodenzerstäubung (Sputtern).

Die *PACVD*-Verfahren, bei denen spezielle reaktive chemische Verbindungen als molekulare Lieferanten für einen Schichtaufbau dienen, ermöglichen eine ortselektive Beschichtung mit Materialien, die mit einer anderen Methode in der Form nicht erzielt werden kann.

Die herkömmliche *CVD*-Methode wurde dahingehend weiterentwickelt, dass maßgeschneiderte Precursoren aus metallorganischen Verbindungen für den Prozess der *MOCVD* (*Metal-Organic-Chemical-Vapor-Deposition*) eingesetzt werden, die sich durch eine kinetische Labilität und damit niedrige Aktivierungsenergien auszeichnen.<sup>[41]</sup>

Der Einsatz moderner Plasmatechnologien kann außer bei den zuvor beschriebenen Methoden zur gezielten Plasma-Substrat-Wechselwirkung eingesetzt werden, die eine gewünschte definierte Veränderung der Struktur und Eigenschaft des zu behandelnden Materials zur Folge hat. Bei organischen Beschichtungen kann das Plasma zur Reinigung, beispielsweise zur Entfettung, oder zu einer gezielten Entfernung organischer Oberflächenbestandteile eingesetzt werden. Hierbei spielt vor allem die Oxidation der organischen Bestandteile durch die Reaktion mit Sauerstoffionen oder -radikalen eine entscheidende Rolle. Bei anorganischen Beschichtungen können Plasmen ebenfalls Oxidationen auf der Oberfläche hervorrufen oder sie werden zum Ätzen von Oberflächen eingesetzt.

Auf die Oxidation von organischen Bestandteilen wird im Verlaufe dieser Arbeit ausführlich eingegangen.

## 2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Anlage zur Erzeugung ligandfreier Übergangsmetall-Nanopartikel unter Zuhilfenahme zweier Aerosol-Generierungsmethoden und einer Pyrolysemethode, da bis heute kein Zugang existiert, ligandfreie Metall-Nanopartikel aus Lösungen separiert voneinander auf Oberflächen zu deponieren.

Für die Herstellung des Aerosols sollte einerseits das Elektrospray-Verfahren verwendet werden, mit dem ein monodisperses Spray mit Tropfengrößen im unteren Submikrometerbereich herzustellen ist. Als Alternative hierzu sollte ein pneumatisch betriebenes Aerosol-Generierungsverfahren entwickelt werden, mit dessen Hilfe alternativ zum Elektrospray-Verfahren ausgewählte Substratoberflächen mit nackten ligandfreien Metall-Nanopartikeln strukturiert werden können. Dieses Verfahren sollte einen simultanen Betrieb von Zerstäubungs- und Pyrolyseschritt ermöglichen.

Mit diesem Verfahren sollten die zuvor auf chemischem Wege in Lösung hergestellten Nanopartikel auf geeigneten Substratoberflächen deponiert und von ihrer vor Koagulation schützenden organischen Ligandhülle befreit werden, um den Einfluss sogenannter „nackter Partikel“ auf Änderung der Grenzflächeneigenschaften dieser Substratoberflächen zu untersuchen, beispielsweise die Veränderungen der Benetzbarkeit und des Kontaktwinkels der mit Metall-Nanopartikeln modifizierten Oberflächen.

Durch Variation von Größe und Material der Partikel sollten diese Parameter untersucht werden.

Zur Charakterisierung der Partikel sollten die hochauflösende Durchstrahlungselektronenmikroskopie (HR-TEM) sowie die Rastersonnenmikroskopie eingesetzt werden. Zur Untersuchung der Änderungen von Grenzflächeneigenschaften der mit Nanopartikeln strukturierten Oberflächen kommt die Methode der Kontaktwinkelbestimmung zum Einsatz.

### 3. Aerosolgenerierung und Plasma-Pyrolyse

Die Aerosolherstellung mit Tropfengrößen im Mikrometerbereich ist mit modernen Zerstäubungsmethoden Stand der aktuellen Technologie.<sup>[43]</sup> Dabei wird zwischen verschiedenen Generierungsmethoden unterschieden, die ein Aerosol einerseits durch den Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes (Elektrospray), oder durch Zerstäubung mit Luft oder einem Gas bei erhöhtem Druck (pneumatisch) erzeugen. Hierfür stehen zahlreiche Zerstäuberdüsen zur Verfügung, die verschiedene Spraygeometrien, wie z. B. flache oder konische Sprayformen, hervorbringen. Beispiele hierfür sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

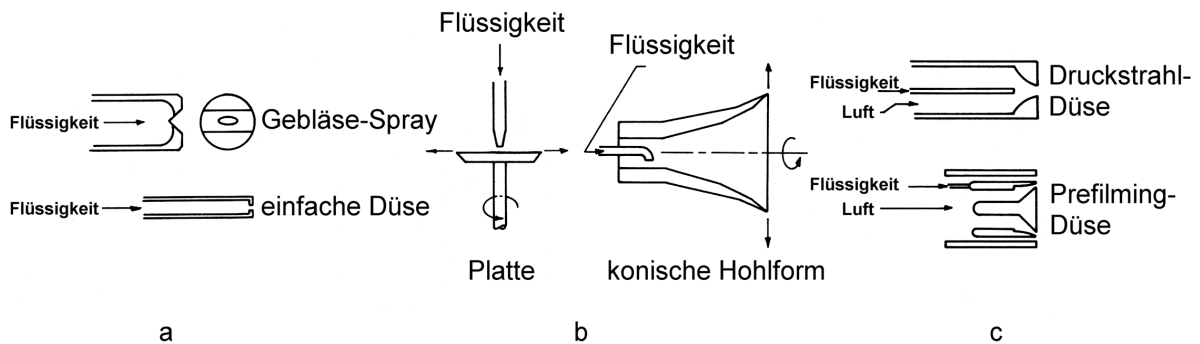


Abbildung 3-1: Unterschiedliche Zerstäubertypen:

a) Druckzerstäuber, b) Drehzerstäuber, c) Zweistromzerstäuber<sup>[44]</sup>

Diese Methoden zeichnen sich allerdings durch eine sehr breite Größenverteilung der Tröpfchendurchmesser aus, sodass dadurch eine Optimierung verschiedener verfahrenstechnischer Prozesse erschwert wird. Methoden, mit denen Aerosole monodispers im unteren Submikrometerbereich erzeugt werden können, werden durch das Elektrospray und das Verfahren unter Zuhilfenahme einer Pralldüse beschrieben. Diese zwei Verfahren eignen sich hinsichtlich einer gezielten und reproduzierbaren Deposition von Metall-Nanopartikeln mit anschließender Pyrolyse besonders gut.

Die Elektrospray- bzw. Pralldüse-Pyrolyse-Anlage besteht aus zwei voneinander zu trennenden Modulen, die entweder gemeinsam oder separat voneinander in Betrieb genommen werden können. Das Elektrospray-Modul kann aufgrund seiner verfahrenstechnischen Konzeption nicht simultan im Plasmareaktor während der Pyrolyse betrieben werden, da es neben einer gegenseitigen Störung der sich ausbildenden elektrischen Felder auch zu ei-

nem unkontrollierten Flüssigkeitsvolumenstrom kommen würde, der durch den verminderten Druck im Reaktor hervorgerufen wird. Daher erfolgt der Elektrospray-Pyrolyse-Prozess zur Strukturierung von Oberflächen mit Metall-Nanopartikeln alternierend.

Im Gegensatz zum Elektrospray kann die Pralldüse gleichzeitig mit der plasmainduzierten Pyrolyse betrieben werden, um so in einem Verfahrensschritt die aus *tri*-Natriumcitrat bzw. trisulfoniertem Triphenylphosphan bestehende Ligandhülle der Metall-Nanopartikel durch Oxidation zu entfernen. Somit stellt diese Methode ein Alternativverfahren zum Elektrospray dar.

Diese Düse ist an der Universität Essen von Prof. P. WALZEL entwickelt und speziell für die plasmainduzierte Pyrolyse angefertigt worden.

### **3.1    *Elektrospray-Modul***

Prinzipiell sind zahlreiche Düsen verschiedenster Geometrie und aus unterschiedlichem Material für das elektrohydrodynamische Zerstäuben geeignet, dennoch muss der Einfluss des Düsensigns auf die Einstellung des bevorzugten Betriebsmodus „Cone-Jet“ berücksichtigt werden.<sup>[45]</sup> Durch eine Optimierung des Düsensigns kann beispielsweise der Flüssigkeitsvolumenstrom deutlich gesteigert werden, bevor der Cone-Jet Modus instabil wird. Außerdem kann die Spraydüse exakt den Einsatzbedingungen angepasst werden, wenn beispielsweise zur Synthese von Verbindungen zwei Precursorlösungen in Form eines Aerosols in einen Reaktionsraum gebracht werden müssen.<sup>[46]</sup> In der Abbildung 3-2 sind Beispiele für Elektrospray-Düsen schematisch dargestellt.

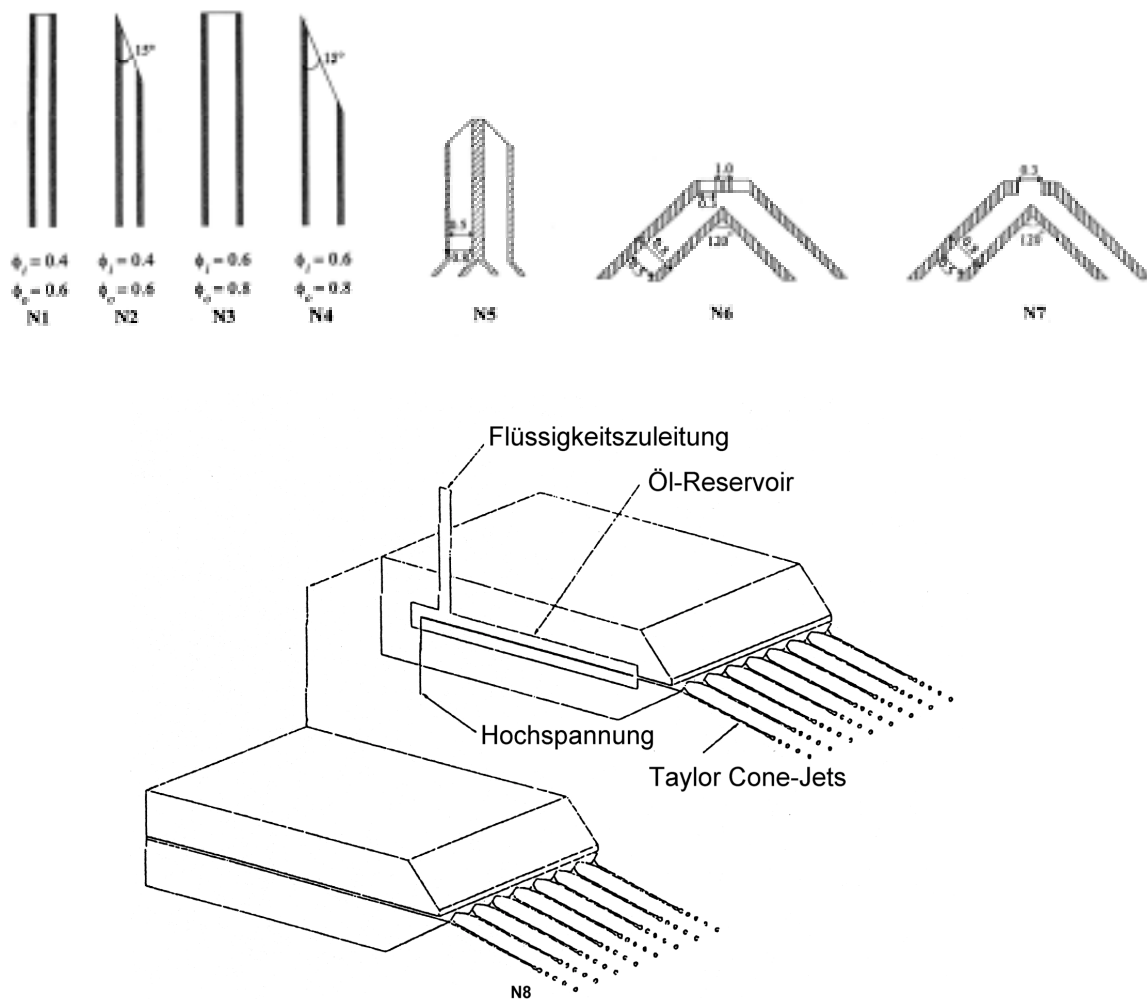
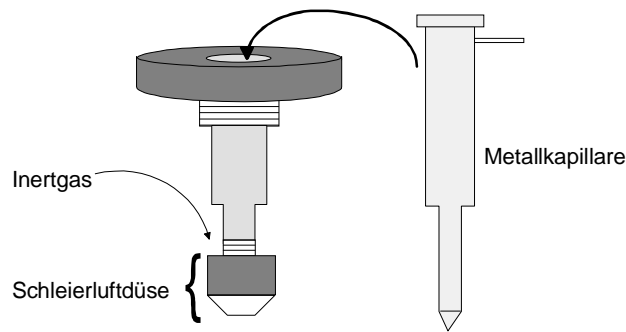


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung verschiedener Elektrospray-Düsen<sup>[46, 47]</sup>

Bei diesen Düsengeometrien wird zwischen der Einzelstrahl- und Doppelstrahl-Zerstäubung unterschieden (N1 bis N4 = Einzelstrahl, N5 bis N7 = Doppelstrahl). Da die Düsen mit geringen Austrittsöffnungen für einen großflächigen technischen Einsatz aufgrund des geringen Flüssigkeitsvolumens unbrauchbar sind, müssen für eine effektive Zerstäubung Düsengeometrien entwickelt werden, wie sie beispielsweise in Abbildung 3-2 (N8) dargestellt ist. Mit dieser Düse ist ein Volumendurchsatz von 2000 mL/h erreichbar. Im Gegensatz zu großflächigen Anwendungen ist das Ziel dieser Arbeit, Partikel in möglichst geringen Mengen auf Oberflächen zu deponieren, damit Änderungen und Einflüsse auf die verschiedenen Substrate erkannt werden können. Außerdem ist eine bessere Charakterisierung der einzelnen Partikel möglich. Aus diesem Grund wird als Spray-Modul für das elektrohydrodynamische Zerstäuben eine Einzelstrahldüse eingesetzt.

Das Spray-Modul besteht aus einer Kapillardüse, durch die ein konstanter Flüssigkeitsvolumenstrom der entsprechenden Spraylösung hindurchgeleitet wird. Der Volumenstrom kann mit Hilfe einer Infusionspumpe zwischen 0,1 und 99,9 mL/h variabel eingestellt und durch den am oberen Ende der Kapillardüse angebrachten Stutzen eingeleitet werden. In Abbildung 3-3 ist ein Elektrospray-Modul schematisch dargestellt.



**Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Elektrospray-Moduls**

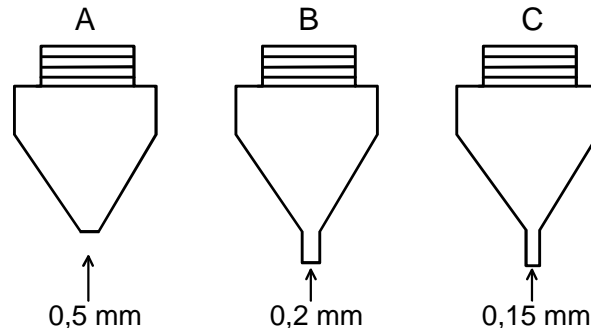
In das untere Ende der Kapillare wird eine austauschbare Düse eingeschraubt, an deren Spitze die elektrohydrodynamische Zerstäubung des Flüssigkeitstropfens stattfindet. Die Durchmesser der Düsenöffnungen können dabei durch Austausch verschiedener Düsen verändert werden, falls eine andere Geometrie für die Zerstäubung eingesetzt wird, oder eine großflächigere Belegung von Oberflächen mit Nanopartikeln erwünscht ist.

Die verwendeten Düsen unterscheiden sich nicht entscheidend durch die Größe der Austrittsöffnung, sondern durch die Düsengeometrie. Das Design wird, ausgehend von einer konischen Düse mit einer Öffnung von 0,50 mm, zu einer konischen Düse mit verlängerter Austrittsöffnung für die Flüssigkeit geändert. Hierfür stehen Düsen mit Austrittsöffnungen zwischen 0,15 und 0,20 mm im Durchmesser zur Verfügung, mit dem ein stabiler Betriebsmodus während des elektrohydrodynamischen Zerstäubens mit einem möglichst kleinen Strahldurchmesser einzustellen ist. Die anzulegende elektrische Hochspannung hängt maßgeblich vom Durchmesser der Austrittsöffnung der Düse und von den charakteristischen Flüssigkeitsparametern ab. In Tabelle 3-1 werden zwei unterschiedliche Düsen bezüglich der anzulegenden elektrischen Spannung miteinander verglichen, wobei die charakteristischen Flüssigkeitsparameter durch Verwendung der gleichen Spraylösung konstant gehalten werden.

**Tabelle 3-1: Abhängigkeit der angelegten elektrischen Hochspannung vom Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung während des Cone-Jet Modus**

Durchmesser der Austrittsöffnung der Düse	Volumenstrom der Flüssigkeit	angelegte elektrische Hochspannung
0,15 mm	1,0 mL/h	+ 5,0 kV
0,50 mm	1,0 mL/h	+ 7-8 kV

Diese Tabelle zeigt deutlich, dass eine Vergrößerung des Durchmessers der Düsenaustrittsöffnung für die Spraylösung um 0,35 mm eine um 2-3 kV höhere Spannung zum Erreichen des Cone-Jet Modus erfordert. Daher werden für alle nachfolgenden Belegungsversuche Düsen verwendet (siehe Abbildung 3-4), deren Austrittsöffnungen im Größenbereich von 0,15-0,20 mm liegen, um so eine größtmögliche Variabilität für die anzulegende Hochspannung sicher zu stellen. Aufgrund der Abhängigkeit vom verwendeten Netzgerät steht für das Elektrospray-Verfahren eine maximale Gleichspannung von  $\pm 12,5$  kV zur Verfügung.



**Abbildung 3-4: Schematische Darstellung verschiedener Düsen**

Da die elektrische Feldstärke an der Spitze der Spraydüse extrem hoch ist (vergl. Kapitel 1.1.2, S. 6), muss eine elektrische Entladung unterbunden werden. Dieser unerwünschte Effekt der Korona-Entladung direkt an der Spitze der Düse wird durch den Einbau einer Schleierluftdüse verhindert, mit deren Hilfe die Kapillardüse konzentrisch mit einem konstanten Inertgasstrom (Stickstoff) umspült wird. Die Durchflussmenge des Inertgases kann mit einem Massflow-Controller zwischen 10 und 50 sccm (Standardkubikzentimeter) variiert werden, ohne einen Einfluss auf den eingestellten Betriebsmodus auszuüben. Wird der



Inertgasstrom auf über 50 sccm erhöht, treten Verwirbelungen in der Bewegung des Aerosolstroms auf, so dass die Partikel unkontrollierte Bewegungen in alle Raumrichtungen ausüben, ohne die Gegenelektrode gezielt zu erreichen. Die Schleierluftdüse ist mit einem Gewinde ausgestattet, um die Position des konzentrischen Inertgasstromes exakt an der Spitze der Kapillardüse zu positionieren. Dadurch kann während des Zerstäubens eine höhere elektrische Spannung an die Kapillare angelegt werden, ohne dass eine elektrische Entladung zwischen der Elektrode und der Elektrodenhalterung stattfindet.

Die Kapillardüse wird nach außen mit einer Hülse aus PVC elektrisch isoliert, bevor sie in die Halterung für die Schleierluftdüse gesteckt wird. Sobald die Kapillardüse in die Halterung eingebaut wird und die Inertgas- und Flüssigkeitsanschlüsse installiert sind, kann mit dieser Anordnung ein Aerosol erzeugt werden. Aus Sicherheitsgründen muss die Kapillarhalterung in ein geerdetes Gehäuse oder in einen geerdeten Deckel eingebaut werden. Als Gegenelektrode dienen entweder eine einfache Metallplatte oder eine Ringelektrode, an denen ebenfalls das Erdpotential anliegt. Mit dieser apparativen Anordnung ist ein elektrohydrodynamisches Zerstäuben von Flüssigkeiten möglich.

### **3.1.1 Optimierung der Aerosolgenerierung verschiedener Spraylösungen mittels elektrohydrodynamischer Zerstäubung**

Die Optimierung der elektrohydrodynamischen Zerstäubung von Flüssigkeiten, insbesondere die Einstellung des Cone-Jet Modus wird in zahlreichen Literaturstellen beschrieben und über experimentell ermittelte Daten mit Hilfe der „Scaling Laws“ berechnet.<sup>[25, 27, 32]</sup> Die „Scaling Laws“ sind für unterschiedliche Parameter formuliert worden und beschreiben ein Modell, mit dem die Abhängigkeiten charakteristischer Flüssigkeitsparameter bestimmt und im Bezug auf die Generierung eines monodispersen Aerosols mit Tropfendurchmesser im Submikrometerbereich vorhergesagt werden können. Dennoch existiert zur Zeit kein umfassendes Modell, welches den Elektrospray-Prozess als Funktion aller Reaktionsparameter exakt beschreiben kann. Dazu müssten einerseits die externen Bedingungen, wie beispielsweise die instrumentelle Anordnung der Apparatur, der Flüssigkeitsvolumenstrom und die Bedingungen der umgebenden Atmosphäre, sowie die internen Flüssigkeitsparameter, wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit, die Oberflächenspannung, die Viskosität und die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit miteinander in Beziehung gesetzt werden.<sup>[21]</sup>

GAÑAN-CALVO (1994) entwickelte die „Scaling Laws“ durch eine Dimensionsanalyse der Fundamentalgleichungen für Elektrostatik und Strömungsfelder im Bereich des emittierten Flüssigkeitsstrahls.<sup>[48]</sup> Dabei berücksichtigte er die Dicke des Flüssigkeitsstrahls als Verhältnis von Durchmesser und Länge, und formulierte für die zu generierenden Tropfendurchmesser  $D_d$ :

$$D_d = k_d \cdot \kappa^{-\frac{1}{6}} \cdot (Q \cdot \tau)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

$Q$  = Volumenstrom der Flüssigkeit,  $\tau$  = Spannung,  $\kappa$  = spezifische elektrische Leitfähigkeit,  $k_d$  = Strahldurchmesser.

Bei FERNANDEZ DE LA MORA et. al. (1994) und ROSELL-LLOMPART et. al. (1994) basieren die „Scaling Laws“ auf einer umfassenden Analyse aller Parameter, die beim Elektrospray, wie zuvor beschrieben, von Bedeutung sind. Durch Untersuchung von sechs verschiedenen Flüssigkeiten formulierten sie einen Ausdruck für die Haupttropfengröße und einen minimalen Volumenstrom.<sup>[48]</sup>

$$D_d \sim \sqrt[3]{Q\tau} \quad (13)$$

$$Q_{\min} = \frac{\tau \cdot \gamma}{\rho} = \frac{\kappa \cdot \epsilon_0 \cdot \gamma}{\rho \cdot K} \quad (14)$$

mit  $Q$  = Volumenstrom der Flüssigkeit,  $\tau$  = Spannung,  $\gamma$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $\rho$  = Dichte der Flüssigkeit,  $K$  = elektrische Leitfähigkeit,  $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante,  $\kappa$  = spezifische elektrische Leitfähigkeit.

Die neuesten Untersuchungen von GAÑAN-CALVO (1997) zeigen folgendes Ergebnis für die Tropfengröße und den Strom durch den Flüssigkeitsmeniskus.<sup>[25]</sup>

$$d_d = (3,78 \cdot \pi)^{-\frac{2}{3}} \cdot (0,6 \cdot Q)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{\rho \cdot \epsilon_0}{\gamma \cdot K} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (15)$$

$$I = 4,25 \cdot \left( \frac{Q \cdot K \cdot \gamma}{\ln \left( \frac{Q}{Q_0} \right)^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Durch Bestimmung der Oberflächenspannung, der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit und des Widerstandes der eingesetzten Spraylösungen können mit Hilfe der Beziehungen von GAÑAN-CALVO (1997) die charakteristischen Parameter während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung bestimmt werden.

**Tabelle 3-2: Charakteristische Flüssigkeitsdaten dreier exemplarisch ausgewählter Spraylösungen mit 18 nm Goldkolloiden**

Lösung (incl. 1 mL Au-Sol)	Widerstand R [kΩ]	Leitfähigkeit κ [S]	Oberflächenspannung γ [mN/m]	Dichte ρ [g/cm]
Aceton	295	16,5 · 10 <sup>-4</sup>	23,721	0,7910
Aceton/Wasser	694	7,28 · 10 <sup>-4</sup>	35,101	0,9372
Ethanol/Wasser	1405	3,35 · 10 <sup>-4</sup>	29,927	0,9395

Durch Einsetzen der experimentell ermittelten Daten in die von GAÑAN-CALVO (1997) aufgestellten mathematischen Beziehungen können die Parameter Tropfendurchmesser, Strom und Volumenstrom für die in Tabelle 3-2 genannten Lösungen berechnet werden.<sup>[25]</sup>

$$d_0 = \sqrt[3]{\frac{\gamma \cdot \epsilon_0^2}{\rho \cdot \kappa^2}} \quad (17)$$

$$Q_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot \gamma}{\kappa \cdot \rho} \quad (18)$$

$$I_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \gamma^2}{\rho}} \quad (19)$$

$d_0$  = Tropfendurchmesser,  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante,  $\gamma$  = Oberflächenspannung,  
 $\kappa$  = spezifische elektrische Leitfähigkeit,  $Q_0$  = Volumenstrom der Flüssigkeit,  
 $\rho$  = Dichte der Lösung

**Tabelle 3-3: Charakteristische Flüssigkeitsparameter während des Cone-Jet Modus**

Spraylösung	Strom $I_0$ [A]	Tropfendurchmesser $d_0$ [m]	Volumenstrom $Q$ [cm <sup>3</sup> /s]
Aceton	$2,50 \cdot 10^{-9}$	$9,56 \cdot 10^{-8}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$
Aceton/Wasser	$3,41 \cdot 10^{-9}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$4,55 \cdot 10^{-8}$
Ethanol/Wasser	$2,90 \cdot 10^{-9}$	$2,81 \cdot 10^{-7}$	$8,41 \cdot 10^{-8}$

Anhand des resultierenden Ergebnisses für die generierbaren Tropfendurchmesser ist eine Minimierung der Konzentration gelöster Metall-Nanopartikel in der eingesetzten Spraylösung unerlässlich, damit eine möglichst stochastische Belegung ohne Koagulation der Partikel auf der Oberfläche realisiert werden kann.

Zur Berechnung der Konzentration an Gold und der Anzahl der Kolloide in der Spraylösung wird eine Standardspraylösung, bestehend aus 1 mL Au-Sol in 100 mL eines Ethanol/Wasser Gemisches herangezogen. Daraus ergibt sich eine Au-Konzentration von  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol/L, bzw.  $2,5 \cdot 10^{-10}$  mol Au in 1mL Spraylösung. Unter Berücksichtigung eines Flüssigkeitsvolumenstromes von 1 mL/h und einer Spraydauer von 10 Minuten beträgt die Au-Konzentration durch elektrohydrodynamisches Zerstäuben ca.  $4 \cdot 10^{-11}$  mol. Zur Berechnung der Anzahl an versprühten Goldkolloiden wird eine ideale Kugelform der Kolloide vorausgesetzt. Durch Bestimmung des Volumens und der Masse kann daraus die Anzahl der Partikel in der Spraylösung berechnet werden, wie in der folgenden Tabelle 3-4 ersichtlich.

**Tabelle 3-4: Bestimmung der Partikelanzahl je Volumenanteil**

Metall	Volumen [nm <sup>3</sup> ]	Masse [ng]	Dichte [ $\mu\text{g}/\mu\text{m}^3$ ]	Anzahl pro mL [ca.]
Au 18 nm	2572	$49,7 \cdot 10^{-3}$	$19,32 \cdot 10^{-6}$	10000
Pd 20 nm	4189	$44,6 \cdot 10^{-3}$	$10,64 \cdot 10^{-6}$	15000
Pt 3-5 nm	33,5	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$19,51 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^6$

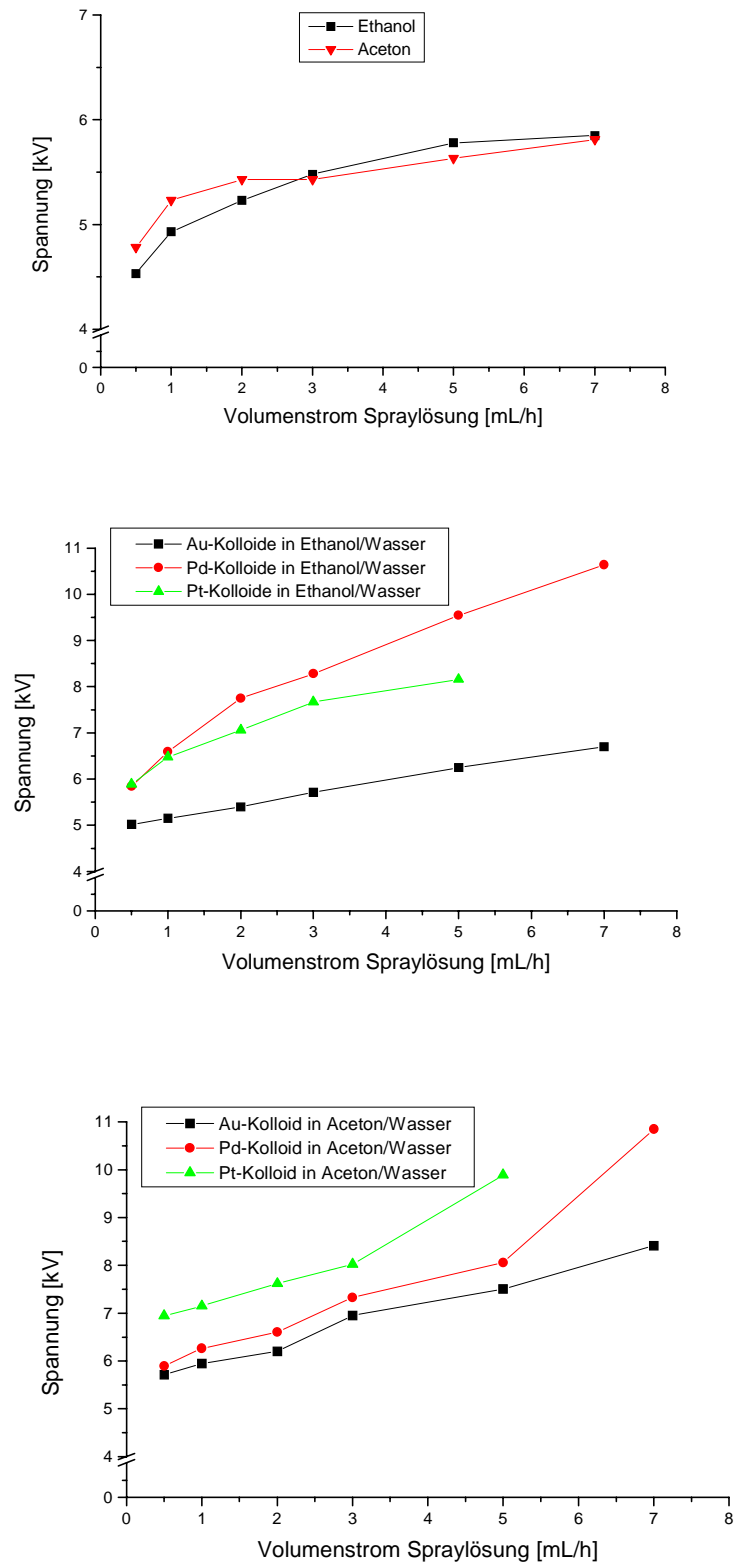
Die auf chemischem Wege hergestellten Metall-Nanopartikel (Au-, Pt- und Pd-Kolloide) werden in einer aus Ethanol/Wasser und Aceton/Wasser bestehenden Spraylösung gelöst und anschließend mittels Elektrospray elektrohydrodynamisch zerstäubt. Da die Metall-

Nanopartikel in einer reinen alkoholischen Lösung nicht stabil sind, muss als Spraylösung ein Gemisch aus Ethanol oder Aceton und Wasser (1:1) eingesetzt werden.<sup>[28]</sup> Zum Zerstäuben dieser Flüssigkeitsgemische wird eine deutlich geringere elektrische Hochspannung benötigt, als bei der Verwendung von reinem Wasser. Die Betrachtung der maximalen Tropfenaufladung, die sogenannte Rayleigh-Grenzladung, liefert eine Begründung für dieses Verhalten. Unter der Voraussetzung eines einheitlichen Tropfenradius kann die Zerfallsfeldstärke beispielsweise für die Flüssigkeiten Ethanol und Wasser mit der Formel (9) berechnet werden. Für eine Spraylösung aus Wasser und Metall-Nanopartikel ist die Zerfallsfeldstärke um den Faktor 56 höher als für eine Spraylösung aus Ethanol und Metall-Nanopartikel.<sup>[49]</sup>

Die Verwendung verschiedener Spraylösungen ruft aufgrund der unterschiedlichen Flüssigkeitsparameter ein verschiedenartiges Sprayverhalten hervor, das hauptsächlich durch die flüssigkeitsspezifischen Kenngrößen Oberflächenspannung und Dielektrizitätskonstante begründet ist. Diese Spraylösungen eignen sich für eine eingehendere Untersuchung und Optimierung des Betriebsmodus während des Elektrospray-Prozesses.

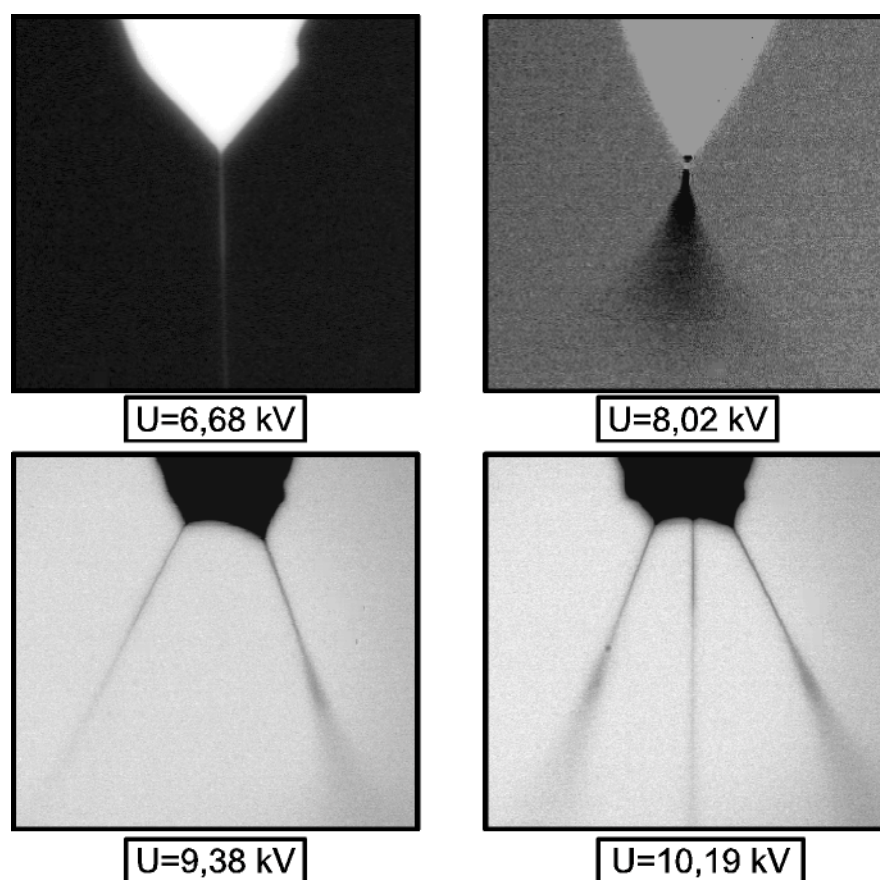
Die Größe der generierten Tröpfchen sollte während des Prozesses durch Variation der angelegten Hochspannung und des Flüssigkeitsvolumenstromes so eingestellt werden, dass im Idealfall jedes Tröpfchen im Flüssigkeitsvolumen maximal ein Metall-Nanopartikel enthält. Da die Größe der generierten Tröpfchen nicht ausschließlich von der angelegten Hochspannung abhängt, wird zur Optimierung der elektrohydrodynamischen Zerstäubung der Zusammenhang zwischen den Parametern Volumenstrom der Flüssigkeit, angelegte elektrische Hochspannung, verwendete Spraylösung und deren spezifischen Parametern herausgearbeitet. Hierfür werden Spraylösungen, bestehend aus unstabilierten 20 nm Palladium-, 18 und 13 nm Goldkolloiden, sowie 3-5 nm großen Platinclustern in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt, um so eine Information über den Zusammenhang zwischen den einzustellenden Parametern zu erhalten.

Der bevorzugte Betriebsmodus, bei dem ein homogenes monodisperses Aerosol mit Tropfendurchmesser im Submikrometerbereich erzeugt werden kann, ist der Cone-Jet Modus. Die Ausbildung des Cone-Jet Modus ist allerdings, wie in Abbildung 3-5 dargestellt, abhängig vom Volumenstrom und von der Art der eingesetzten Spraylösung und der angelegten elektrischen Hochspannung.



**Abbildung 3-5: Darstellung der Abhängigkeit von angelegter elektrischer Hochspannung und Volumenstrom der verwendeten Spraylösung, bei dem das System im stabilen Cone-Jet Modus arbeitet**

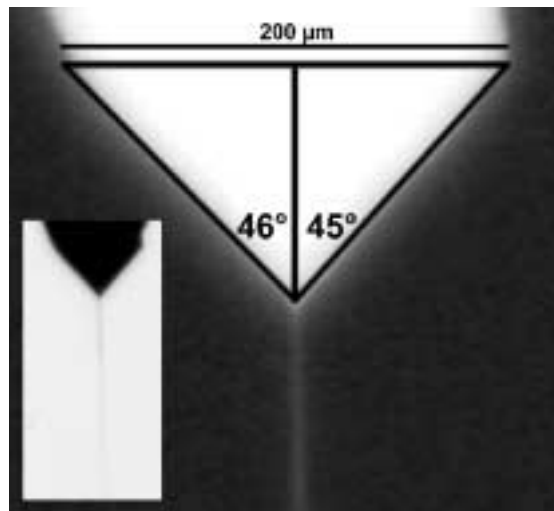
Die Visualisierung des Cone-Jet Modus ist aufgrund des sehr geringen Durchmessers des emittierten Flüssigkeitsstrahls außerordentlich schwierig und kann nur mit Hilfe eines diffusen Gegenlichtes oder durch indirekte Bestrahlung mit der im Reaktor installierten Halogenlampe ermöglicht werden. Je nach Höhe der angelegten elektrischen Spannung kann der Betriebsmodus nahezu stufenlos von einem „Dripping Modus“ über den „Microdripping Modus“, „Cone-Jet Modus“, „Ramified-Jet Modus“ bis hin zum „Spindle Modus“ verändert werden, was eine Optimierung besonders schwierig gestaltet. Als Beispiel hierfür ist die Abhängigkeit der Einstellung des Cone-Jet Modus von der angelegten elektrischen Hochspannung verdeutlicht.



**Abbildung 3-6: Einstellung des Cone-Jet Modus in Abhängigkeit der elektrischen Spannung**

Wie in der Abbildung 3-6 bei einer Spannung von 6,68 kV zu sehen ist, zeigt das Spraybild einen nahezu idealen Taylor-Konus. Der Flüssigkeitsmeniskus bildet einen Halbkegelwinkel von  $\alpha \approx 46^\circ$ .<sup>[26]</sup> Das resultierende Spray, siehe Kapitel 1.1.2 Abbildung 1-5, nimmt dabei den gleichen Halbkegelwinkel wie der zuvor eingestellte Flüssigkeitsmeniskus ein.

Außerdem erfolgt der Übergang vom Cone-Jet Modus zum Spray fließend und kann durch weitere Steigerung der Hochspannung in einen Multi-Jet Modus übergehen, der für eine homogene Oberflächenbelegung mit Metall-Nanopartikeln nicht akzeptabel ist. Die Voraussetzung für eine homogene Belegung von Substratoberflächen mit monodispersen Metall-Nanopartikeln ist die exakte Einstellung des Cone-Jet Modus oder des sich anschließenden Spray Modus, wie in Abbildung 3-7 experimentell ermittelt wird.



**Abbildung 3-7: Fotografische Ermittlung des real eingestellten Halbkegelwinkels  $\alpha$**

Der Abstand der Substratoberfläche von der Spraydüse ist entscheidend für eine homogene Belegung mit Metall-Nanopartikeln und somit eine Voraussetzung für die Optimierung des Systems. Wie in der Literatur [48] beschrieben wird, ändert sich die Struktur und die Zusammensetzung der deponierten Schicht mit der Depositionsdichte, und somit direkt mit dem eingestellten Spraywinkel  $\alpha$  und dem Abstand zwischen Substrat und Düse  $H$ . Mit Hilfe dieser Größen kann die Depositionsfläche  $A_{(Spray)}$  über folgende Beziehung berechnet werden:<sup>[46]</sup>

$$A_{(Spray)} = \pi \left[ H \cdot \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right]^2. \quad (20)$$

Die exakte Einstellung des idealen Spraywinkels nach TAYLOR kann aufgrund von temporären Schwankungen bei der Flüssigkeitszufuhr und durch die spezifischen Flüssigkeitssparameter der Spraylösung oftmals nicht realisiert werden.

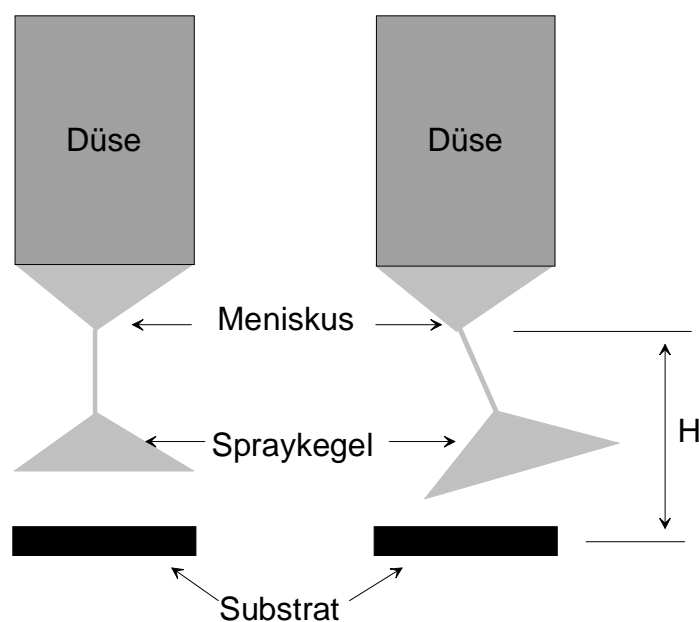
Auf Grundlage der real eingestellten Flüssigkeitsmenisken wurde die Depositionsfläche für verschiedene Substrat-Düsenabstände berechnet und ein optimaler Abstand ermittelt.



**Tabelle 3-5: Berechnung der Depositionsfläche in Abhängigkeit von  $\alpha$  und  $H$** 

Spraywinkel	$\alpha = 30^\circ$			$\alpha = 40^\circ$			$\alpha = 45^\circ$		
Abstand H									
Düse-Substrat [cm]	2	3	5	2	3	5	2	3	5
Depositionsfläche [cm <sup>2</sup> ]	0,9	2,0	5,6	1,6	3,7	10	2,2	4,9	13

Der zu bevorzugende Düsen-Substrat-Abstand, bei dem neben einer homogenen Deposition von Metall-Nanopartikeln auch eine Tropfenbildung der verwendeten Spraylösung auf der Substratoberfläche verhindert wird, ist mit 5 cm ermittelt worden. Dieser Abstand reicht im allgemeinen zur vollständigen Verdunstung der im Sub-Mikrometerbereich generierten Aerosoltröpfchen aus. Da auch die Ausrichtung des emittierten Flüssigkeitsstrahls während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung nicht immer senkrecht zur Düsenachse eingestellt werden kann, muss die zu besprühende Oberfläche mit einer Fläche von ca. 1 cm<sup>2</sup> eine größere Entfernung zur Düse einnehmen, um eine homogene Strukturierung zu gewährleisten. Weicht der im Cone-Jet Modus erzeugte laminare Flüssigkeitsstrahl nur wenige Grad von der Symmetrieachse des Flüssigkeitskonus ab, so wird die Depositionsfläche aus dem Zentrum unterhalb der Düse verschoben.

**Abbildung 3-8: Schematisch dargestellter Cone-Jet mit abgewinkeltem Spray**

In Kombination mit einem Pyrolyseschritt muss das Elektrospray-Modul allerdings mit dem Plasma-Modul kombiniert werden, um eine definierte und standardisierte Umgebung für das zu verwendende Substrat zu gewährleisten. Dazu wird ein Übergangsstutzen angefertigt, der mit einem Gasanschluss für das zu verwendende Inertgas ausgestattet ist. Das komplette Elektrospray-Modul wird in diesem Übergangsstutzen mit dem Plasma-Reaktor verbunden.

### 3.2 Pneumatische Zerstäubung mittels Pralldüse

Mit einer Pralldüse können Aerosole mit einem relativ geringen Anteil an Treibgas (z. B. Luft, Stickstoff) in sehr guter Ausbeute und Reproduzierbarkeit erzeugt werden. Der Sprühkopf enthält einen konisch geformten Einsatz, die eigentliche Pralldüse, welche die geförderte Flüssigkeit staut, und somit den inneren Druck erhöht. Dieser Druck wird nach dem Durchströmen eines definierten Strömkanals an der Abrisskante abgebaut.<sup>[50]</sup>

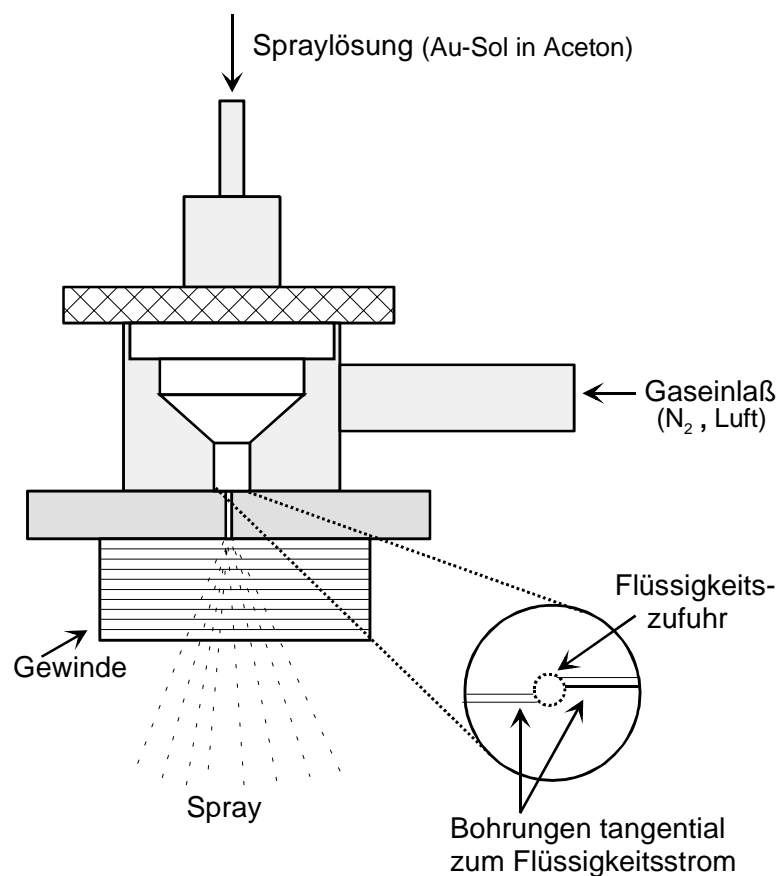


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der eingesetzten Pralldüse

Wie in der Abbildung 3-9 erkennbar ist, kann eine Flüssigkeit mit einem konstanten Volumenstrom in die Pralldüse gefördert werden, wobei gleichzeitig ein Treibgas, z. B. Pressluft oder Stickstoff, mit einem definierten Druck seitlich in die Düse eingebracht wird. Dabei strömt das Gas durch die an der konisch geformten Unterseite der Pralldüse angebrachten Bohrungen und erzeugt durch eine tangentiale Umströmung des Flüssigkeitsstrahls eine turbulente Verwirbelung. Daraus resultiert ein monodisperses Aerosol mit Tropfendurchmesser im Submikrometerbereich.<sup>[51]</sup>

Diese Pralldüse ist eigens für diese Arbeit von Herrn Prof. Dr. P. WALZEL ("Mechanische Verfahrenstechnik und Apparatechnik", Universität-GH Essen) angefertigt worden, um die zu zerstäubenden Spraylösungen direkt durch ein gezündetes Pyrolyse-Plasma zu versprühen.

Zur Optimierung des Sprayverhaltens während der Aerosolgenerierung wurde als Visualisierungshilfe eine Stereolupe mit aufgesetztem 2-fach Tele-Konverter eingesetzt, um so die generierten Tröpfchen optisch zu beurteilen.

### 3.2.1 Optimierung der Aerosolgenerierung mittels Pralldüse

Aufgrund ihres stromlosen Aerosolgenerierungsverhaltens kann die Pralldüse zeitgleich mit der Plasma-Pyrolyse betrieben werden, ohne dass sich gegenseitige Störungen ergeben. Zur Optimierung der Aerosolerzeugung im Pyrolyse-Reaktor muss der verminderte Druck im Reaktor berücksichtigt werden, der ca. 1 mbar beträgt und eine zusätzliche Expansion der gebildeten Aerosoltröpfchen verursacht. Gleichzeitig muss die Spraylösung diesen Bedingungen angepasst werden, da die Expansion eine Temperaturabsenkung initiiert, die ein Gefrieren der gebildeten Tröpfchen bewirkt. Als Spraylösungen sind Gemische aus Ethanol und Wasser in einem Verhältnis von 1:1 verwendet worden, da diese im Gegensatz zu rein wässrigen Lösungen während des Versprühens nicht gefrieren.

Ein homogenes Aerosol bei gleichzeitiger Pyrolyse entsteht, wenn das Verhältnis von Stickstoffdruck und Volumenstrom der Spraylösung für das Zerstäubungsverhalten optimal eingestellt wird, wie in Tabelle 3-6 dargestellt ist.

**Tabelle 3-6: Abhängigkeit des Stickstoffdrucks vom Volumenstrom der Spraylösung bei gleichzeitiger Plasma-Pyrolyse**

N <sub>2</sub> -Druck [bar]	Volumenstrom Spraylösung [mL/h]	Reaktordruck [mbar]
ca. 0,3-0,4	1,5	3
ca. 0,4-0,6	6	4
ca. 1,0	20	6-10

Das bevorzugt einzustellende Verhältnis dieser korrespondierenden Parameter zur Realisierung einer stabilen Aerosolgenerierung ist ein N<sub>2</sub>-Druck von ca. 0,4-0,6 bar und ein Volumenstrom der Spraylösung von 6 mL/h. Die Ungenauigkeit dieser Bestimmung liegt in dem unbefriedigenden Versuch der Visualisierung des erzeugten Aerosols, das mit Hilfe der Stereolupe mit aufgesetztem 2-fach Tele-Konverter durchgeführt wurde. Ein bildgebendes Visualisierungs- oder Analyseverfahren konnte leider nicht an diese Beobachtungshilfe angebracht werden, so dass die Einstellung der optimalen Sprayparameter ausschließlich indirekt über eine zu einem späteren Zeitpunkt stattfindende Charakterisierung der strukturierten Substratoberflächen mit der Rasterkraftmikroskopie erfolgen konnte.

### 3.3 *Aufbau der Pyrolyse-Apparatur*

Der Begriff Pyrolyse wird in der Literatur für sehr unterschiedliche Konzeptionen verwendet, wobei hauptsächlich die thermische Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Materialien unter Ausschluss von Luftsauerstoff<sup>[52]</sup> und die Entfernung organischer Materie durch den Einfluss eines Sauerstoff-Plasmas von einer Oberfläche anorganischer Materialien beschrieben werden.<sup>[53, 54, 35]</sup> Darüber hinaus haben durch den Einsatz einer unselbständig verlaufenden Gasentladung, die heute zu den Standardmethoden zahlreicher Prozessschritte in der Mikroelektronik gehören, Veränderungen und Veredelungen von Oberflächen enorm an Bedeutung gewonnen.<sup>[15, 35]</sup> Der Einsatz von Sauerstoff-Plasmen führt im einfachsten Fall zur Entfernung organischer Komponenten. Dennoch können Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise die Verbesserung der Haftfähigkeit beim Verkleben, Lackieren, Bedrucken, Metallisieren und Beschichten, sowie eine Veränderung der Be-

netzbarkeit, durch diese Methode stark beeinflusst werden. Die Änderung der Benetzbarkeit kann durch die Verwendung eines Edelgas-Plasmas verhindert werden.<sup>[55]</sup>

Aufgrund des zuvor beschriebenen Einflusses des Gases wird in dieser Arbeit zur Oxidation der organischen Ligandhülle ein Gemisch aus Argon und Sauerstoff im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Dadurch gelingt neben einer deutlich reduzierten Veränderung der Grenzflächeneigenschaft des Substrates eine signifikante Steigerung der Sauerstoff-Ionenausbeute, die aus Stoßprozessen mit angeregten Argon-Ionen resultiert.<sup>[56]</sup> Hierdurch wird die Oxidation der organischen Liganden verbessert. Die Farbe des intensiven negativen Glimmlichtes, das aus Rekombinationsprozessen entsteht, ist von der verwendeten Gasart abhängig. Eine Plasmazündung mit Luft ruft ein rötlich/violettes Leuchten an der Kathode hervor, wo hingegen das in diesem Pyrolyseprozess verwendete Argon-/Sauerstoff-Gemisch das Glimmlicht blau/violett erscheinen lässt. Die Dosierung des Reaktivgases erfolgt mit Hilfe gasartspezifischer Massendurchfluss-Messgeräten, die über eine Steuereinheit stufenlos geregelt werden können.

Die Anforderungen an eine geeignete Pyrolyse-Apparatur sind komplex und müssen flexibel sowohl auf die zu behandelnden Substrate, als auch in Kombination mit dem Elektrospray- und dem pneumatischen Verfahren abgestimmt werden.

Das Plasma-Modul (Abbildung 3-10) besteht aus einem Plexiglaszylinder (G). Dieser Reaktormantel wird zwischen zwei Aluminiumplatten (F, O) mit drei Gewindestangen (K) aus VA-Stahl eingespannt. Zum Probenwechsel ist an den Reaktormantel ein Blindflansch aus Plexiglas angebracht, durch den die Substrate nach erfolgreicher Strukturierung ausgetauscht werden können. Hierdurch wird ein wiederholtes Entfernen des Reaktordeckels mit allen Stromzuführungen vermieden, so dass konstante Reaktionsbedingungen eingehalten werden können.

Wie in Abbildung 3-10 dargestellt ist, verfügt der Deckel des Reaktors über zwei Stromdurchführungen (A) für die Elektrodenanschlüsse, eine Öffnung für den Verbindungsstutzen (B) zwischen dem Elektrospray- und dem Plasma-Modul, einen beweglichen Hebel für den auch in der Höhe verstellbaren Probenhalter (D) und zwei Kurbeln (C) für die Höhenverstellung der Ringelektroden (H). Außerdem ist ein separater Gaseinlass (E) für das zu verwendende Reaktivgas angebracht, der während der pneumatischen Zerstäubung die Versorgung mit Ar/O<sub>2</sub> gewährleistet.

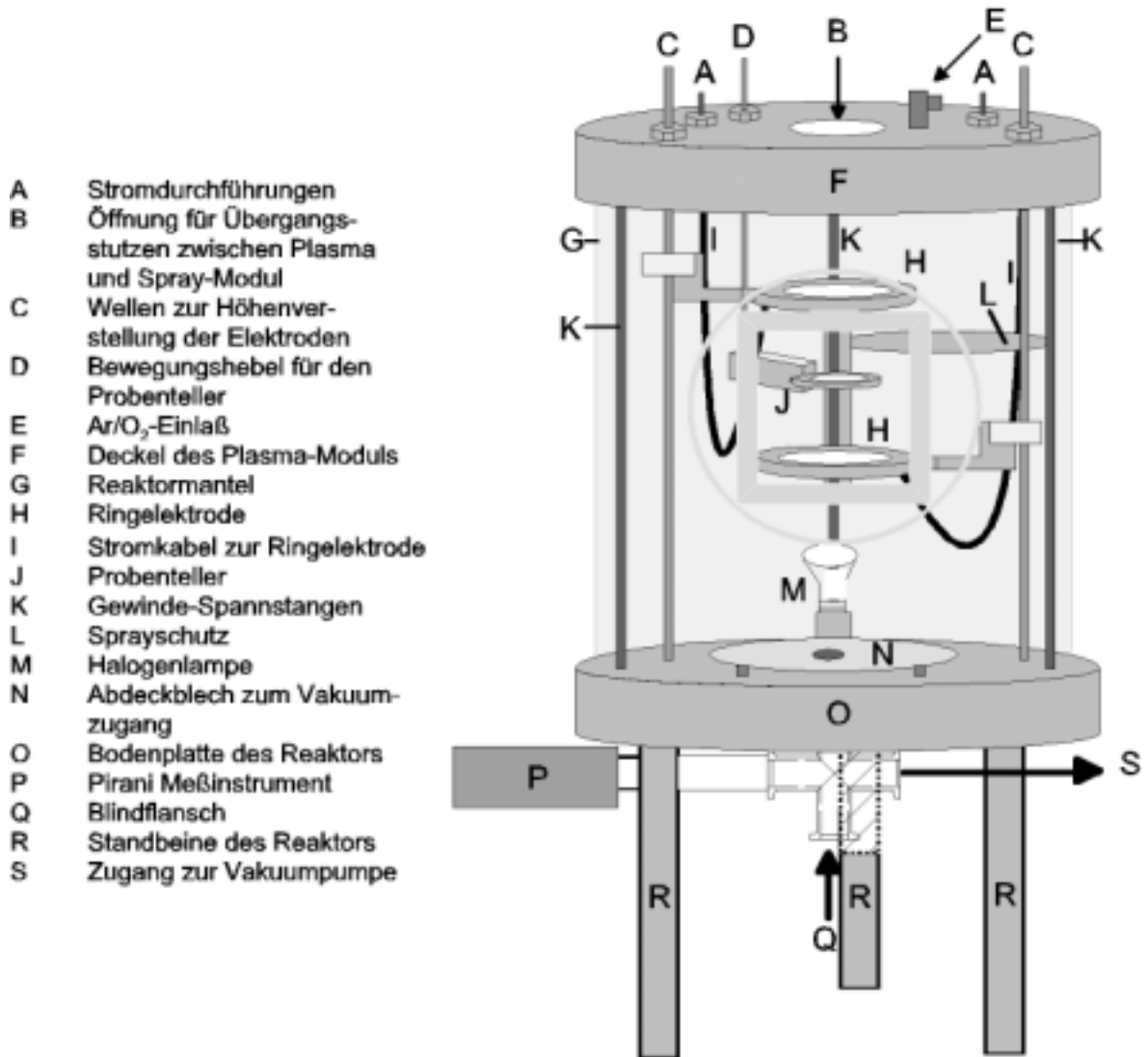


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung des Pyrolyse-Reaktors

Die Dimensionierung des Reaktors wurde so ausgelegt, dass die Elektrodenabstände zueinander möglichst variabel einstellbar sind. Da die Zündspannung nach PASCHEN<sup>[37]</sup> nur vom Gasdruck und vom Elektrodenabstand abhängt, wird durch ein variables Einstellen des Elektrodenabstandes auch bei einem höheren Gasdruck und somit bei einer höheren Reaktivgaskonzentration die Pyrolyse durchführbar.

Die Ringelektroden sind gegenüber den Gewindestangen, an denen sie befestigt sind, elektrisch isoliert. Das Isolationsmaterial muss sowohl eine hohe mechanische, als auch eine hohe thermische Festigkeit besitzen, da es gleichzeitig als Halterung für die Elektroden dient. Elektrodenhalterungen aus PVC und Pertinax zeigten zwar eine ausreichende mechanische Festigkeit, konnten aber bei den in Gasentladungen erzielten Temperaturen dem Gewicht der Metallelektroden nicht standhalten. Auch Bornitrid als Elektrodenhalte-

rung versagte, da der Wärmeausdehnungskoeffizient im Vergleich zum Metall kleiner ist und bei den im Plasma erzeugten Temperaturen (ca. 150-180 °C) Spannungen und Risse im Bornitrid hervorgerufen wurden. Aufgrund der hohen Temperaturen müssen alle Halterungen und Befestigungsschrauben aus PVC, die der Temperatur ausgesetzt sind, gegen isolierte Metallschrauben ausgetauscht werden. Als besonders geeignetes Isolationsmaterial hat Teflon diese charakteristischen Eigenschaften gezeigt und konnte deshalb für diesen Einsatzbereich verwendet werden. Obwohl Teflon ein sehr brauchbares Material ist, muss eine elektrische Entladung an einer Teflonoberfläche vermieden werden, da Teflon bei einem elektrischen Spannungsüberschlag eine oberflächliche elektrische Leitfähigkeit erlangt. Diese Leitfähigkeit wird durch die Bewegung oberflächlich erzeugter Fluorid-Ionen induziert.<sup>[56]</sup>

Die obere Ringelektrode im Reaktor wird als Anode geschaltet, an der positive Sauerstoffionen gebildet werden. Diese Sauerstoffionen lösen während des Auftreffens aus der Kathode Elektronen heraus, die dann zur Anode beschleunigt werden. Als Kathode wird die untere Ringelektrode (Gegenelektrode) verwendet. Auf dem Weg zur Anode werden weitere Elektronen und Ionen durch Stöße der beschleunigten Elektronen mit neutralen Gasmolekülen erzeugt. Vorteilhaft auf die Reaktivität dieser Glimmentladung wirkt sich die Polung der Elektroden aus, da sich die hochreaktiven Sauerstoffionen in Richtung Kathode bewegen, auf der das zu oxidierende Substrat aufgebracht wird. Die organische Ligandhülle der Kolloide wird durch die positiv geladenen Sauerstoffionen im Idealfall zu CO<sub>2</sub> und Wasser oxidiert. Die Oxidationsprodukte werden mit der Vakuumpumpe aus dem Reaktor entfernt. Der Einsatz von Ringelektroden sollte ein reaktives Sputtern an der Kathode (-) weitestgehend unterdrücken, um so eine Partikelbildung aus Elektrodenmaterial zu verhindern.

Die Stromversorgung zur Realisierung der Plasmazündung wird über zwei mit Silikonummantelte Stromkabel (I) hergestellt. Die Stromanschlüsse zum Reaktordeckel müssen ebenfalls vor einem Spannungsüberschlag geschützt werden, so dass die elektrischen Kontakte mit einer aus Teflon bestehenden Hülse abgeschirmt werden. In den Kreis der elektrischen Stromversorgung wird ein Vorschaltwiderstand (300 Ω) eingebaut, der den Strom nach dem Zünden der Glimmentladung durch Verringerung der Spannung begrenzt. Neben der Stromversorgung für das Plasma sind am Reaktorboden Stromanschlüsse installiert, die den Betrieb einer Halogenlampe (M) ermöglichen, welche einerseits zur Vi-

sualisierung des Spraykegels während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung, und andererseits als Heizstrahler zur Temperierung des Substrates dient, so dass auf die Substratoberfläche auftreffende Aerosoltröpfchen schneller trocknen.

Die obere Elektrode (H) dient beim Elektrospray gleichzeitig als Gegenelektrode, an der das Erdpotential anliegt. Außerdem verfügt der Reaktor über einen in der Höhe verstellbaren Sprayschutz (L), der eine Optimierung des Spray-Modus ermöglicht, ohne dass die zu strukturierenden Substratoberflächen vor der Belegung mit Nanopartikeln verunreinigt werden. Die Probenhalterung besteht aus einem drehbaren, in der Höhe verstellbaren Metallteller, an dem durch eine leitende metallische Verbindung das Erdpotential angelegt werden kann, an dem die Tröpfchen entladen werden. Somit wird während des Elektrosprays eine zielgerichtete Bewegung der emittierten, geladenen Tröpfchen in Richtung der Probe erzwungen. Dies soll eine gleichmäßige Belegung geeigneter Substratoberflächen bewirken. Außerdem erlaubt die variabel einzustellende Probenhalterung eine gezielte Positionierung der Probe während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung und der Plasma-Pyrolyse. Für den Einsatz während der pneumatischen Aerosol-Generierung wird die Probenhalterung auf eine Höhe unterhalb der Kathode eingestellt, so dass die durch das Plasma versprühten Partikel im Idealfall direkt und ohne organische Ligandhülle auf ein Substrat deponiert werden können.

### **3.3.1 Optimierung der Plasma-Pyrolyse**

Als Elektrodenmaterialien sind Edelstahl (C45), Baustahl (St 37) und Messing (MS) eingesetzt worden, um deren unterschiedliches Verhalten bei der Plasmazündung zu untersuchen. Dabei hat sich als Elektrodenmaterial Edelstahl als besonders geeignet erwiesen, da dieses Material ohne Funkenbildung und ohne Instabilitäten eine Plasmazündung ermöglicht. Außerdem zeigen die Elektroden aus Baustahl und Messing eine deutlich größere Verunreinigung schon nach kurzer Betriebsdauer.

Für eine schonende aber trotzdem vollständige Oxidation der extrem dünnen organischen Ligandhülle der Metall-Nanopartikel ist eine möglichst geringe Temperaturbelastung der Nanopartikel und der Substratoberfläche, sowie eine exakte Dosierung des Reaktivgasgemisches eine notwendige Voraussetzung. Problematisch bei der Temperaturmessung der



Elektroden während der Plasma-Pyrolyse ist die Wahl eines geeigneten Temperaturmessgerätes, welches einerseits die Temperatur in der Nähe des negativen Glimmlichtes exakt erfassen muss, und andererseits keinen störenden Einfluss auf das elektrische Feld der Glimmentladung ausüben darf. Aus diesen Gründen scheiden metallische Temperaturmessfühler in unmittelbarer Nähe zur Kathode aus.

Eine Möglichkeit zur Temperaturbestimmung der Elektroden direkt nach der Plasma-Pyrolyse kann mit einem IR-Thermometer realisiert werden, mit dessen Hilfe die Temperatur aus einer beliebigen Entfernung zur Elektrode kontaktlos gemessen werden kann. Dazu muss das Thermometer zuvor durch Vergleichsmessungen mit anderen Meßmethoden kalibriert werden. Außerdem ist der Einfluss der Metalloberfläche auf die Meßmethode zu untersuchen.

Eine weitere und wichtige Voraussetzung bei der Pyrolyse ist die Einhaltung definierter Versuchsbedingungen, wie beispielsweise die eingesetzte Reaktivgasmenge ( $\text{Ar/O}_2$ ), der angelegte elektrische Strom, der Druck im Reaktor und der Abstand der Probe zu den einzelnen Elektroden. Die Dosierung von 50 sccm Argon und 50 sccm Sauerstoff während der Pyrolyse hat sich als besonders geeignet erwiesen. Bei diesen Einstellungen erfolgt die Oxidation der als Substrat verwendeten Metallbeschichtung deutlich verlangsamt gegenüber einer auf 100 sccm erhöhten Sauerstoffmenge. Außerdem ist bei Einstellung dieser Gasmengen ein Konstanthalten des Reaktordrucks auf 1 mbar zu realisieren, so dass eine möglichst große Variabilität des Elektrodenabstandes gewährleistet wird. Die Zündung der Gasentladung kann bei einem Reaktordruck von  $> 5$  mbar entweder durch starke Erhöhung des angelegten Stromes, oder durch Verringerung des Elektrodenabstandes verwirklicht werden. Der während der Plasma-Pyrolyse angelegte Strom betrug 50 mA und der Druck im Reaktor 1 mbar bei einem Elektrodenabstand von 5 cm. Die Zündspannung beträgt bei diesen eingestellten Parametern ca. 590-650 V und fällt danach auf eine Brennspannung von 380-400 V ab.

**Tabelle 3-7: Zusammenhang von Plasmadauer und Temperaturbelastung der Probe****(a) 390 V und 50 mA, (b) 700 V und 250 mA**

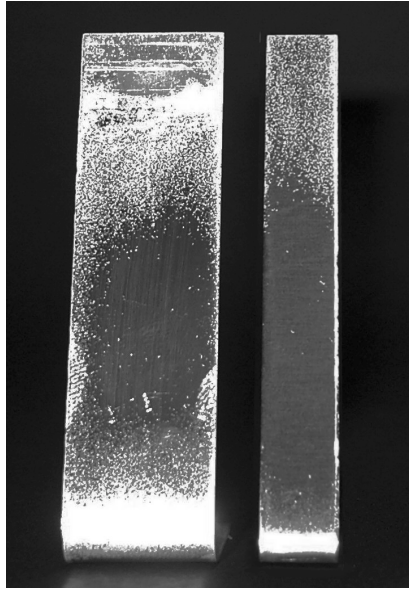
Plasmadauer [min]	Temperatur [°C] (a)	Temperatur [°C] (b)
1	30-45	65
5	51-70	190
10	90	243

Bei den Standardbedingungen (a) in der Tabelle 3-7 konnten im Gegensatz zu (b) gut reproduzierbare Ergebnisse gewonnen werden, da die eingestellten Parameter bei einer Leistung von ca. 20 W eine geringe Aufheizung der Elektroden und somit eine geringe Temperaturbelastung für die zu behandelnden Proben hervorrufen. Die bei den Plasmaparametern (b) resultierende Leistung übertrifft den Wert für (a) um fast das 10fache. Dadurch entwickelt sich bereits nach 5 Minuten eine Elektrodentemperatur von 190 °C, die wiederum negative Auswirkungen auf die Probenoberfläche ausüben kann.

Neben diesen Reaktionsbedingungen, die für eine schonende Behandlung der mit Metall-Nanopartikeln strukturierten Substratoberflächen sorgen, muss auch das vertikale Intensitätsprofil des Plasmas in bezug auf die anzuwendende Plasmadauer eingehender untersucht werden. Dazu ist Literatur-bekannt, dass eine länger andauernde Pyrolyse mit Sauerstoff einerseits eine verbesserte reinigende Wirkung auf der Substratoberfläche entfaltet, andererseits aber ein vermehrtes Metalloxidwachstum hervorruft. Der Zusammenhang zwischen der Dauer der Plasmabehandlung und dem Oxidwachstum wurde am Beispiel eines Aluminiumbleches untersucht.<sup>[53]</sup> Das Ergebnis zeigt, dass nach einer Reinigungszeit von 20-30 Sekunden weder Kohlenstoff noch reines Aluminiummetall auf der Oberfläche nachzuweisen ist. Das gesamte Aluminiumblech ist mit einer etwa 10 nm dicken Aluminiumoxidschicht bedeckt. Zur Untersuchung des vertikalen Intensitätsprofils werden frisch elektropolierte Aluminiumbleche senkrecht zwischen den Elektroden positioniert und unterschiedlich lang andauernden Plasmabehandlungen ausgesetzt.

Blech A

Plasmadauer: 5 Minuten

Blech B

Plasmadauer: 1 Minute

**Abbildung 3-11: Oxidierte Aluminiumbleche im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = heller Bereich**

**Oxidationsparameter: Ar/O<sub>2</sub>: je 50 sccm, S<sub>Elektroden</sub>: 8 cm, P<sub>Reaktor</sub>: 1 mbar**

**U<sub>Brennspannung</sub>: ~380 V, I<sub>Brennstrom</sub>: 100 mA**

Die Abbildung 3-11 verdeutlicht, dass bereits nach 1 Minute (Blech B) deutliche Veränderungen hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit der elektropolierten Aluminiumprobe sowohl in der Nähe der Anode, als auch in der Nähe der Kathode auftreten. In unmittelbarer Nähe zu den Elektroden entsteht eine deutlich sichtbare unregelmäßige Oxidschicht (weiße Punkte), die mit Zunahme der Behandlungsdauer bei Blech A (5 Minuten) offensichtlich dichter wird. In dem Bereich zwischen den Elektroden nimmt die Oxidschicht allerdings signifikant ab, was auf eine schonendere Oxidation des Metalls schließen lässt.

Auch Konkurrenzprozesse, wie beispielsweise das reaktive Sputtern durch energetisch angeregte Ionen und Atome, können für die deutlich veränderte Oberflächenstruktur des Aluminiums in der Nähe der Kathode verantwortlich sein. Aus diesem Grund werden die mit einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma zu behandelnden Proben exakt in die Mitte zwischen den Elektroden zur Pyrolyse positioniert, um ein Oxidwachstum zu minimieren. Ferner reicht in diesem Bereich die Ionenausbeute und die kinetische Energie der angeregten Partikel für Sputterprozesse nicht aus. Deshalb werden die mittels Elektrospray strukturierten Oberflächen, wie in Abbildung 3-12 dargestellt, der Plasmabehandlung ausgesetzt. Durch das relativ starke Anwachsen der in Abbildung 3-11 dargestellten Oxidschicht wird ebenfalls deutlich, dass die Plasmaleistung von ca. 38 W zu groß für eine schonende Pyrolyse ist.

Daher wird die Plasmaleistung für alle weiteren Pyrolyseversuche durch Absenken des Brennstromes auf 50 mA gesenkt.

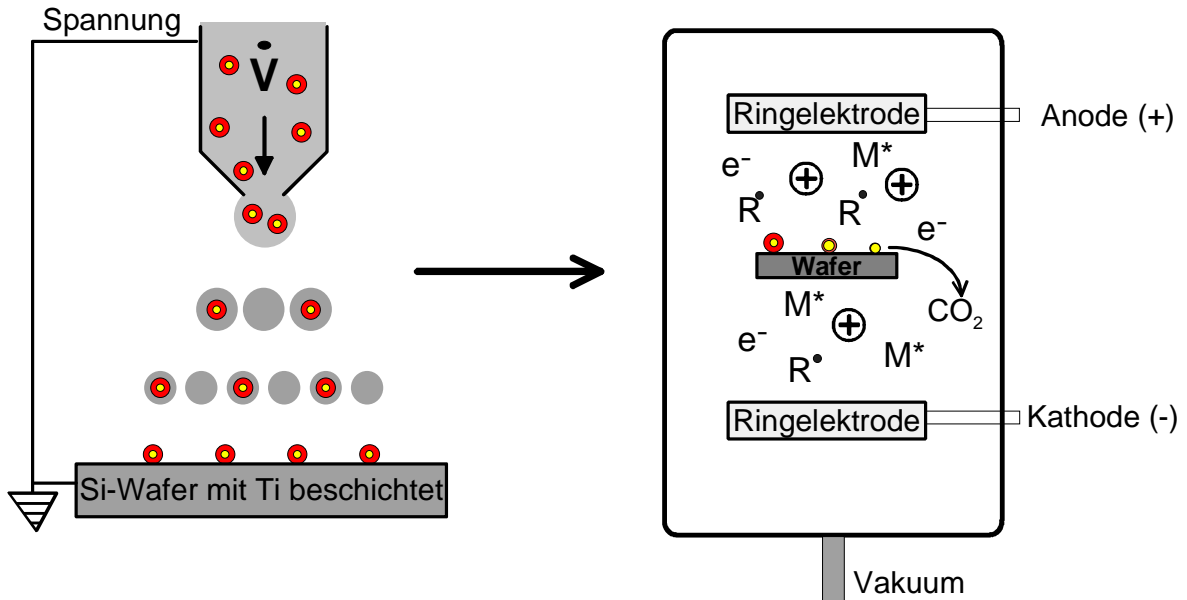
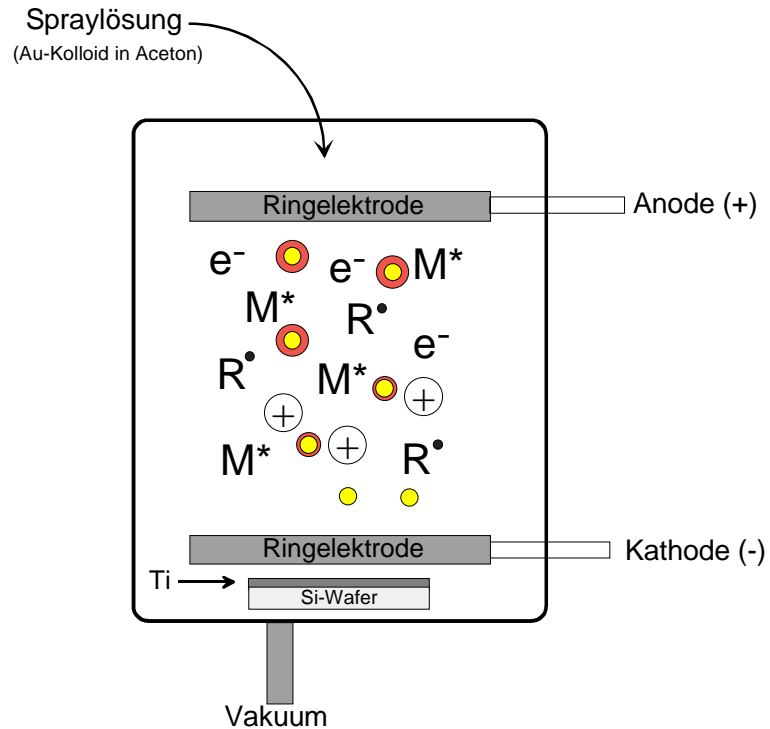


Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der zweistufigen Elektro spray-Pyrolyse

Ein entscheidender Faktor während der Pyrolyse, wie sie in Abbildung 3-12 gezeigt wird, ist die Oxidationsempfindlichkeit und die Plasmaresistenz der verwendeten Substrate. Auf diese Probleme wird im Kapitel 4 näher eingegangen.

Bei der pneumatisch betriebenen Pralldüse wird das Substrat nicht unmittelbar in die Plasmazone eingeführt, sondern auf der Probenhalterung unterhalb der Kathode positioniert. Diese Art der Aerosol-Generierung im Pyrolyse-Reaktor erlaubt bei zeitgleicher Plasmazündung die Strukturierung von Materialoberflächen mit ligandfreien Metall-Nanopartikeln. Dabei wird die verwendete Spraylösung direkt durch die Plasmazone zerstäubt, so dass die in Lösung stabilen Metall-Nanopartikel auf dem Weg zur zu strukturierenden Substratoberfläche von ihrer organischen Ligandhülle befreit werden. Wie in der Abbildung 3-13 skizziert ist, wird die organische Ligandhülle durch die reaktiven Sauerstoffionen idealerweise zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und dabei von der Oberfläche der Metall-Nanopartikel entfernt. Die Substratoberfläche wird keiner reaktiven Oxidation unterzogen und dadurch kaum verändert.



**Abbildung 3-13: Schematische Darstellung einer pneumatischen Spray-Pyrolyse**

Leider ist bei dieser Zerstäubungsmethode zur Zeit kein Nachweis der Entfernung der organischen Ligandhülle möglich. Beim Elektrospray-Pyrolyse Verfahren kommt hingegen zur Überprüfung der erfolgreichen Plasma-Pyrolyse die Methode der Rasterkraftmikroskopie (AFM) zum Einsatz, auf die in Kapitel 5 ausführlich eingegangen wird. Hierbei können die Nanopartikel vor und nach der Plasmabehandlung mit einer Auswertemethode vermessen werden, so dass aus der Höhendifferenz die Beseitigung der Ligandhülle indirekt bewiesen werden kann. Für ein aussagekräftiges Ergebnis in bezug auf die Größenveränderung der Nanopartikel vor und nach der Pyrolyse müssen Idealerweise exakt dieselben Partikel mit Hilfe einer Wiederfindungsstruktur mit dem AFM untersucht werden.

#### 4. Wahl geeigneter Substrate

Eine erfolgreiche Strukturierung geeigneter Substratoberflächen mit Metall-Nanopartikeln und dessen anschließende Charakterisierung erfordert besondere Eigenschaften der verwendeten Trägermaterialien. Sie müssen eine gezielte Charakterisierung der Nanoteilchen erlauben, ohne einen negativen Einfluss auf die Partikel auszuüben. So darf beispielsweise, wie in Abbildung 3-11 dargestellt, das Oxidwachstum der Substratoberfläche nicht unregelmäßig erscheinen und unkontrolliert anwachsen, was eine Größenbestimmung durch gezielte Differenzmessungen erschwert. Andernfalls muss die Oberfläche den reaktiven Bedingungen der Plasma-Pyrolyse standhalten, ohne dabei selbst durch Herauslösen von Atomen (Sputtern) oder durch irreversible Implantation von hochenergetischen Ionen verändert zu werden.<sup>[57, 54]</sup>

Weitere wichtige Voraussetzungen für eine Charakterisierung resultieren aus der verwendeten Analysemethode, mit deren Hilfe die Metall-Nanopartikel visualisiert werden können. So können beispielsweise bei der Verwendung der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) lediglich elektronenstrahltransparente, mit amorphem Kohlenstoff oder SiO beschichtete Substrate zur Charakterisierung der Partikel verwendet werden.

Bei Anwendung der Rasterkraftmikroskopie (AFM) muss die Oberfläche völlig von Verunreinigungen befreit und im Idealfall atomar glatt sein, damit ein aussagekräftiges Ergebnis bezüglich der Größe der deponierten Nanoteilchen erzielt werden kann. Diese Voraussetzungen limitieren den Einsatz geeigneter Substrate. Materialien mit extrem ebenen Oberflächen, wie beispielsweise hochpolierte Si-Wafer oder GaAs-Wafer, frisch gespalteener Glimmer oder Objektträger aus Borosilikatglas, eignen sich aufgrund ihrer Topographie zur Untersuchung mittels AFM.

Zur Erweiterung der Anzahl der einzusetzenden Oberflächen besteht die Möglichkeit, die zuvor genannten Materialien mit dünnen Metallschichten durch PAPVD-Prozesse zu modifizieren.

## **4.1 Charakterisierungsmethoden der Substrate**

Zur Charakterisierung der mit Metall-Nanopartikeln modifizierten Oberflächen werden die Methoden der Elektronenmikroskopie, der Rasterkraftmikroskopie und der Rastertunnelmikroskopie eingesetzt. Diese Technologien erlauben eine detaillierte Untersuchung und Abbildung der Partikel auf der Oberfläche, sie können aber nicht generell für alle zur Verfügung stehenden Substrate eingesetzt werden.

### **4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie TEM**

Eine besonders empfindliche Untersuchungsmethode für sehr kleine Partikel stellt die Transmissionselektronenmikroskopie dar. Hierbei wird die zu untersuchende Probe mit einem hochbeschleunigten kohärenten Elektronenstrahl „durchleuchtet“. Aufgrund der sehr viel kleineren Wellenlänge im Vergleich zur optischen Mikroskopie, wird eine Auflösung bis fast in den atomaren Bereich realisiert. Somit stellt die Elektronenmikroskopie eine ideale Methode zur Visualisierung der verwendeten Nanopartikel dar. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist allerdings ein elektronenstrahltransparentes, aus einem amorphen Material bestehendes Substrat, welches weder einen Einfluss auf eine exakte Abbildung, noch auf den Kontrast während der Bestimmung nimmt. Leider ist die Abbildung der aus organischem Material bestehenden Ligandhülle mit TEM nicht möglich, da diese einerseits durch die hohe Energie des Elektronenstrahls zerstört werden kann und andererseits aufgrund der relativ leichten Atome, aus denen die Ligandhülle hauptsächlich aufgebaut ist, (beispielsweise Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff) keinen Kontrast während der Abbildung entstehen lässt.<sup>[58, 59, 60]</sup>

Die Auswahl an geeigneten Substraten für die Charakterisierung ist auf Kohlenstoff- und SiO<sub>2</sub>-beschichtete Kupfer-Grids beschränkt, was einen Einsatz für weitergehende Untersuchungen hinsichtlich der Entfernung der Ligandhülle oder die Untersuchung der Veränderung von Grenzflächeneigenschaften verhindert. Somit werden diese Trägermaterialien ausschließlich zur Charakterisierung der eingesetzten Metall-Nanopartikel vor und nach dem elektrohydrodynamischen Zerstäuben eingesetzt.

### 4.1.2 Rasterkraftmikroskopie AFM

Die Rasterkraftmikroskopie (AtomForce Microscopy, AFM) zählt neben der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) zu den Rastersondenverfahren, die in der modernen Nanotechnologie eine Charakterisierung von Oberflächen unterschiedlicher Materialien und deren Eigenschaften vom atomaren- bis hin zum Mikrometerbereich ermöglichen. Dabei ist die Rasterkraftmikroskopie im Vergleich zur Rastertunnelmikroskopie eine sehr universell einsetzbare Charakterisierungsmethode mit hoher Ortsauflösung zur Abbildung von Oberflächentopographien elektrisch leitender und nichtleitender Materialien. Die STM-Methode liefert eine atomare Auflösung lediglich bei elektrisch leitenden oder halbleitenden Materialien. Bei der AFM-Methode besteht außerdem durch Anwendung unterschiedlicher Messmodi die Möglichkeit der Bestimmung von verschiedenen mechanischen Messgrößen, wie beispielsweise Reibung, Elastizität und Adhäsion, die mit keiner anderen Charakterisierungsmethode in dem vorliegenden Größenbereich zu erreichen wäre.<sup>[61]</sup> Daher wird die Rasterkraftmikroskopie in dieser Arbeit als Standardverfahren zur Untersuchung der angewandten Substratoberflächen eingesetzt und deshalb im Folgenden näher erläutert.

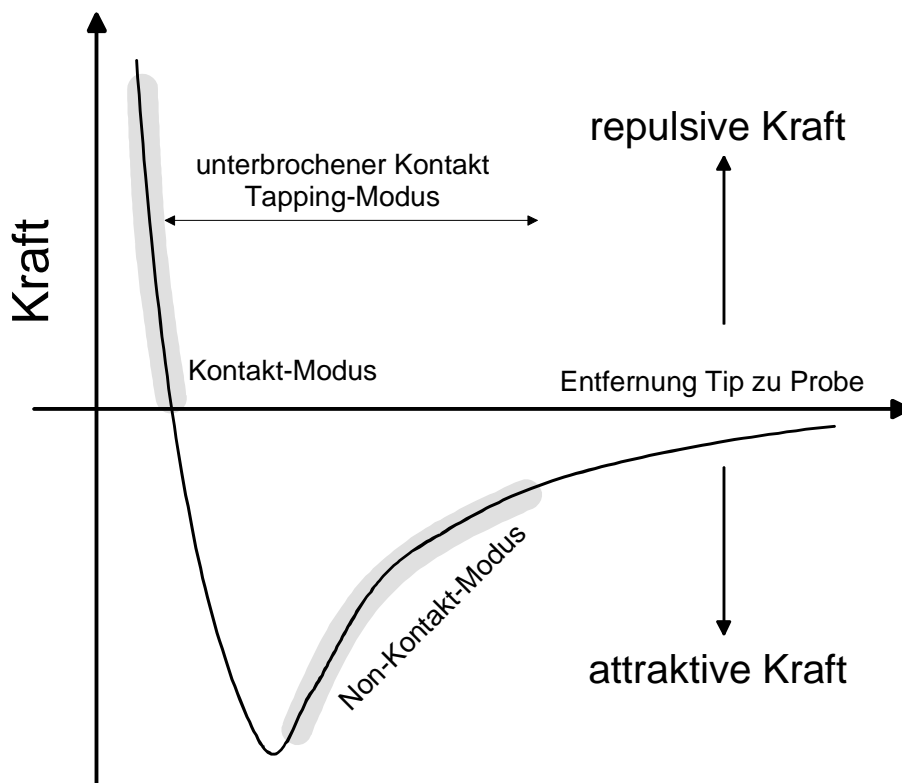
#### 4.1.2.1 Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops

Beim Rasterkraftmikroskop ist eine Sondenspitze (AFM-Spitze) an dem freien Ende einer als Hebelarm (Cantilever) ausgelegten Feder montiert, an die eine zu untersuchende Probenoberfläche angenähert bzw. mit ihr in Kontakt gebracht wird. Dadurch ergeben sich spezifische abstandsabhängige Kraftwechselwirkungen, die von der Materialeigenschaft des Substrates und den Umgebungsbedingungen hervorgerufen werden.<sup>[62, 63]</sup> Dabei erfährt der Cantilever eine Auslenkung aus seiner Ruhelage, die dann je nach Betriebsmodus entweder durch einen elektronischen Regelkreis ausgeglichen oder konstantgehalten wird, oder lediglich die Auslenkung des Cantilevers registriert, ohne eine Nachregulierung der Sondenspitze in Abhängigkeit der Probenoberfläche durchzuführen. Die Ermittlung der Topographie einer Oberfläche wird mit Hilfe eines Laserstrahls realisiert, in dem der Laserstrahl direkt auf die Spitze des Cantilevers ausgerichtet wird und von dort aus auf eine positionsempfindliche Photodiode reflektiert wird. Dadurch wird die Auslenkung des Cantilevers registriert und die Topographie aufgrund der Änderungen des Photostroms der



Photodiode ermittelt. In der vorliegenden Arbeit sind hauptsächlich der „Tapping-Modus (T-M)“ und der „Contact-Modus (C-M)“ zur Visualisierung und Charakterisierung der Oberflächen eingesetzt worden.

Die Kraft zur Auslenkung des AFM-Cantilevers, die mit der Rasterkraftmikroskopie hauptsächlich in Zusammenhang gebracht wird, ist die Van der Waals Kraft, welche zu den langreichweitigen Kraftwechselwirkungen zählt. Diese ist in einem Abstand von bis zu einigen hundert Nanometern zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche zu beobachten. Neben der Van der Waals Kraft existieren auch die magnetischen, elektrostatischen und Kapillarkräfte als langreichweitige Kräfte, die bei Messungen an Luft durch eine mehrere Angström dicke Wasserschicht hervorgerufen werden.<sup>[ 62, 63, 64]</sup>



**Abbildung 4-1: Schematische Darstellung einer Kraft-Abstandskurve**

(nachgezeichnet aus [65])

Wird der Abstand zwischen der Spitze und der Probe verringert, so beschreibt die Kraftwechselwirkung den Verlauf einer Lennard-Jones-Potentialkurve. Anhand dieser Darstellung (Abbildung 4-1) können die unterschiedlichen Betriebsmodi, die bei der Rasterkraftmikroskopie eingestellt werden können, verdeutlicht werden.

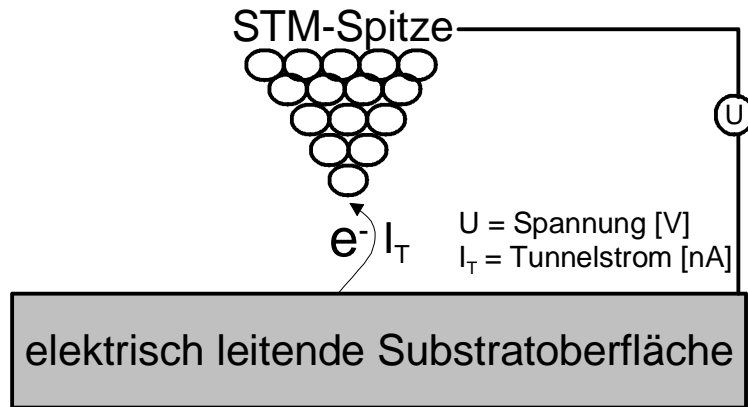
Beim T-M wird der Cantilever in Schwingungen versetzt, so dass die AFM-Spitze die zu untersuchende Oberfläche in periodischen Zeitabständen leicht berührt. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung der Probe wesentlich geringer als bei der Methode des C-M. Einen weiteren Vorteil, auch gegenüber des „Non-Contact-Modus (NC-M)“, bietet diese Methode hinsichtlich der größeren Scanfläche, weil dadurch größere Oberflächenbereiche untersucht und umfangreichere Informationen bezüglich der Topographie gewonnen werden können.<sup>[65]</sup>

Diese Informationen sind einerseits für die Charakterisierung der auf Substratoberflächen deponierten Nanopartikel und andererseits zur Qualifizierung der einzusetzenden Substrate im Bezug auf die Plasma-Pyrolyse von entscheidender Bedeutung. Bei den mit Metall beschichteten Silizium-Substraten, deren Dicke der Metallschicht ca. 100 nm beträgt, ist eine schonende Charakterisierungsmethode unerlässlich, die ohne Beschädigung der Oberflächenstruktur durchzuführen ist. Der C-M wird für Untersuchungen bezüglich der Stärke der Haftfähigkeit der Metall-Nanopartikel auf dem Substrat eingesetzt.

### 4.1.3 Rastertunnelmikroskopie STM

Die Rastertunnelmikroskopie setzt eine leitende bzw. halbleitende Substratoberfläche sowie eine aus einem elektrisch leitenden Material bestehende STM-Spitze voraus, um eine Oberflächentopographie abzubilden. Dabei wird zwischen der ultrafeinen, im Idealfall aus einem Atom bestehenden STM-Spitze, und der Substratoberfläche eine elektrische Spannung angelegt. Durch Annäherung der STM-Spitze an die Oberfläche setzt ab einem bestimmten Abstand zur Probe ein Tunnelstrom ein, dessen Größe exponentiell von der Größe der Potentialbarriere abhängt.

Die Spitze wird mittels eines Piezosystems über die Oberfläche geführt, so dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Aufgrund der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms kann somit die Topographie der Oberfläche dargestellt werden.<sup>[37, 62, 66]</sup>



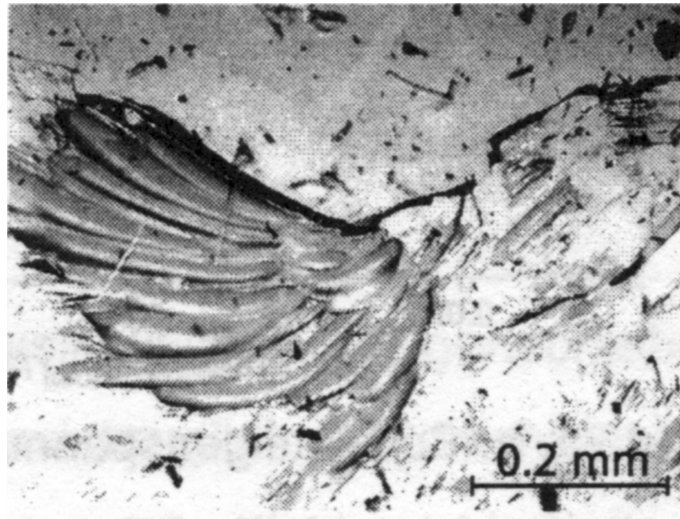
**Abbildung 4-2: Schematische Darstellung einer STM-Anordnung**

Für die Charakterisierung mit der STM-Methode (Abbildung 4-2) ist, wie bereits erwähnt, eine elektrisch leitende Substratoberfläche erforderlich. Daher werden die zur Untersuchung der erfolgreichen Entfernung der organischen Ligandhülle eingesetzten Targets mit Metall bedampft. Wichtig ist darüber hinaus die Plasmabeständigkeit des Metalls, da eine Metalloxidschicht auf der Oberfläche eine Tunnelbarriere darstellt und einen Tunnelstrom verhindert. Bei unedlen Metalloberflächen und Si-Wafern, die verschieden stark durch Luftsauerstoff oxidiert werden, ist die Entfernung dieser Oxidschicht durch Wasserstoffterminierung der Oberfläche zu bewerkstelligen und für STM-Messungen einzusetzen. Dazu werden die Si-Wafer mit einer aus Fluorwasserstoff, Wasser und Ethanol bestehenden Lösung und konzentrierter Salpetersäure alternierend behandelt, um so die Oxidschicht zu entfernen.<sup>[67]</sup> Die Nachhaltigkeit der auf diese Weise von  $\text{SiO}_2$  befreiten Si-Wafer ist allerdings nicht gegeben. Bereits nach einer Kontaktzeit von ca. 10 Minuten an Sauerstoff (Atmosphärenbedingung) bei Raumtemperatur erfolgt erneut Oxidbildung.<sup>[68]</sup> Das verhindert die Anwendung dieser Materialien für STM-Messungen nach der Plasma-Pyrolyse. Daher werden für STM-Untersuchungen Targets mit einer Goldbeschichtung verwendet, deren Oxidationsempfindlichkeit im  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma aufgrund des Edelmetallcharakters vernachlässigt werden kann. Durch Änderung des Tunnelstroms bei Partikeln mit und ohne Ligandhülle sollte daher ein direkter Nachweis mit dieser Methode erzielt werden können.

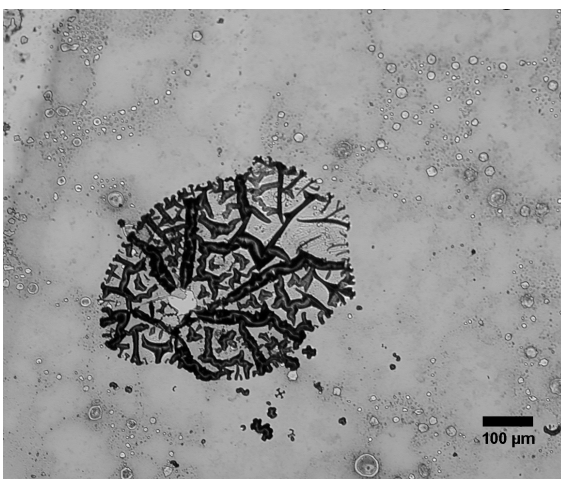
## 4.2 Beschichtung mittels anodischem Vakuumlichtbogen

Die Herstellung definierter Metallschichten mit Schichtdicken von 0,01-10  $\mu\text{m}$  zeichnen sich durch eine hohe Reinheit und eine hohe Dichte der aufgedampften Metallschicht aus, die mit Hilfe der PVD- (*Physical Vapor Deposition*), PAPVD- (*Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*)- oder auch PACVD-Technik (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) hergestellt werden können.<sup>[69]</sup> Beim PACVD-Verfahren entsteht das Beschichtungsmaterial im Plasmaraum durch eine chemische Reaktion zwischen den Reaktionsprodukten, die zuvor in den Plasmazustand überführt worden sind. Das gebildete Reaktionsprodukt scheidet sich auf der zu beschichtenden Substratoberfläche ab. Dadurch wird ein Zugang zu speziellen maßgeschneiderten Materialien mit nahezu kompakten, fehlerfreien und homogenen Oberflächen geschaffen.<sup>[70]</sup> Durch gezieltes Abdecken der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates mit einer definierten Struktur während des Beschichtens kann eine Wiederfindungsmaske erzeugt werden, die eine systematische Charakterisierung derselben Nanopartikel vor und nach der Plasma-Pyrolyse erlauben. Unter dem Begriff PVD werden alle Beschichtungsverfahren zusammengefasst, bei denen das Beschichtungsmaterial aus der Gasphase abgeschieden wird. Neben dem PAPVD-Verfahren wird zwischen den Bedampf- bzw. Aufdampfverfahren einerseits und dem Verfahren der Kathodenzerstäubung (Sputtern) oder Bogenentladung andererseits unterschieden.<sup>[71]</sup> Beim kathodischen PAPVD-Verfahren wird das für die Beschichtung eingesetzte Material in den Plasmazustand überführt und aus der Gasphase auf Oberflächen abgeschieden. Der entscheidende Unterschied zu den herkömmlichen PVD-Verfahren, bei denen das Beschichtungsmaterial zum Teil durch thermische Energie verdampft wird, liegt in einer thermisch wesentlich schonenderen Behandlung des zu beschichtenden Substrates. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens liegt in der Entstehung von geschmolzenen Metalltröpfchen in den Kathodenflecken, die während der Beschichtung auf das Substrat übertragen und in die Schicht eingebaut werden. Deshalb wird für die zu beschichtenden Materialien der anodische Lichtbogen eingesetzt, da dieser weder eine thermische Belastung der Substratoberfläche, noch einen Tröpfchenausstoß des Beschichtungsmaterials hervorruft, so dass die Auswahl an geeigneten Materialien extrem vergrößert wird. Außerdem gewährleistet dieses Verfahren eine außerordentlich gute Haftung der Beschichtung auf dem Substrat. Wichtig für eine erfolgreiche und qualitativ hochwertige Beschichtung ist die Vorbehandlung des zu beschichtenden Materials. So müssen einerseits die verwendeten Substratoberflächen von Verunreinigungen absolut befreit werden, da diese Verunreini-

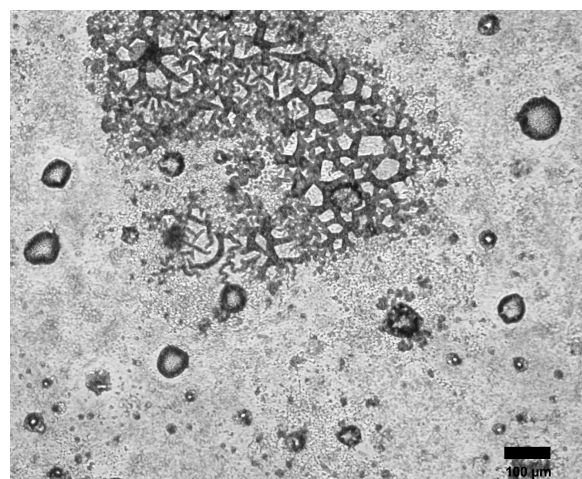
gungen während des Beschichtungsprozesses ausgasen können und eine Verschlechterung der Schichthaftung hervorrufen.<sup>[72]</sup> Andererseits müssen die essentiellen Parameter des Beschichtungsprozesses, wie beispielsweise die Substrattemperatur, der Restgasdruck, die geometrischen Verhältnisse, die Energie der auftreffenden Teilchen und der angelegten Bias-Spannung, auf das zu beschichtende Material optimiert werden, weil ein Zusammenhang zwischen der Schichteigenschaft, dem mechanischen Verhalten und der Wirkung von Eigenspannungen bei Schichten besteht und berücksichtigt werden muss.<sup>[73, 74]</sup> So entstehen beispielsweise typische netzartige Rissmuster oder Verwerfungen, wenn zu hohe Zugspannungen in der Schicht wirksam sind, oder die Oberflächen nicht vollständig von organischen und anorganischen Verunreinigungen befreit worden sind.



A



B



C

Abbildung 4-3: Schäden in beschichteten Oberflächen (A = Lit. 74, B u. C = eigene Proben)

Zur Vermeidung von Verunreinigungen werden die für die Strukturierung mit Metall-Nanopartikeln verwendeten Glas- und Si-Waferstücke mit einer Mischung aus 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.) und 20 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %), die für den Reinigungsschritt auf ca. 80 °C erhitzt wird, behandelt. Nach dieser Behandlung werden die Substrate mit Wasser gewaschen und mit Ethanol abgerieben. Dabei werden sämtliche organischen und anorganischen Verunreinigungen entfernt.

Derartig vorbehandelte Substrate werden zur Metallbeschichtung mittels anodischem Lichtbogen eingesetzt und erfolgreich beschichtet. Als geeignete Beschichtungsmaterialien erweisen sich die Elemente Chrom und Titan, die beide eine extrem ebene Metalloberfläche erzeugen.

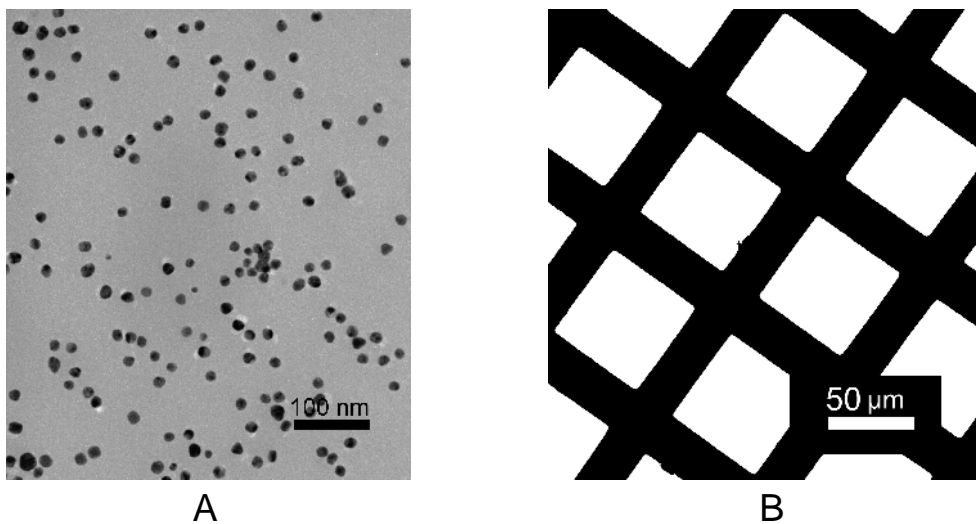
Die Schichtdicke der Metallschicht wird auf ca. 120 nm eingestellt, um nahezu bulkartige Eigenschaften zu gewährleisten. Impedanzspektroskopische Messungen des elektrischen Widerstandes einer Titanschicht haben ergeben, dass eine Schichtdicke von 15 nm einen elektrischen Widerstand von ca.  $800 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , eine Dicke von 78 nm einen Widerstand von  $150 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  erzeugt.<sup>[73]</sup> Im Vergleich hierzu besitzt bulkartiges Titan einen elektrischen Widerstand von ca.  $42 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ .<sup>[75]</sup> Dieser Vergleich verdeutlicht, dass bei einer Titanschicht von ca. 120 nm eine nahezu bulkartige Metallschicht erzeugt werden kann, die für Beschichtungsexperimente als neues Substratmaterial Verwendung findet.

Die nach diesem PAPVD-Verfahren hergestellten Metallschichten sind für die Elemente Chrom und Titan besonders homogen und geben als Schicht die Topographie des Substratmaterials wieder. Daher eignen sich derartige Substrate aufgrund der ebenen, nahezu atomar glatten Strukturen zur Charakterisierung mittels Rastersondenmethoden. Die Beschichtung durch Sputtern mit Gold zeigt eine weniger glatte und inhomogene Oberflächenstruktur, die eine Charakterisierung der Metall-Nanopartikel mittels AFM aufgrund der größeren Oberflächenrauigkeit deutlich erschwert. Hierbei können kleine Metall-Nanopartikel im Bereich von 3-5 nm nicht mehr von der Oberflächenstruktur der Goldschicht unterschieden werden. Mit dem Verfahren des anodischen Lichtbogens können auch bei der Verwendung von Gold als Beschichtungsmaterial Oberflächen erzielt werden, deren Qualität der Oberfläche des Titans oder Chroms gleichen.

Das Verhalten der metallbeschichteten Substrate während der Plasma-Pyrolyse wird intensiv untersucht, um strukturelle Topographieänderungen zu entdecken, die einen Nachweis der deponierten Metall-Nanopartikel behindern. Dazu werden die metallbeschichteten Substrate vor und nach der Plasmabehandlung mittels AFM untersucht.

### 4.3 Pyrolysebeständigkeit der Substratoberflächen

Die verwendeten Substratoberflächen müssen, wie bereits zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, spezielle Eigenschaften besitzen, damit sie als Trägermaterial für Beschichtungsversuche mit Metall-Nanopartikeln einsetzbar sind. TEM-Cu-Grids, die mit amorphem Kohlenstoff oder mit SiO beschichtet sind, erlauben eine ausgesprochen exakte Charakterisierung der eingesetzten Metall-Nanopartikel im Elektronenmikroskop, zeigen aber nach der Plasma-Pyrolyse eine nahezu vollständig zerstörte Oberfläche.



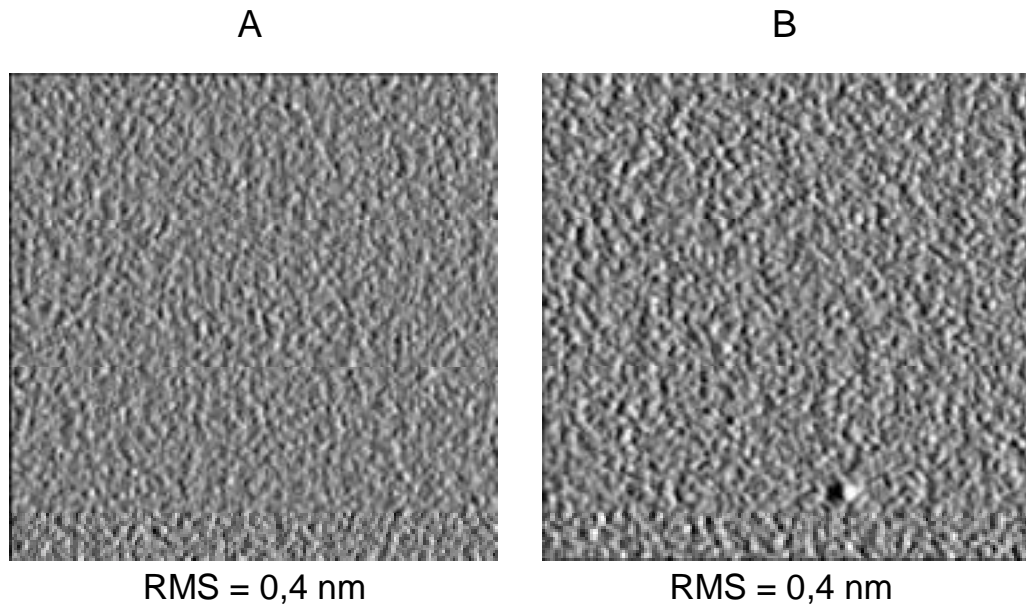
**Abbildung 4-4: TEM Bilder, A vor der Pyrolyse und B nach der Pyrolyse**

Wie in Abbildung 4-4 dargestellt ist, präsentiert das Bild A ein TEM-Grid mit deponierten Metall-Nanopartikeln vor der Pyrolyse und das Bild B eines nach der Plasmabehandlung. Hierbei ist im Bild B eine fast vollständige Entfernung der amorphen Kohlenstoffschicht zusammen mit allen Partikeln zu beobachten. Somit können TEM-Grids zur Charakterisierung der eingesetzten Metall-Nanopartikel verwendet werden, nicht aber zur Überprüfung des Pyrolyseschrittes.

Die Si-Wafer, GaAs-Wafer oder mit Titan beschichtete Si-Waferstücke sind für den Einsatz als Trägermaterial auch während der Plasma-Pyrolyse ebenso geeignet wie die Substrate aus Borosilikatglas. So entsteht während der Pyrolyse bei den zuvor genannten Substraten beispielsweise nahezu keine Veränderung der Topographie.



In Abbildung 4-5 wird am Beispiel für ein mit Titan beschichtetes Si-Waferstück die Rauigkeit vor und nach der Plasma-Pyrolyse untersucht und mittels AFM bestimmt.



**Abbildung 4-5: Oberflächenvergleich vor (A) und nach (B) der Plasma-Pyrolyse eines mit Titan beschichteten Si-Wafers**

Der RMS-Wert (root mean square) für die Rauigkeit der Substratoberfläche beträgt, wie in Abbildung 4-5 dargestellt, sowohl vor als auch nach der Pyrolyse lediglich 0,4 nm, was entweder auf eine sehr oxidationsstabile Oberfläche, oder auf eine sehr homogene und ebene Oxidschicht hindeutet. Aufgrund der unveränderten Topographie nach der Pyrolyse ist diese Oberfläche prädestiniert für den Einsatz als Targetmaterial in der vorliegenden Arbeit. Der RMS-Wert ist dabei als Standardabweichung von einem geometrischen Mittelwert definiert, bei dem die Häufigkeit des Auftretens eines bestimmten Höhenwertes auf einer festgelegten Fläche bestimmt wird.<sup>[76, 77]</sup>

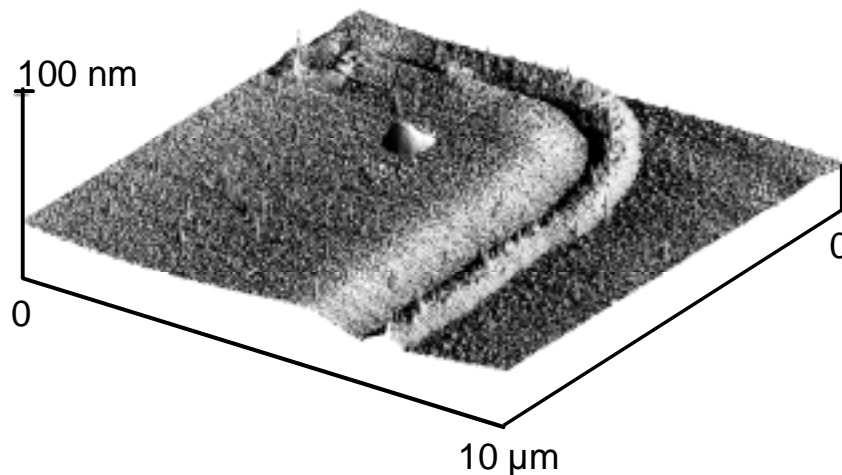
$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y^2 dx} . \quad (21)$$

$l_m$  = Gesamtmessstrecke,  $y$  = Profilhöhe

Die Verwendung von chrombeschichteten Si-Wafern erlaubt aufgrund der sehr glatten und ebenen Oberfläche die Charakterisierung der deponierten und plasmabehandelten Metall-Nanopartikel mittels AFM, zeigt jedoch nach der Plasma-Pyrolyse eine an den Phasen-



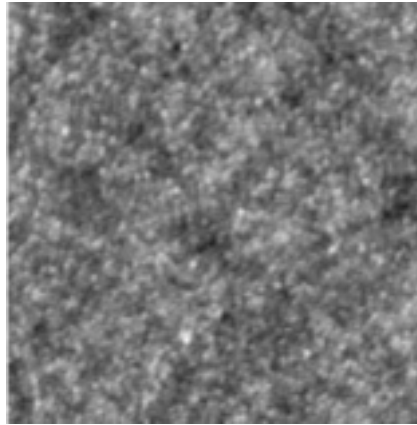
grenzen zwischen Chrom und Silizium deutlich veränderte Metallstruktur. Diese resultiert wahrscheinlich aus dem Einfluss von thermischer Energie auf die an den Rändern doch sehr dünne Metallschicht, die zudem aufgrund des Herstellungsprozesses in diesem Bereich nicht optimal auf der Si-Unterlage haftet. Dennoch bleibt die Topographie der erhabenen Chromschicht nach der Plasmabehandlung nahezu unverändert, so dass dieses Substrat als Targetmaterial eingesetzt werden kann.



**Abbildung 4-6: AFM-Aufnahme eines mit einer Chromstruktur beschichteten Si-Wafers**

Die dreidimensionale Darstellung der Abbildung 4-6 zeigt einen Metallsaum um die erhabene Chromoberfläche, was auf ein Aufrollen einer sehr dünnen Metallschicht durch den Einfluss von Wärme hervorgerufen werden kann.

Sowohl die aus Borosilikatglas bestehenden Träger als auch die mit Gold beschichteten Glaträger sind für die Plasma-Pyrolyse geeignet, da sich deren Topographie während des Prozesses nicht verändert. Die mit Gold beschichteten Träger weisen darüber hinaus den Vorteil auf, dass die Oberfläche im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma aufgrund des edlen Charakters des Goldes nicht oxidiert wird. Dieses stellt eine wichtige Voraussetzung für die Charakterisierung mittels STM dar, da eine ausgeprägte Oxidschicht als Tunnelbarriere für die Elektronen dient und keine Untersuchung mit dieser Methode erlauben würde. Die folgende Abbildung 4-7 zeigt einen mit Gold beschichteten Glaträger, dessen Oberfläche im Vergleich zu anderen Beschichtungsmethoden relativ glatt und eben ist.



RMS = 0,2 nm

**Abbildung 4-7: AFM-Aufnahme einer Goldoberfläche nach der Plasmabehandlung**

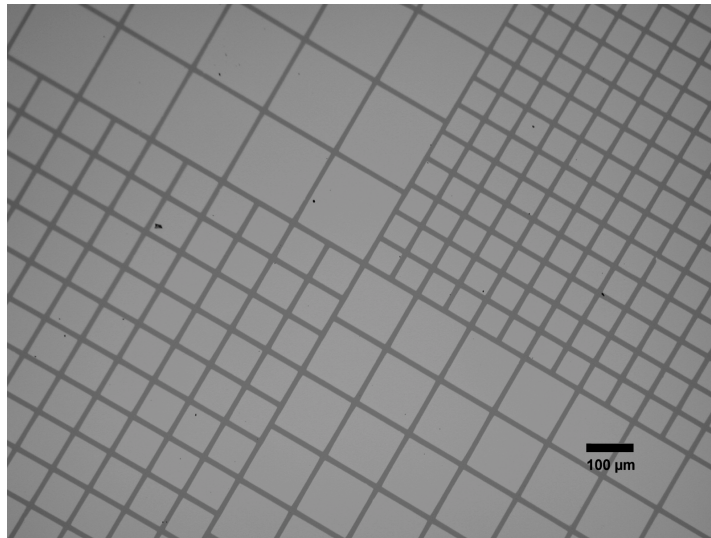
Auf einer derart ebenen und vom Material her oxidationsunempfindlichen Oberfläche sollte selbst die Untersuchung von 3-5 nm großen Metallpartikeln mittels AFM und STM möglich sein. Gleichwohl konnte keine STM-Messung nach der Plasmabehandlung auf der Goldoberfläche durchgeführt werden.

#### **4.4 Herstellung einer Partikel-Wiederfindungsstruktur**

Für die nachfolgende individuelle Beweisführung hinsichtlich der Entfernung der aus organischem Material bestehenden Ligandhülle der Metall-Nanopartikel ist von Vorteil, exakt dieselben Nanopartikel vor und nach der Plasma-Pyrolyse ausmessen zu können, da sonst aufgrund der sehr geringen Dicke der Ligandhülle (ca. 0,4-0,8 nm) und der Größenverteilung bei der Verwendung von Kolloiden (ca.  $\pm 10\%$ ) nur eine statistische Aussage über die Größenänderung möglich wäre. Daher müssen Strukturen entwickelt werden, mit deren Hilfe einzelne Metall-Nanopartikel, oder auch Bereiche zur statistischen Auswertung auf einer Substratoberfläche wiedergefunden werden können. Zur Realisierung dieses Ziels werden beispielsweise Si-Wafer mit einer asymmetrischen und homogen glatten Metallstruktur versehen, oder mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie werden Metallstrukturen zur Orientierung auf dem Substrat erzeugt.

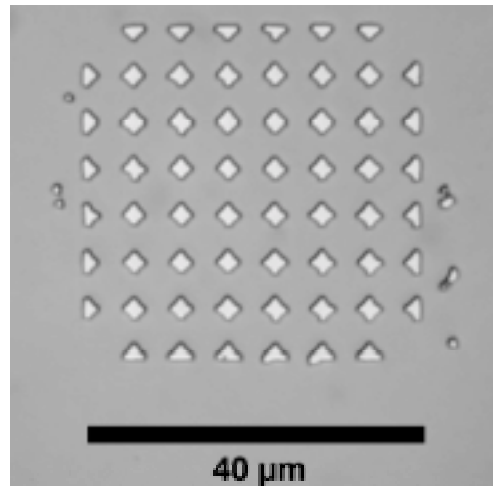
Die Herstellung einer asymmetrischen Metallstruktur (siehe Abbildung 4-8) erfolgt durch Aufkleben einer asymmetrischen Kupfermaske auf ein Si-Waferstück und anschließender Chrombeschichtung. Dabei wird nach der erfolgreichen Beschichtung eine erhabene

Chromstruktur durch Entfernung der Kupfermaske erhalten, die eine Orientierung auf der Oberfläche aufgrund der Asymmetrie erleichtert.



**Abbildung 4-8: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Cr-Oberfläche mit Orientierungsmuster**

Alternativ können Nanostrukturen mit Methoden wie beispielsweise der Röntgen-, Elektronenstrahl- und der optischen Interferenz-Lithographie, realisiert werden. So können GaAs-Wafer mit einer durch Elektronenstrahlolithographie erzeugten Wiederfindungsstruktur versehen werden. Hierbei wird ein GaAs-Wafer durch spin-coating mit Photolack beschichtet und anschließend mit dem Elektronenstrahl belichtet. Nach dem Entwickeln der Photolackschicht entsteht an dessen Oberfläche ein inverses, der Bestrahlungsintensität entsprechendes Höhenprofil. Die erzeugte Photolack-Struktur wird durch Schrägbedampfung mit einer Schutzschicht überzogen, so dass in einem anschließenden Prozess die nichtgeschützten Bereiche durch reaktives Ionenstrahlätzen entfernt werden können. Ein sich daran anschließendes Aufdampfen eines beliebigen Materials und das Entfernen der Photolack-Struktur (lift-off) erzeugt die gewünschte Wiederfindungsstruktur (siehe Abbildung 4-9).<sup>[78]</sup>



**Abbildung 4-9: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Wiederfindungsstruktur auf einer GaAs-Oberfläche**

Somit besteht bei der Verwendung von Chrom- und GaAs-Wafer Substraten die Möglichkeit, die Beseitigung der aus organischem Material bestehenden Ligandhülle der Nanopartikel durch Vermessen der Höhe derselben Partikel vor und nach der Plasma-Pyrolyse indirekt zu beweisen. Diese Bestimmung gelingt jedoch ausschließlich durch den Einsatz der elektrohydrodynamischen Zerstäubung von Metall-Nanopartikeln aus Lösungen, da dieses Verfahren in einem alternierenden Prozessablauf durchgeführt wird, bei dem das mit Partikeln belegte Substrat vor der Plasma-Pyrolyse charakterisiert werden kann.

## 5. Strukturierung von Oberflächen mit Nanopartikeln

Für die Strukturierung von Substratoberflächen durch Deposition unterschiedlicher Nanopartikel existieren verschiedene Realisierungsmöglichkeiten. Einerseits können chemisch unbehandelte Substrate durch Tauch- oder Spin-Coating Prozesse mit Partikeln oder durch Aggregation von Atomen auf der Oberfläche durch Diffusion belegt werden, und andererseits mittels Spraymethoden, bei denen die Partikel entweder kurz vor der Deponierung in der Gasphase erzeugt, oder als ligandstabilisierte Partikel zuvor synthetisiert und anschließend zum Versprühen eingesetzt werden. Diese Verfahren rufen im allgemeinen ungeordnete Strukturen mit einer stochastischen Partikelverteilung auf der Oberfläche hervor. Im Gegensatz hierzu existieren Strukturierungsmöglichkeiten, wie beispielsweise die „Bio-

mimetrische Kristallisation“, „Nanocasting“<sup>[79, 80]</sup>, Physi- oder Chemisorption von Nanopartikeln mit Oberflächenmolekülen<sup>[81, 82]</sup>, die nach dem Prinzip der Selbstorganisation definierte, hoch geordnete ein-, zwei- und dreidimensionale Nanostrukturen ausbilden können. Der Methode des Nanocastings liegt die Chemie von Sol-Gel-Verfahren zugrunde, bei dem aus einer kolloidalen Lösung durch Koagulation ein vernetzter, polymerartiger Feststoff entsteht.<sup>[83, 84]</sup> Dabei besteht die Möglichkeit der Partikelbildung in Micellen als Nanoreaktoren.<sup>[5, 79]</sup> Hierbei werden die Nanoreaktoren entweder durch Bildung von Zweiblockcopolymeren, die ein Kern- und Schalenvolumen bilden, oder durch spontane Selbststrukturierung von Polymeren erzeugt. Die ausgebildeten Micellkerne können nach einer Beladung mit Metallsalzlösungen, wie beispielsweise Goldsalze oder  $\text{HAuCl}_4$  (Tetrachlorogoldsäure), und anschließender Reduktion metallische Nanocluster oder Kolloide entstehen lassen. Bei schneller Nukleation entstehen viele kleine Kolloide innerhalb einer Micelle, während bei langsamer Nukleation in jeder Micelle ein gleichgroßes Partikel entsteht. Die Größe der generierten Partikel wird direkt durch die Metallsalzkonzentration innerhalb der Polymermicellen gesteuert. Solche mit Metall-Nanopartikeln beladene micellare Matrices können auf Substratoberflächen in Form einer Monoschicht aufgebracht werden und nach einem Pyrolyseschritt eine mit ligandfreien Metall-Nanopartikeln hochgeordnete Struktur auf der Oberfläche erzeugen.<sup>[5, 79]</sup>

Bei der Methode des Elektrosprays, die im Zusammenhang mit der Partikelgenerierung in der Literatur als Spray-Pyrolyse bezeichnet wird, werden beispielsweise für die herzustellenden Materialien Precursor-Lösungen eingesetzt, die entweder direkt in einen Pyrolysereaktor, oder auf ein beheiztes Substrat zerstäubt werden. Durch die thermische Energie zerfällt der Precursor und reagiert zur gewünschten Zielverbindung. So lassen sich beispielsweise Hochtemperatur-Supraleiter aus Bismutoxid mit Partikelgrößen von 100 nm bis 1  $\mu\text{m}$  oder andere Metalloxide durch Spray-Pyrolyse von (Bi-, Pb-, Sr-, Ca-, Cu-)NO<sub>3</sub>-Lösungen herstellen.<sup>[85, 86]</sup> Voraussetzung hierfür ist ein vollständiges Verdampfen des eingesetzten Lösungsmittels vor Beginn des Precursorzerfalls. Dabei können auch unterschiedliche Edukte mit mehreren Spraydüsen in einen Pyrolysereaktor eingebracht und dort zum gewünschten Produkt umgesetzt werden, falls die Zerstäubung mittels Hochspannung mit entgegengesetztem Vorzeichen stattfindet.<sup>[87]</sup> (vergl. Kapitel 3.1, Abbildung 3-2) So können beispielsweise Nanopartikel aus unterschiedlichen Metallen erzeugt werden, die in einem anschließenden Sinterschritt eine Metallegierung bilden. Diese Verbindungsklasse besitzt in der Computerindustrie aufgrund von magnetischen Eigenschaften als Speichermedien im Nanomaßstab großes Interesse.<sup>[1]</sup> Neben der Depositionsmöglich-

keit ist mit der Elektrospray-Pyrolyse auch die Herstellung keramischer Materialien in Bezug auf die Zusammensetzung, Größe und Morphologie über einen großen Bereich einstellbar, falls die auf die Synthese Einfluss nehmenden Eigenschaften der Lösung und des Precursors bekannt sind.<sup>[88]</sup>

Die aerosolunterstützte Deposition mit einer pneumatisch betriebenen Spraydüse ist in Bezug auf die Partikelsynthese identisch mit der des Elektrosprays. Precursor-Lösungen oder bereits gelöste Metall-Nanopartikel können mit Hilfe eines Trägergases an das zu belegende Substrat oder in die Heizzone eines Pyrolysereaktors transportiert werden und dort zum gewünschten Produkt zerfallen. Der Hauptunterschied zum Elektrospray ist in der Tropfengröße und damit in der Größe der zu generierenden Nanopartikel begründet. Außerdem findet beim Elektrospray eine Deposition von nicht aggregierten Metall-Nanopartikeln aufgrund der auftretenden repulsiven Wechselwirkung zwischen den elektrisch aufgeladenen Partikeln während der Zerstäubung statt. Nach dem erfolgreichen Aufbau und der Optimierung der kombinierten Elektrospray-Pyrolyse Apparatur zur Erzeugung ligandfreier Metall-Nanopartikel werden mit dieser Technologie Substratoberflächen mit unterschiedlichen Nanopartikeln strukturiert, die zuvor auf chemischem Wege durch Reduktion von Metallsalzen in Lösung synthetisiert worden sind. Hierbei besitzen Edelmetall-Nanopartikel den Vorteil, dass sie nach der Plasma-Pyrolyse als intakte, möglichst nicht oxidierte Metall-Nanopartikel auf der Substratoberfläche vorliegen. Auch Gold-Nanopartikel neigen bei der Behandlung im reaktiven O<sub>2</sub>-Plasma zur oberflächlichen Oxidation, die jedoch aufgrund des Edelmetallcharakters bei Zufuhr von thermischer Energie reversibel verläuft.<sup>[89]</sup> Diese Partikel werden für den Einsatz beim Elektrospray in einer Spraylösung gelöst.

## **5.1 Zur Strukturierung eingesetzte Metall-Nanopartikel**

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Metall-Nanopartikel bestehen aus den Elementen Gold, Platin und Palladium, und werden durch Reduktion der Metallsalze in Lösung synthetisiert.<sup>[90, 91, 92, 93]</sup> Dabei kann die Größe der Partikel durch die Synthesebedingungen und die Konzentration des verwendeten Metalls beeinflusst werden. In Abhängigkeit von der Größe, der Kristallinität und der stöchiometrischen Zusammensetzung der Metall-Nanopartikel wird zwischen Metallclustern und Metallkolloiden unterschieden.

### 5.1.1 Metallcluster

Definitionsgemäß wird mit dem Begriff Metallcluster eine Verbindung von mindestens drei Metallatomen bezeichnet, in der jedes mit mindestens zwei anderen Metallatomen kovalent gebunden ist. Diese sehr kleinen Cluster werden im allgemeinen aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften zu der Verbindungsklasse der Metallkomplexe gezählt. Größere Metallcluster erzielen ihre Stabilität aus einem systematischen Aufbau, bei dem die Metallatome eine kubische (ccp) oder hexagonale (hcp) dichteste Packung um ein zentrales Metallatom einnehmen und eine abgeschlossene Schale ausbilden. Aufgrund ihrer abgeschlossenen Schalenstruktur werden diese Cluster als „Full-Shell-Cluster“ bezeichnet. Aus Stabilitätsgründen werden definierte Strukturgrößen durchlaufen, die dem Prinzip der „Magischen Zahlen“ gehorchen, mit der Zahl der Atome  $N = 13, 55, 147, 309, 561$  usw..<sup>[94, 95, 81, 82]</sup> Die Anzahl der Atome ( $a$ ) in der äußeren abgeschlossenen Schale eines  $n$ -schaligen Clusters kann durch die Beziehung

$$a = 10n^2 + 2 \quad (22)$$

berechnet werden. Die Gesamtzahl aller Metallatome in einem Cluster wird durch die „Magische Zahl“ ausgedrückt, die mit folgender Gleichung berechnet werden kann.

$$N_{Cluster} = 1 + \sum_{n=1}^i (10n^2 + 2) \quad (23)$$

$i$  = Anzahl aller vollständigen Schalen,  $n$  = äußere Schale

Aufgrund der exakt stöchiometrischen Zusammensetzung bezüglich der Atomanzahl besitzen Metallcluster im Idealfall keine Größenverteilung. Mit zunehmender Clustergröße ähnelt die Anordnung der Atome immer stärker denen im Metall selbst und typische Clustereigenschaften, wie beispielsweise die Monokristallinität, die stöchiometrische Zusammensetzung oder die elektronischen Eigenschaften, gehen auf Kosten der Bulk-materialeigenschaften verloren. Wegen ihrer geringen Atomzahl bilden Cluster keine vollständigen, sich überlappenden (teil-)gefüllten Valenz- und Leitungsbänder wie bei den Metallen, sondern sie besitzen noch diskrete Energieniveaus, die an eine halbleiterähnliche Bandlücke erinnern. Ferner nimmt der Stabilitätsgewinn durch die Ausbildung einer

abgeschlossenen Schale mit zunehmender Clustergröße ab, woraus eine zunehmend geringere Tendenz zur Bildung von „Full-Shell-Clustern“ resultiert. Der Übergang vom Metallcluster zum Metallkolloid ist sehr unscharf. Eine gezielte nasschemische Synthese von monodispersen Metallclustern erfolgt durch Reduktion der entsprechenden Metallsalze oder Metallkomplexe bei Anwesenheit von stabilisierend wirkenden Schutzliganden, die eine vorzeitige Koagulation der Partikel verhindern. Dabei werden die Metallkerne durch eine lückenlose Ligandhülle sterisch abgeschirmt, so dass die Cluster als Feststoffe isolierbar und anschließend wieder redispersierbar sind. Ligandfreie Metallcluster sind wegen der hohen Anzahl ungesättigter Restvalenzen auf der Oberfläche sehr reaktive Spezies und können ausschließlich unter extremen Bedingungen, wie beispielsweise durch Einfrieren in eine Edelgasmatrix bei tiefen Temperaturen oder durch langsame Nukleation aus sehr verdünnten Metalldämpfen, synthetisiert werden. Generell sind die Parameter Konzentration der Liganden und Reduktionsgeschwindigkeit für die Größe und die Stabilisierung der Cluster maßgeblich verantwortlich.<sup>[64, 81, 82, 94]</sup>

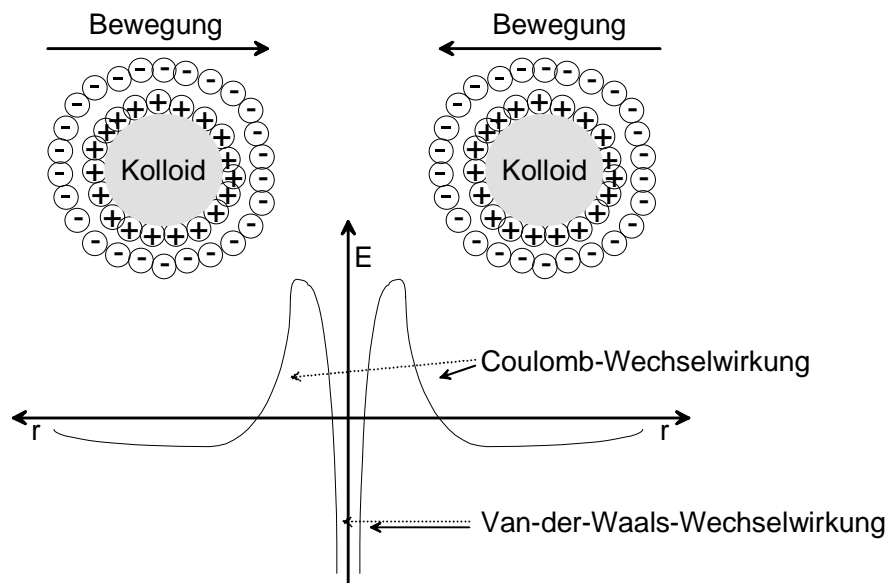
### 5.1.2 Metallkolloide

Die in einem Größenbereich von 10-100 nm definierten Metallkolloide weisen im Gegensatz zu den Metallclustern keine stöchiometrische Zusammensetzung auf und besitzen zudem eine polykristalline Struktur. Außerdem werden bei Metallkolloiden unregelmäßig geformte Partikel beobachtet, die zudem eine Größenverteilung von ca.  $\pm 10\%$  aufweisen und im wesentlichen die Eigenschaften des Bulkmaterials besitzen. Die in dieser Arbeit verwendeten Metallkolloide gehören zu den Dispersionskolloiden, welche aufgrund des Herstellungsprozesses kinetisch instabil sind und einer Stabilisierung durch organische Schutzmoleküle bedürfen.

Für die Herstellung von Metallkolloiden sind zwei verschiedene Synthesewege bekannt. Einerseits können geschmolzene Metalle mit Hilfe der elektrischen Zerstäubung in ein Dispersionsmittel dispergiert werden, wobei sehr unbeständige Partikel uneinheitlicher Größe und unregelmäßiger Form entstehen. Andererseits existieren Reduktionsmethoden, bei denen die Partikelbildung durch Reduktion des Metallsalzes die Kondensation kleinerer Einheiten zu größeren Aggregaten induziert.<sup>[96]</sup> Hierbei können Kolloide mit einer relativ einheitlichen Größenverteilung von ca.  $\pm 10\%$  hergestellt werden, die zudem eine zusätz-



liche Stabilität durch das verwendete Reduktionsmittel, wie beispielsweise *tri*-Natriumcitrat, erfahren. Dabei werden die Kolloide mit einer elektrochemischen Doppelschicht aus adsorbierten Citrat- und Chlorid-Ionen umgeben, die aufgrund attraktiver Wechselwirkungen zwischen den vorhandenen positiven Restvalenzen auf der Metalloberfläche und den negativ geladenen Ionen zustande kommt. Diese Art der Stabilisierung wird als elektrostatische Stabilisierung bezeichnet. Bei Annäherung zweier elektrostatisch stabilisierter Kolloide verhindert die repulsive Coulomb-Wechselwirkung der gleichnamig geladenen Ligandhüllen ein Agglomerieren der Partikel.



**Abbildung 5-1: Schematische Darstellung einer elektrostatischen Stabilisierung durch Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht (nachgezeichnet aus [97])**

Wird der interpartikuläre Abstand aufgrund eines Elektrolytzusatzes (Verarmung der Anionen in der Doppelschicht) oder durch thermische Bewegung der Partikel innerhalb der Lösung, wie in Abbildung 5-1 angedeutet, verringert, so können starke attraktive Van-der-Waals Kräfte eine Agglomeration auslösen.<sup>[97]</sup>

Die Stabilisierung mit ionischen Liganden, beispielsweise mit dem Trinatriumsalz der Triphenylphosphantrisulfonsäure (TPPTS-Na),  $P(C_6H_4SO_3Na)_3$  oder mit dem Natriumsalz der Triphenylphosphanmonosulfonsäure (TPPMS-Na),  $P(C_6H_5)_2(C_6H_4SO_3Na)$ , verstärkt den Schutz vor Koagulation der Partikel und erlaubt somit ihre Isolierung sowie ihr Redispersieren in Wasser. Die Kolloidgröße kann durch gezielte Änderung der Reaktionsparameter, wie z. B. Art und Konzentration des Reduktionsmittels, Temperatur oder Konzentration

des Metallsalzes, gesteuert werden. So kann die Größe von Goldkolloiden beispielsweise zwischen 4 und 36 nm mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln eingestellt werden.<sup>[11, 98]</sup>

Neben monometallischen Kolloiden können durch die Anwendung der Keim-Wachstums-Methode auch bimetallische Kolloide synthetisiert werden. Dabei dienen Kolloide bekannter Größe als Keime für das Wachstum größerer Partikel. Als Keime werden beispielsweise Goldkolloide eingesetzt, auf die ein zweites Metall aufwächst. Der Durchmesser des resultierenden Teilchens kann mit Hilfe folgender Gleichung

$$d_{res} = d_0 \cdot \sqrt{\frac{n_i + n_m}{n_m}} \quad (24)$$

$d_0$  = Teilchendurchmesser in der Keimlösung

$n_i$  = Stoffmenge des ionischen Metalls

$n_m$  = Stoffmenge des kolloidalen Metalls

berechnet werden.<sup>[96]</sup>

Die in dieser Arbeit zur Strukturierung eingesetzten Metallkolloide wurden alle durch Reduktion des entsprechenden Metallsalzes mit *tri*-Natriumcitrat hergestellt (Citratmethode), wobei die folgende Tabelle einen Überblick über die verwendeten Nanopartikel und deren Durchmesser zeigt.

**Tabelle 5-1: Übersicht der verwendeten Cluster und Kolloide**

Partikel	Durchmesser [nm]
Au <sub>55</sub> (Cluster)	1,4
Pt-Kolloid	3-5
Au-Kolloid	13 ± 2
Au-Kolloid	18 ± 2
Pd-Kolloid	20 ± 3
Au/Pd (18/25)-Kolloid	25 ± 3

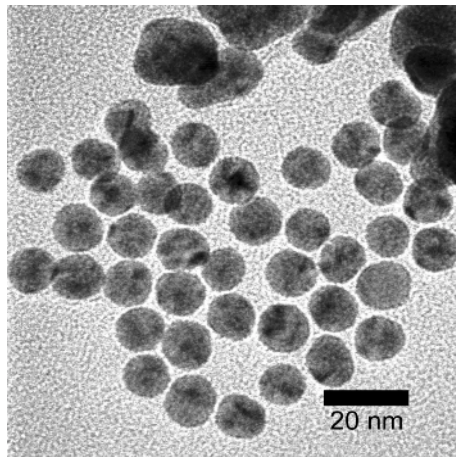
Bei den Au/Pd (18/25)-Kolloiden handelt es sich um bimetallische Kolloide, bei denen das Palladium auf die vorhandenen Goldkolloide schalenförmig aufwächst, so dass sich 25 nm große Partikel bilden.

Die nach der Citratmethode hergestellten und mit Citrat stabilisierten Metallkolloide eignen sich besonders gut für den Einsatz in der Elektrospray-Plasma Apparatur, da die Ligandhülle vollständig und rückstandsfrei zu gasförmigen Oxidationsprodukten abgebaut werden kann, was eine Untersuchung bezüglich der Effizienz der Pyrolyse erleichtert. Bei einem Einsatz von TPPTS oder TPPMS als Ligand können schwerflüchtige Phosphoroxide oder auch Oxidationsprodukte des Schwefels auf den Nanopartikeln zurückbleiben, die einen eindeutigen Nachweis für die Entfernung der organischen Ligandhülle erschweren.

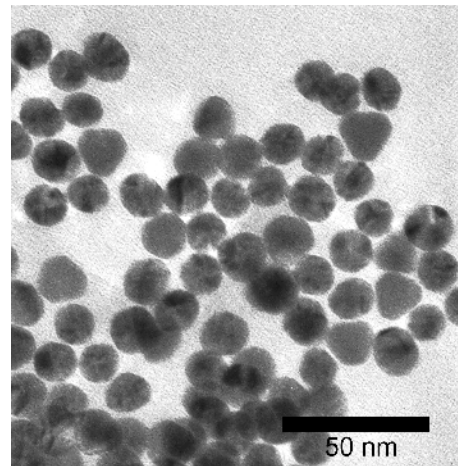
### **5.1.3 Charakterisierung der Metall-Nanopartikel**

#### **5.1.3.1 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)**

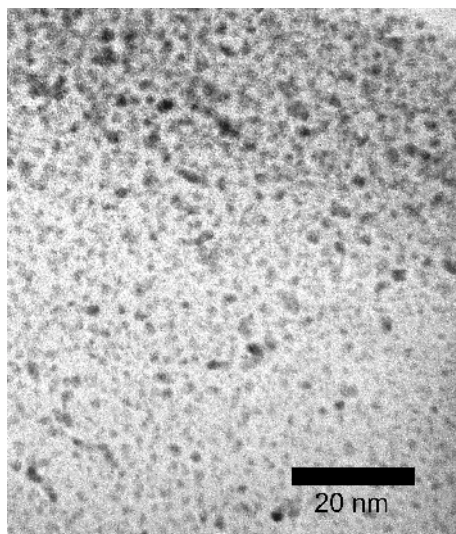
Die zur Strukturierung eingesetzten Metall-Nanopartikel müssen für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden auf geeignete Substratoberflächen deponiert werden. So eignen sich für die Charakterisierung mittels TEM Kohlenstoff- und SiO<sub>2</sub>- beschichtete TEM-Grids, auf denen die synthetisierten Nanopartikel bezüglich ihrer Größe untersucht werden können. Leider bietet diese Methode, wie bereits erwähnt, nicht die Möglichkeit einer Abbildung der organischen Ligandhülle der Metall-Nanopartikel und somit auch keine Gelegenheit zur Überprüfung der erfolgreichen Plasma-Pyrolyse. Dennoch erlaubt der Einsatz dieser Methode die Überprüfung der Partikelgröße und die Dichte der Partikelbelegung bei der Optimierung des elektrohydrodynamischen Zerstäubens. Aus der nachfolgenden Abbildung wird deutlich, welche wichtige Erkenntnis der Einsatz der Transmissionselektronenmikroskopie liefert.



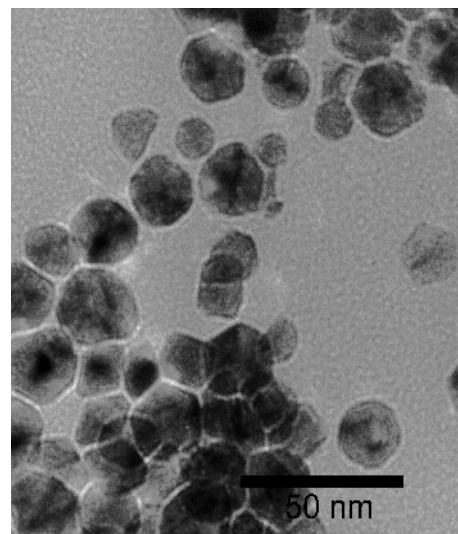
Au-Kolloid 13 nm (a)



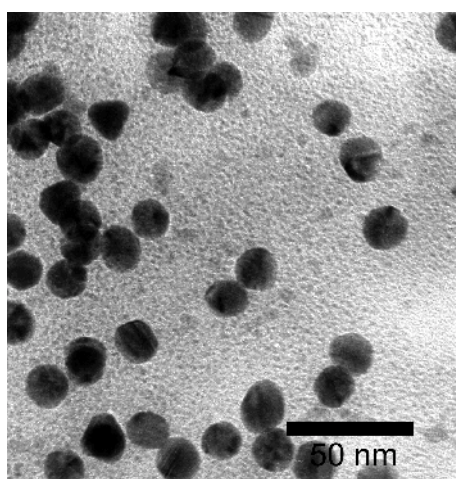
Au-Kolloid 18 nm (b)



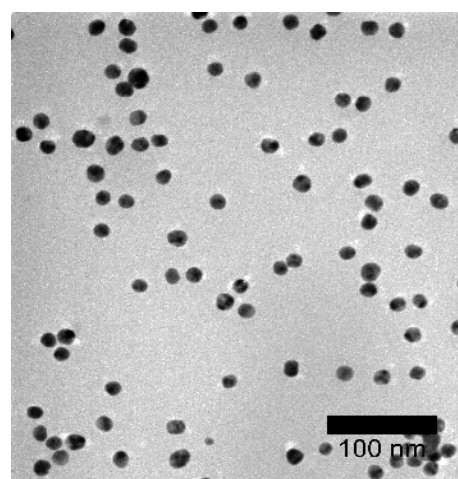
Pt-Kolloid 3-5 nm (c)



Pd-Kolloide 20 nm (d)



Au/Pt-Kolloide (e)



Au-Kolloide (f)

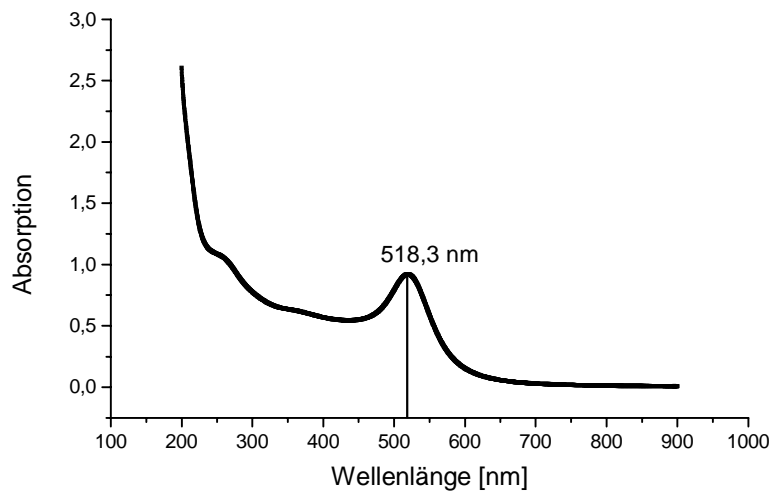
Abbildung 5-2: TEM-Aufnahmen eingesetzter Metall-Nanopartikel

Die TEM-Bilder (a)-(d) in Abbildung 5-2 ermöglichen die Überprüfung der Größe und der Größenverteilung der eingesetzten Nanopartikel. Die Aufnahmen (e) und (f) zeigen, dass die Partikel mittels Elektrospray stochastisch auf einem TEM-Grid deponiert worden sind, wobei sie aufgrund von elektrostatischen Abstoßungskräften separiert voneinander auf der Oberfläche aufgebracht werden. Die Kräfte entstehen durch eine gleichnamige elektrische Aufladung der Tröpfchen während des elektrohydrodynamischen Zerstäubens. Außerdem ist die gleichzeitige Deponierung von unterschiedlich großen Metall-Nanopartikeln ohne die Bildung größerer Aggregate realisiert worden, wie in Abbildung 5-2, Aufnahme (e) gezeigt ist.

Mit Hilfe von TEM-Übersichtsaufnahmen in einem mittleren Vergrößerungsbereich (ca. 80000fach) ist eine einfache und schnelle Bewertung der durchgeführten Deponierung gewährleistet.

### 5.1.3.2 UV-VIS Untersuchungen

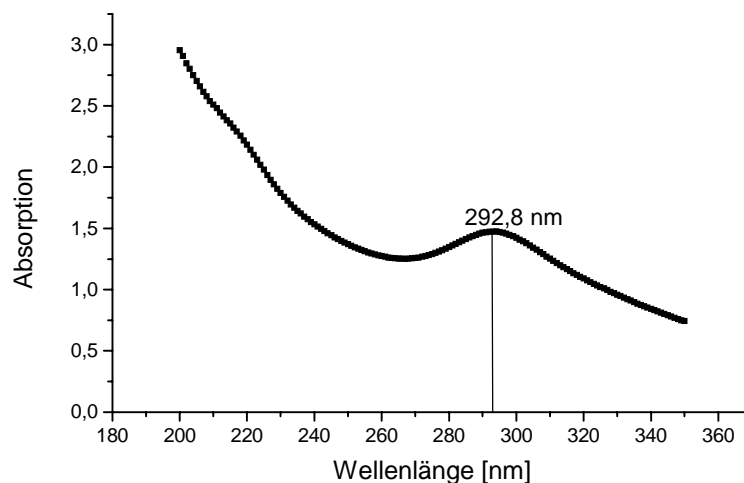
Eine Charakterisierung der in Lösung erzeugten Metall-Nanopartikel erfolgt, soweit die verwendeten Partikel eine Plasmonabsorption zeigen, mittels UV-VIS Spektroskopie. Hierbei eignen sich hauptsächlich die Gold- und ansatzweise die Palladiumkolloide, welche ein charakteristisches Absorptionsspektrum im Spektralbereich von 200 bis 800 nm besitzen. Für die Goldkolloide ergibt sich ein Absorptionsmaximum bei 520 nm für Partikelgrößen bis maximal 50 nm, wie in Abbildung 5-3 dargestellt ist. Falls durch Aggregation größere Partikel entstanden sind, erfährt das Absorptionsmaximum im UV-VIS-Spektrum einen bathochromen Shift zu größeren Wellenlängen. Damit verbunden ist eine Farbänderung der Lösung von rot nach blau. Das Signal im Absorptionsspektrum entsteht durch Interferenz der eingestrahlten Primärstrahlung mit der von den Partikeln emittierten Sekundärstrahlung. Die Sekundärstrahlung wird durch die Anregung der Elektronen auf der Kolloidoberfläche zu einem fluktuierenden Dipol, der seinerseits elektromagnetische Strahlung emittiert, hervorgerufen. Durch die Schwächung des eingestrahlten UV-Lichts aufgrund von Interferenzerscheinungen entsteht im Spektrum ein Absorptionsmaximum bei der für das Kolloid charakteristischen Wellenlänge.



**Abbildung 5-3: UV-VIS Spektrum 18 nm großer Au-Kolloide**

Das Absorptionsspektrum gibt Auskunft über die Partikelgröße und Größenverteilung aufgrund der Lage bei  $\approx 520$  nm und der Breite des Absorptionssignals. Je breiter beispielsweise das Signal ist, desto größer ist die Partikelgrößenverteilung. Mit dem hier gezeigten relativ schmalen Signal bei 518,3 nm kann von einer sehr homogenen, monodispersen Goldkolloid-Probe ausgegangen werden. Dieses Ergebnis korreliert mit den in Abbildung 5-2 dargestellten TEM-Aufnahmen (b) und (f).

Nach Literaturangaben zeigen die Palladiumkolloide bis zu einer Größe von 45 nm ein Absorptionsmaximum bei 260 nm.<sup>[93]</sup> Beim vorliegenden Fall wird ein Absorptionsmaximum für die 20 nm großen Palladiumkolloide bei ca. 293 nm beobachtet.



**Abbildung 5-4: UV-VIS Spektrum 20 nm großer Pd-Kolloide**

Das Palladium-Spektrum kann wegen der Signalbreite nicht zur Abschätzung der mittleren Partikelgröße herangezogen werden.<sup>[93]</sup>

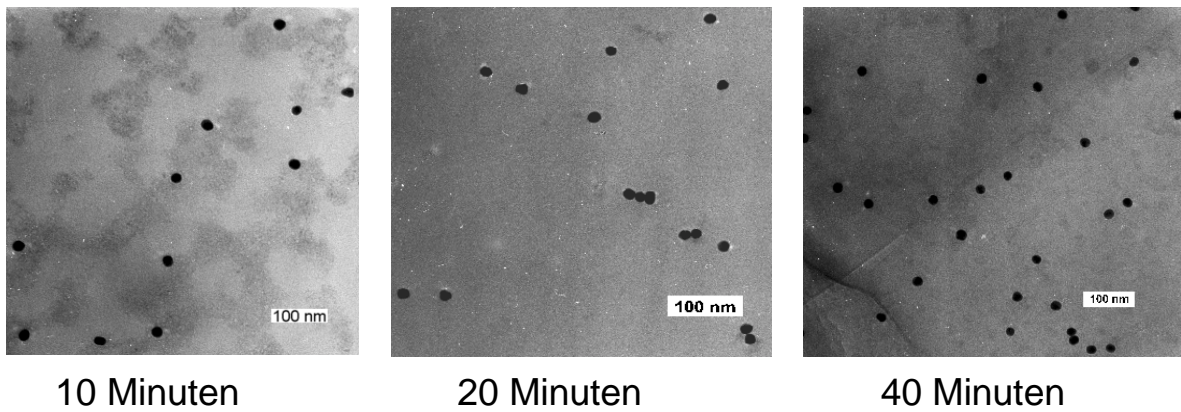
## **5.2 Deponierung mittels Elektrospray**

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Strukturierung von Oberflächen Metall-Nanopartikel mittels Elektrospray zerstäubt. Dazu wurden die verschiedenen Metallkolloide vor dem Zerstäuben immer in Mischungen aus Ethanol/Wasser oder Aceton/Wasser gelöst, um somit die hohe elektrische Zerfallsfeldstärke des Wassers herabzusetzen. Der Au<sub>55</sub>-Cluster (Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>) ist in Methylenchlorid gelöst und kann direkt elektrohydrodynamisch zerstäubt werden.

Bei allen durchgeführten Elektrospray-Versuchen wird der Volumenstrom des Schleiergases mit 50 sccm und die verwendete Spraydüse mit einem Düsenaustrittsdurchmesser von 0,2 mm aufgrund der in Kapitel 3.1 vorgenommenen Optimierung konstant gehalten. Die anzulegende elektrische Hochspannung muss jedoch für jeden Sprayversuch neu eingestellt werden, damit der Cone-Jet Modus während der Zerstäubung verwendet werden kann. Aus diesem Grund kann eine Abhängigkeit des Sprayverhaltens von der Temperatur, dem Atmosphärendruck und der Luftfeuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden.

### **5.2.1 Variation der Sprayzeit**

Durch Veränderung der Spraydauer und gleichzeitigem Konstanthalten aller übrigen Sprayparameter wurde sowohl die Belegungsichte, als auch die Belegungsstruktur in Abhängigkeit der Belegungsdauer untersucht. Mit der Elektronenmikroskopie ist es möglich, bei einer 95000fachen Vergrößerung eine Fläche von ca. 0,4  $\mu\text{m}^2$  abzubilden, bei der die zu untersuchenden Parameter relativ leicht und eindeutig ermittelt werden können. Für diese Belegungsversuche wurde eine Spraylösung, bestehend aus 18 nm Goldkolloiden, in Ethanol/Wasser bei einem Volumenstrom von 1,5 mL/h eingesetzt.



**Abbildung 5-5: TEM-Aufnahmen deponierter 18 nm Goldkolloide bei unterschiedlicher Spraydauer**

Wie den Aufnahmen in Abbildung 5-5 zu entnehmen ist, steigt die Belegungsdichte unter Berücksichtigung der sehr geringen Partikelkonzentration mit Zunahme der Spraydauer an. Der Großteil der Partikel zeigt eine ungeordnete Struktur mit einer stochastischen Verteilung und liegt voneinander getrennt über der gesamten Fläche des TEM-Grids verteilt.

**Tabelle 5-2: Abhängigkeit der Belegungsdichte von der Spraydauer**

Sprayzeit [min]	Belegungsdichte pro $\mu\text{m}^2$
10	0,03
20	0,06
40	0,09

Aus der Tabelle 5-2 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Sprayzeit und der resultierenden Belegungsdichte der Oberfläche. Für eine maximale Oberflächenbelegung sollte nicht die Spraydauer, sondern die Partikelkonzentration der einzusetzenden Spraylösung erhöht werden, da bei einer Belegungsdichte von weniger als 1 Partikel pro  $\mu\text{m}^2$  kein befriedigendes Ergebnis in einer realistischen Sprayzeit zu erreichen ist. Diese geringe, aber stochastische Verteilung der Metall-Nanopartikel auf dem TEM-Grid ist für eine gezielte Charakterisierung einzelner Partikel von entscheidender Bedeutung. Auf diese Untersuchungen wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

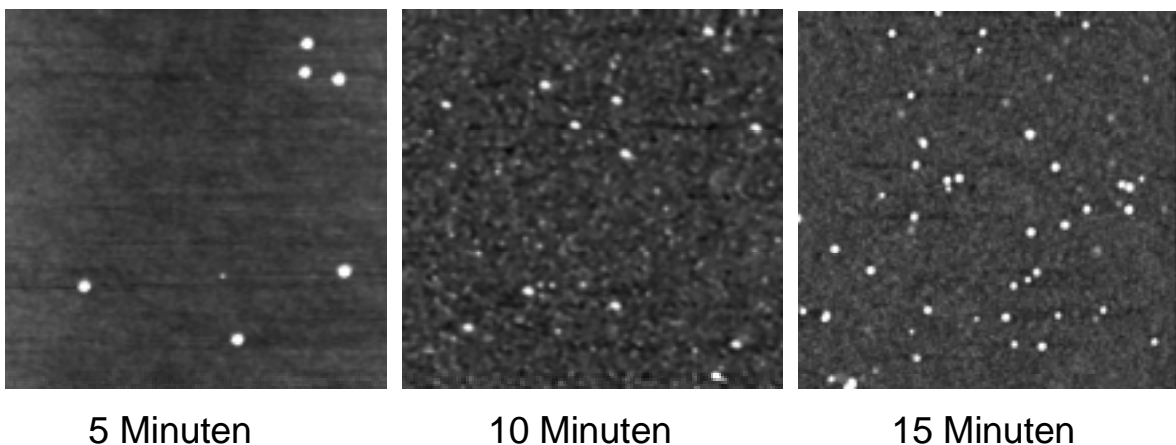
Mit dem zur Charakterisierung eingesetzten AFM kann eine Fläche von maximal  $100 \mu\text{m}^2$  untersucht werden, die somit 250 mal größer ist als die bei der Untersuchung mit der TEM-Methode. Weiterhin ist die Auswahl an geeigneten Substratmaterialien beim Einsatz des



AFM deutlich größer, da die TEM-Methode ein für Elektronenstrahlen durchlässiges Substrat voraussetzt. Einen wesentlichen Vorteil gegenüber den TEM-Messungen bietet das AFM in Bezug auf eine bessere Positionierung und Ausrichtung der Substrate im Aerosol-Spraykegel aufgrund ihrer Größe und ihres Gewichtes. Die relativ leichten TEM-Grids verändern während des Sprayprozesses teilweise ihre Lage und befinden sich nicht mehr optimal im Zentrum des Spraykegels. Durch auftretende Instabilitäten während der Zerstäubung ist dadurch eine kontrollierte und gleichmäßige Belegung nicht mehr gewährleistet.

Die zu besprühende Fläche bei einem Si-Wafer mit  $1 \text{ cm}^2$  ist ca. 10 mal größer als die eines TEM-Grids. Dies hat den Vorteil, dass einerseits Unregelmäßigkeiten bei der elektrohydrodynamischen Zerstäubung, beispielsweise die Bildung von feinen Flüssigkeitsstrahlen oder ein Abtropfen größerer Tropfen, nicht die gesamte Substratoberfläche verunreinigen, so dass Teilbereiche mit dem AFM auswertbar bleiben. Andererseits kann die Homogenität der Belegung größerer Oberflächen durch Charakterisierung unterschiedlicher

Oberflächenbereiche überprüft werden, was im Blick auf einen anwendungsbezogenen Einsatz dieser Methode eine wichtige Voraussetzung darstellt. Dies wird anhand der folgenden AFM-Aufnahmen deutlich, bei denen die angewendeten Betriebsparameter, wie beispielsweise der Volumenstrom der Spraylösung ( $0,7 \text{ mL/h}$ ) und des Schleiergases ( $50 \text{ sccm}$ ), die benutzte Düse und der Abstand zwischen der Düse und dem Substrat (ca.  $5 \text{ cm}$ ) für alle folgenden Aufnahmen konstant gehalten werden.

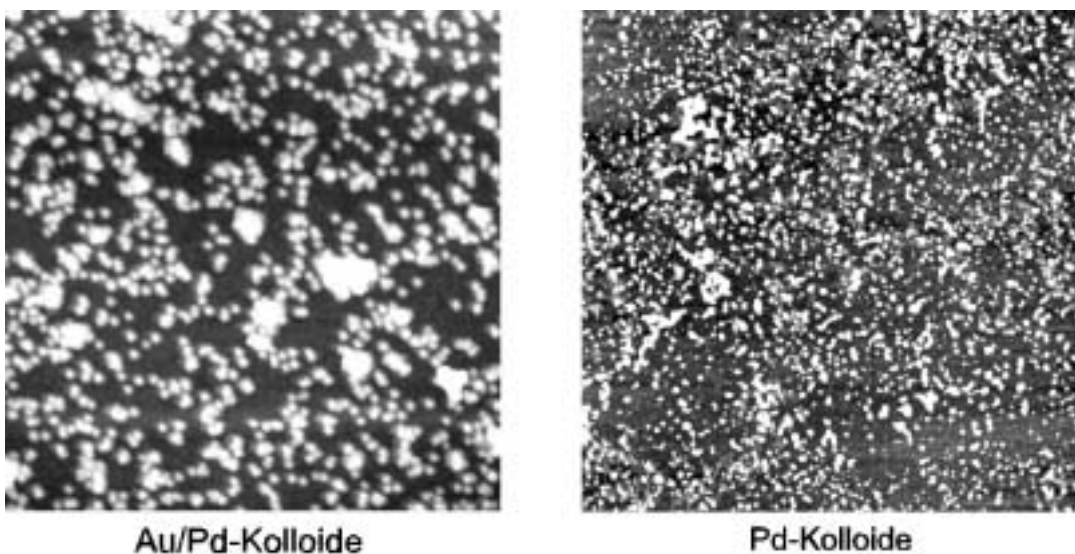


**Abbildung 5-6: AFM-Aufnahmen von Si-Wafern, die mit Nanopartikeln bei unterschiedlicher Spraydauer belegt wurden**

Wie den AFM-Aufnahmen in Abbildung 5-6 zu entnehmen ist, korreliert vergleichbar mit den TEM-Untersuchungen die Belegungsdichte mit der Anhebung der Spraydauer. Die erzeugte Oberflächen-Nanostruktur ist ebenfalls ungeordnet und stochastisch; die Partikel liegen separiert voneinander auf dem Substrat. Aufgrund der oben beschriebenen Vorteile und der erhöhten Variabilität dieser Substrate werden sie in dieser Arbeit sowohl für individuelle Untersuchungen einzelner Partikel, als auch zur Nanostrukturierung mit verschiedenen Partikeln eingesetzt.

### 5.2.2 Variation der Partikelkonzentration

Die Dichte der Partikelbelegung von Oberflächen hängt unmittelbar mit der Anzahl der versprühten Partikel zusammen. Daher wurde zur Untersuchung dieser Abhängigkeit die Konzentration der eingesetzten Spraylösungen auf mindestens das Doppelte erhöht. Für die Belegung mit Au/Pd (18/25)-Kolloiden wurde das während der Synthese entstandene Original-Sol auf ca. 1/8 der Menge eingeeengt und mit Aceton in einem Verhältnis von 1:1 in eine Spraylösung überführt, um anschließend mittels Elektrospray zerstäubt zu werden. Die Konzentration an Metall-Nanopartikeln ist dabei ca. um den Faktor  $1 \cdot 10^4$  höher als bei den standardmäßig eingesetzten Spraylösungen. Die Reaktionsbedingungen sowie die Spraydauer (10 Minuten) wurden bei diesen Versuchen konstant gehalten.



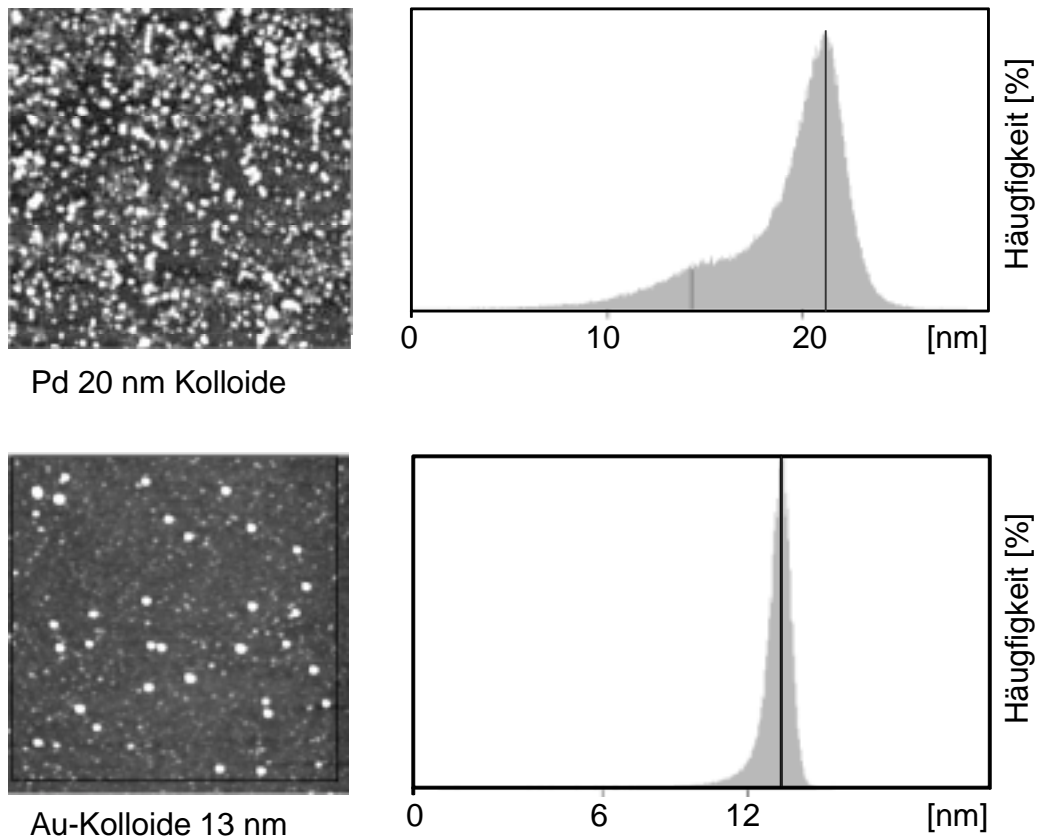
**Abbildung 5-7: AFM-Aufnahme einer dicht belegten Oberfläche durch Konzentrations-  
erhöhung der Nanopartikel in der eingesetzten Spraylösung**

Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 5-7 geben im Vergleich zu Abbildung 5-6 eindrucksvoll die Abhängigkeit der Belegungsdichte von der Partikelkonzentration wieder. Dabei geht die vorteilhafte Eigenschaft einer nahezu aggregationsfreien Deposition von elektrisch geladenen Metall-Nanopartikeln während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung größtenteils nicht verloren. Dennoch treten bei der Verwendung hoch konzentrierter Spraylösungen Probleme während der Sprayphase an der Austrittsöffnung der Düse auf. Auf die in Lösung befindlichen Metall-Nanopartikel wirken beim Austritt aus der Düse große Scheerkräfte, die eine Zerstörung der Partikel und damit eine Ablagerung des Metalls am inneren Düsenrand hervorrufen.<sup>[99]</sup> Bei einer längeren Betriebsdauer kann somit ein Verstopfen der Düse auftreten, was zu einem evident schlechteren Sprayverhalten führt. Zur Verhinderung dieses Phänomens wäre der Einsatz einer Schlitzdüse, wie sie in Kapitel 3.1, Abbildung 3-2 abgebildet ist, erfolversprechend. Aufgrund dieses Designs ist die Kontaktfläche zwischen der Spraylösung und dem Düsematerial an der Austrittsöffnung verringert, so dass dort deutlich geringere Scheerkräfte auf die Partikel wirken.

### 5.2.3 Variation der Partikelgröße

Die Untersuchung der zerstäubten Metall-Nanopartikel hinsichtlich ihres Durchmessers nach der Deposition liefert eine wichtige Erkenntnis für einen großflächigeren Einsatz als Strukturierungsmaterial. Weder eine Verkleinerung, noch eine Vergrößerung der eingesetzten Partikel während der Deposition ist erstrebenswert, da sonst die Strukturierung mit definierten, monodispersen Partikeln verloren geht. Eine Veränderung von Oberflächeneigenschaften des Substrats durch die Nanostrukturierung, deren Ursache in den strukturellen Einflussgrößen der Partikel begründet ist, erlaubt damit keine Zuordnung zu dem verwendeten Depositionsmaterial.

Bei der Strukturierung verschiedener Oberflächen, beispielsweise Glas, Si-Wafer oder mit Titan beschichtete Wafer, ist die Beständigkeit der eingesetzten Metall-Nanopartikel bis auf die Palladiumkolloide gegeben. Dabei ist das Auftreten von Größen- oder Formänderungen der Partikel im Zuge des Zerstäubens oder beim Auftreffen auf die Festkörperoberfläche nicht zu erkennen. Lediglich der Nachweis der ca. 2 nm kleinen Au<sub>55</sub>-Cluster bereitet mit dem AFM Schwierigkeiten. Palladium-Partikel mit einer Größe von 20 nm bilden bei der Beständigkeit der eingesetzten Kolloide eine Ausnahme.



**Abbildung 5-8: Größenänderung bei Palladium- im Vergleich zu Goldkolloiden während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung**

Die Abbildung 5-8 stellt eine mit ursprünglich 20 nm großen Palladiumkolloiden belegte Oberfläche dar, die nach dem Zerstäuben eine Strukturhöhe zwischen 7 und 20 nm besitzt. Während der Zerstäubung der Palladiumkolloide scheinen diese Partikel auseinander zu brechen und dabei eine kleinere strukturelle Größe anzunehmen. Infolge dessen nimmt die Belegungsdichte zu. Aufgrund der Konzentration an Nanopartikeln in der verwendeten Spraylösung wäre eine derart dichte Oberflächenbelegung nicht zu erwarten. Das Auseinanderbrechen könnte ebenfalls durch die an der Austrittsöffnung der Düse auf die Partikel wirkenden Scheerkräfte hervorgerufen werden. Für eine gezielte und reproduzierbar einzustellende Höhenstruktur wären aus diesem Grunde Palladiumkolloide wenig geeignet. Die Goldkolloide hingegen bleiben, wie aus Abbildung 5-8 zu ersehen, stabil und ergeben gut reproduzierbare Ergebnisse. Auch die bimetallicen Gold/Palladiumkolloide (25 nm), bei denen Palladium auf bereits bestehende 18 nm Goldkolloide aufgewachsen ist, zeigen keine Veränderungen in der Größe. Hier wird wohl die Stabilität durch den Goldkern bedingt.

Durch Mischen und gleichzeitiges Zerstäuben von unterschiedlich großen Nanopartikeln, wie bereits in Kapitel 5.1.2.1, Abbildung 5-2 (e) beschrieben, sind Oberflächenstrukturierungen ohne Aggregation oder Absorption der kleinen Partikel durch die großen Partikel realisierbar.

#### 5.2.4 Strukturierung verschiedener Substrate

Die Strukturierung von unterschiedlichen Substratoberflächen mit dem Elektrospray-Verfahren ist vielseitig durchführbar. Voraussetzung für eine dauerhafte Struktur von Nanopartikeln auf der Oberfläche sind attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem Beschichtungsmaterial. Zudem sind eine möglichst glatte Oberfläche des Targetmaterials und eine genügend große Pyrolysebeständigkeit des Systems erforderlich. Teflonoberflächen können beispielsweise mit den in dieser Arbeit verwendeten Metall-Nanopartikeln nicht dauerhaft strukturiert werden, da diese bereits durch Waschen mit Wasser von der Oberfläche entfernt werden. Bei Teflonoberflächen treten beispielsweise keine attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den Partikeln auf, die eine Haftung verstärken. Im Gegensatz hierzu existieren bei Substraten wie Glimmer oder Si-Wafern ionische oder Van-der-Waals Wechselwirkungen, die eine Haftung auf der Oberfläche begünstigen.

Eine wichtige Bedingung für die Charakterisierung der Nanopartikel ist die Topographie der zu besprühenden Substrate. Bei der Strukturierung von Glas-, Si-Wafern, Titan, Chrom oder GaAs-Wafern können die Nanopartikel aufgrund der nahezu atomar glatten Substratoberflächen mühelos mit dem AFM nachgewiesen werden. Außerdem zeichnen sich diese Materialien durch Beständigkeit im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma aus. Diese Oberflächen werden zur Nanostrukturierung in dieser Arbeit eingesetzt.

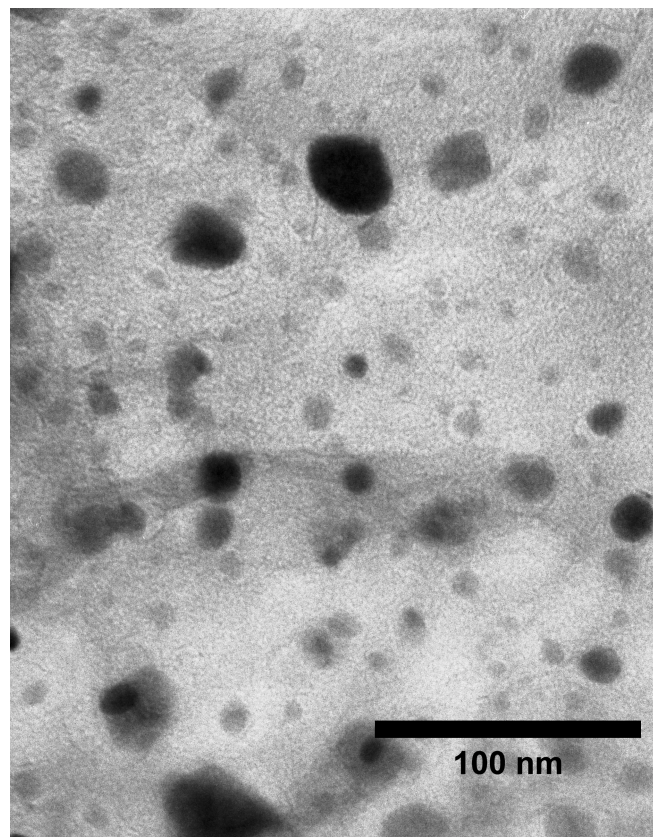
Geprägte Aluminiumstrukturen mit Strukturgrößen von bis zu 50 nm, die durch „imprinting“-Verfahren mit anodisch oxidierten Aluminiumoxidmembranen hergestellt wurden, sind im Zuge dieser Arbeit mit 18 nm Goldkolloiden belegt worden, um eine zusätzliche Änderung der Oberflächeneigenschaft zu untersuchen.<sup>[100]</sup> Aufgrund der erhabenen Aluminiumstruktur können die relativ kleinen Gold-Partikel, die sich beispielsweise in den Strukturmulden sammeln können, mit dem AFM nicht detektiert werden.

Die TEM-Grids sind zur Untersuchung von Größe und Struktur der eingesetzten Nanopartikel geeignet, sie können jedoch für die Plasma-Pyrolyse nicht eingesetzt werden.

Ihre ca. 10  $\mu\text{m}$  dicke amorphe Kohlenstoff- oder SiO-Schicht hält den Plasmabedingungen nicht stand und wird rückstandslos durch Oxidation entfernt. (siehe Kapitel 4.3, Abbildung 4-4)

### **5.3 Deponierung mittels pneumatischer Zerstäubung**

Die Deponierung von Metall-Nanopartikeln mittels der pneumatischen Zerstäubungsmethode erfolgt bei gleichzeitiger Plasma-Pyrolyse. Dabei wird die Spraylösung durch das Ar/O<sub>2</sub>-Plasma auf eine Substratoberfläche gesprüht, die auf einem Probenhalter unter der unteren Ringelektrode positioniert ist. Die organische Ligandhülle wird dadurch auf dem Weg zum Substrat oxidativ entfernt, wobei ligandfreie Metall-Nanopartikel leicht zur Koagulation neigen. Daher muss die Pyrolysezone in ihren räumlichen Ausmaßen ausreichend klein dimensioniert werden. Ist die Pyrolysezone zu lang, werden ligandfreie Metall-Nanopartikel koagulieren und bereits auf dem Weg zur Substratoberfläche größere Aggregate bilden.



**Abbildung 5-9: TEM-Aufnahme einer pneumatisch zerstäubten 18 nm Goldkolloid-  
Probe, die direkt durch die Plasmazone versprüht wurde**

Wie auf der TEM-Aufnahme in Abbildung 5-9 zu erkennen ist, erreichen unterschiedlich große Partikel das Substrat. Die größeren Aggregate sind wahrscheinlich durch Koagulation ligandfreier Metall-Nanopartikel entstanden, die deutlich kleineren eventuell durch den Einfluss elektrischer und kinetischer Energie auf dem Weg durch die Plasmazone.

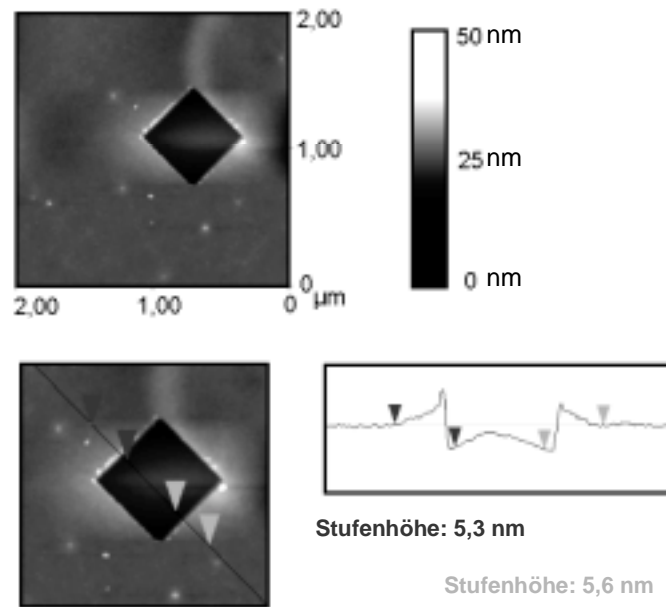
### 5.3.1 Strukturierung mit Nanopartikeln

Ähnlich wie bei der Nanostrukturierung mittels Elektrospray können unterschiedlichste Substratoberflächen, die den Kriterien für die attraktiven Wechselwirkungen mit den Partikeln entsprechen, mittels pneumatischer Zerstäubung von Partikellösungen dauerhaft strukturiert werden. Dabei ist eine gute Plasmabeständigkeit der zu strukturierenden Substrate erforderlich, da diese Oberflächen zwar unterhalb der Kathode positioniert werden, sich aber dennoch in der Nähe des negativen Glimmlichtes und damit im Bereich einer erhöhten Sauerstoff-Ionenkonzentration befinden. Dadurch können freie Radikale oder hochreaktive Ionen die Substratoberfläche erreichen und dort eine temporäre oder permanente Veränderung herbeiführen. Für die Belegungsversuche mit der pneumatischen Düse werden die in Kapitel 5.2.4 eingesetzten Trägermaterialien verwendet.

Der Flüssigkeitsvolumenstrom der Spraylösung für die Sprühversuche muss deutlich höher als für das Elektrospray-Verfahren sein, da innerhalb der Düse ein hydrostatischer Gegen- druck zum Unterdruck im Plasma-Reaktor aufgebaut werden muss. Der Flüssigkeitsvolu- menstrom kann bei einem für die Zerstäubung ausreichenden Gasdruck von 0,5-2 bar zwi- schen 1 und 20 mL/h eingestellt werden. Daher wird die Substratoberfläche mit einem deutlich größeren Flüssigkeits- bzw. Partikelvolumen konfrontiert und dadurch mit Verun- reinigungen aus der Spraylösung kontaminiert. Als Verunreinigungen treten die während der Partikelsynthese gebildeten Nebenprodukte, wie beispielsweise NaCl oder überschüs- siges *tri*-Natriumcitrat, das nicht vollständig im Plasma pyrolysiert wird, auf. Dabei setzt sich der unerwünschte, teilweise kristalline Feststoff auf dem Trägermaterial ab und zeigt unregelmäßige gräulich/weiße Strukturen.



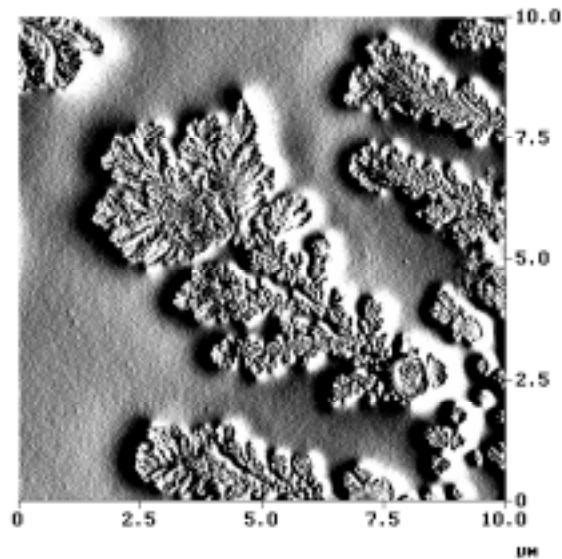




**Abbildung 5-11: Partielle Entfernung der Salzschrift mit der AFM-Spitze**

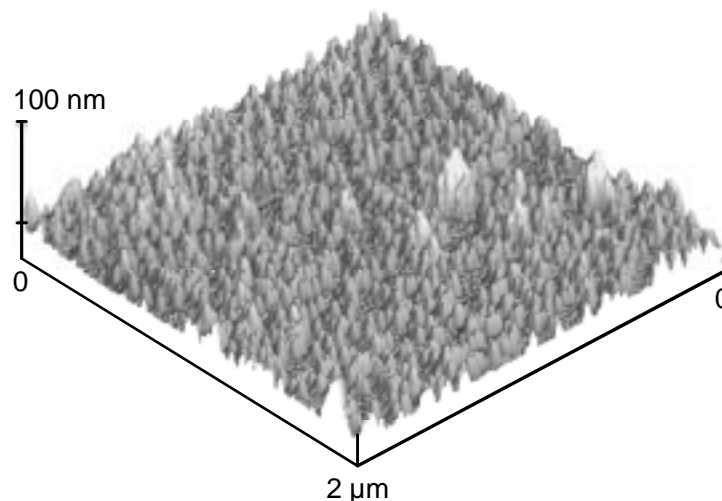
Wie in Abbildung 5-11 deutlich zu erkennen ist, kann eine definierte Struktur in der Salzschrift erzeugt werden, so dass die Substratoberfläche zum Vorschein kommt. Dabei korreliert die Dicke der Verunreinigung mit der Dauer der pneumatischen Deposition. Bei einer Spraydauer von 5 Minuten beispielsweise erreicht die Dicke der Salzschrift einen Wert von ca. 5 nm, bei einer Spraydauer von 10 Minuten erreicht die Schicht eine Höhe von 10 nm. Zur Reinigung der mit Salz verunreinigten Oberfläche genügt ein Abspülen mit Wasser, wobei jedoch die auf der Substratoberfläche befindlichen Partikel haften bleiben. Diese Erkenntnis hat eine entscheidende Bedeutung für nachfolgende Belegungsversuche, um eine maximale Oberflächenbelegung mit Metall-Nanopartikeln zu realisieren. Partikel, die auf einer bereits vorhandenen Salzschrift deponiert werden, können aufgrund fehlender attraktiver Wechselwirkungen mit dem Substrat nicht ausreichend haften, und werden während der Reinigung von der Oberfläche entfernt.

Die Ausbildung einer Salzschrift während des Versprühens wird durch Temperierung des Trägermaterials auf ca. 50-60 °C intensiviert, wie in der folgenden Abbildung durch Ausbildung kristalliner Bereiche verdeutlicht wird.



**Abbildung 5-12: Auskristallisierte Salzschrift auf der Oberfläche nach Durchführung der pneumatischen Zerstäubung, Substrattemperatur ca. 60 °C**

Durch ein alternierendes Strukturierungsverfahren, bei dem die Oberfläche mit Partikeln abwechselnd belegt und gereinigt wird, können aufgrund eines deutlich höheren Flüssigkeitsvolumenstroms demzufolge auch höhere Belegungsdichten erzielt werden.



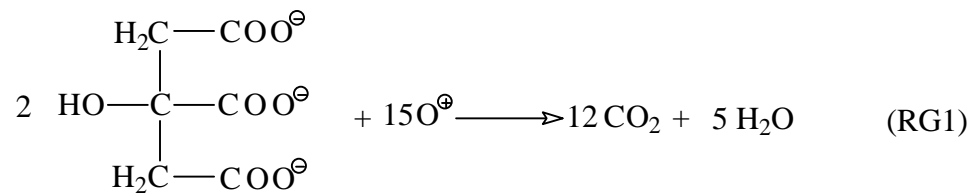
**Abbildung 5-13: AFM-Aufnahme einer durch pneumatische Zerstäubung von Nanopartikeln dicht strukturierte Waferoberfläche**

Die in Abbildung 5-13 dargestellten Struktur ist nicht während der Plasma-Pyrolyse erzeugt worden, sondern außerhalb des Reaktors durch Aufsprühen der Partikellösung mit der pneumatischen Düse auf eine Waferoberfläche. Daher besitzen die Partikel weiterhin

ihre schützende organische Ligandhülle. Dadurch ist das Ausbleiben einer möglichen Koagulation zu erklären, bei der auch nach der Deposition diskrete, stochastisch verteilte Metall-Nanopartikel auf der Oberfläche detektierbar sind. Erst im Anschluss an das Aufsprühen erfolgte die Pyrolyse im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma. Die Spray-Parameter, wie beispielsweise der Flüssigkeitsvolumenstrom und der anzuwendende N<sub>2</sub>-Zerstäubungsdruck, sind mit 6 mL/h und 0,5 bar aus den Optimierungsversuchen übernommen worden.

## 6. Plasma-Pyrolyse

Die Erzeugung ligandfreier Metall-Nanopartikel erfolgt durch Pyrolyse der mit Partikeln belegten Si-, Ti-, GaAs-, Cr- und Glasoberflächen in einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma. Dabei wird durch Oxidation die vor Koagulation schützende organische Ligandhülle aus *tri*-Natriumcitrat (siehe Reaktionsgleichung RG 1) entfernt, wobei Idealerweise leicht flüchtige, gasförmige Abbauprodukte entstehen. Das Natrium aus dem *tri*-Natriumcitrat bildet mit überschüssigem Chlorid aus dem Metallsol Natriumchlorid, welches als Verunreinigung auf den Partikeln zurückbleibt.



*tri*-Natriumcitrat

Die Einhaltung definierter Versuchsbedingungen, wie beispielsweise die eingesetzte Ar/O<sub>2</sub>-Menge, der angelegte elektrische Strom, der Druck im Reaktor und der Abstand der Probe zu den einzelnen Elektroden ist eine entscheidende Voraussetzung bei der Pyrolyse. Daher wird die Gasmenge mit je 50 sccm Massenstrom über zwei Massendurchfluss-Messgeräte in den Reaktor geleitet. Die Plasmaleistung sollte während der Pyrolyse einen Wert von ca. 20 W nicht übersteigen, um Konkurrenzeffekte, wie z. B. ein Sputtern der Partikel durch angeregte Ionen, zu unterbinden. Bei diesen Standardbedingungen konnten gut reproduzierbare Ergebnisse gewonnen werden.

## 6.1 Charakterisierung der Ligandhülle

Zur Überprüfung der erfolgreichen plasmainduzierten Pyrolyse sind die Methoden der Rasterkraftmikroskopie, der dispersiven Röntgenstrahlung und der Rastertunnelmikroskopie mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzt worden. Da die Transmissionselektronenmikroskopie die relativ leichten Atome, wie beispielsweise Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff weder abbilden noch mittels EDX nachweisen kann, findet diese Methode bei der Charakterisierung der Ligandhülle keine Anwendung.

### 6.1.1 AFM-Untersuchungen

Die Untersuchung der Nanopartikel vor und nach der Plasma-Pyrolyse mittels AFM bedarf einer intensiven Substratvorbereitung. Dabei müssen die verwendeten Substrate mit einer Wiederfindungsstruktur versehen werden (siehe Kapitel 4.4), um exakt dieselben Nanopartikel zweimal mit dem AFM vermessen zu können. Sodann kann aus der ermittelten Höhendifferenz die Beseitigung der Ligandhülle indirekt bewiesen werden.

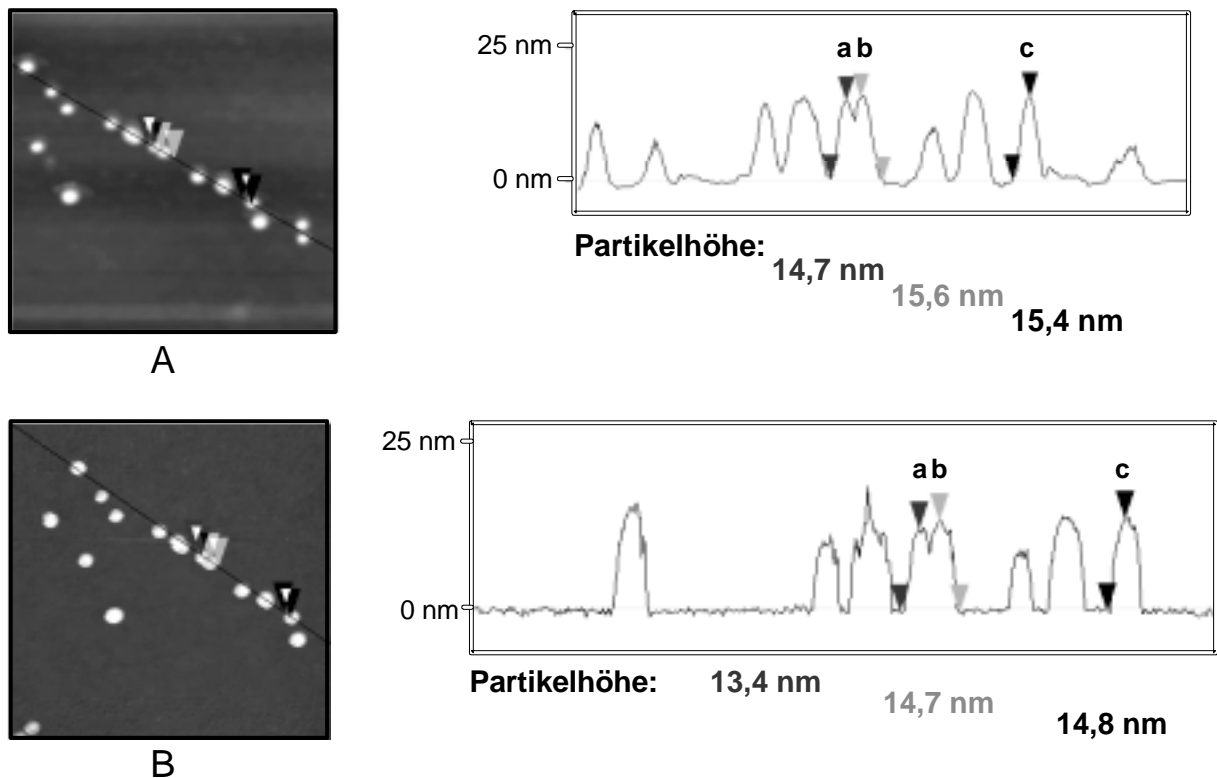


Abbildung 6-1: Exemplarisch ausgewählte Partikel zur Größenbestimmung , A = vor der Pyrolyse, B = nach der Pyrolyse

Anhand der exemplarisch ausgewählten AFM-Bilder in Abbildung 6-1 konnte eine gleichmäßige Größenabnahme der Metall-Nanopartikel gezeigt werden. Auch bei einer flächenmäßigen Auswertung eines relativ dicht belegten Si-Wafers konnte bestätigt werden, dass die Größe der Partikel nach der Plasmabehandlung um durchschnittlich 0,8 bis 1,5 nm abnimmt. Dieser Wert entspricht etwa der Dicke der organischen Ligandhülle.

Für die ausgewählten und vermessenen Partikel ergeben sich folgende, in Tabelle 6-1 zusammengefasste, Größen:

**Tabelle 6-1: Statistik eines mit Au-Kolloiden belegten und mit Cr beschichteten Si-Wafers**

Partikelbezeichnung	Partikel vor Plasma Durchmesser [nm]	Partikel nach Plasma Durchmesser [nm]	Differenz Durchmesser [nm]
a	14,80 ± 0,68	13,76 ± 0,51	1,04
b	16,25 ± 0,59	15,15 ± 0,29	1,10
c	16,88 ± 0,92	15,86 ± 0,82	1,02

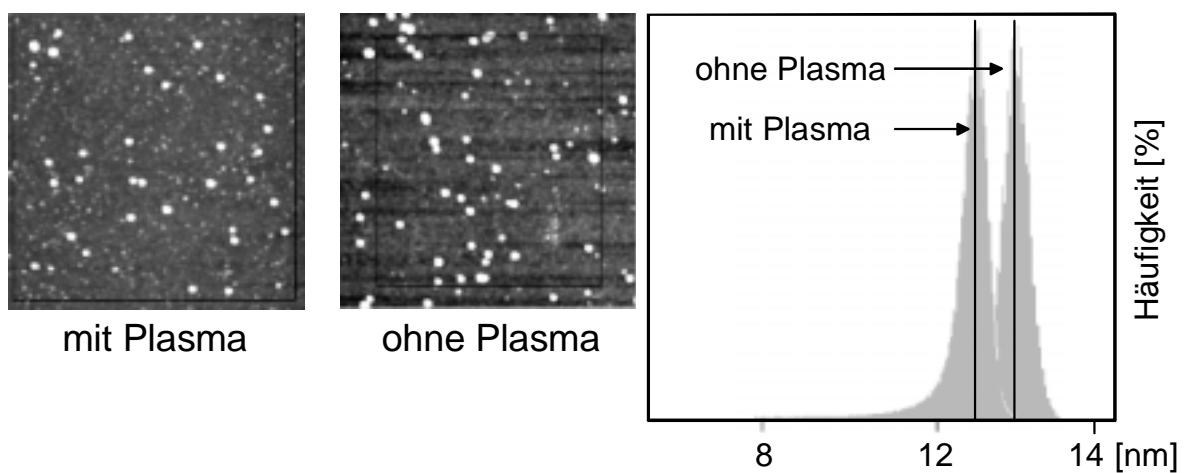
Dieser Auswertung ist zu entnehmen, dass die Größe der Partikel um durchschnittlich ca. 1 nm abnimmt, was mit der experimentell beobachteten Dicke der Ligandhülle von ca. 0,5-0,8 nm gut übereinstimmt. Diese Tendenz wird auch in Größenbestimmungen von 13 nm großen Goldkolloiden auf Titan sichtbar.

**Tabelle 6-2: Statistik eines mit Au-Kolloiden belegten und mit Ti beschichteten Si-Wafers**

Partikel vor Plasma Durchmesser [nm]	Partikel nach Plasma Durchmesser [nm]	Differenz Durchmesser [nm]
14,3 ± 0,12	13,3 ± 0,29	0,99
15,2 ± 0,53	13,6 ± 1,42	1,53
14,0 ± 0,49	13,1 ± 2,18	0,79
16,3 ± 0,52	14,9 ± 0,89	1,37
15,4 ± 0,47	14,1 ± 0,81	1,36
14,5 ± 0,47	13,0 ± 0,24	1,54
15,8 ± 0,71	14,3 ± 1,04	1,50

Die Partikelanalyse vor und nach der Plasmabehandlung ergibt eine Abnahme der Partikelgröße um durchschnittlich 1-1,3 nm.

Dieses Ergebnis korreliert ebenfalls mit einer flächenmäßigen Auswertung einer relativ dicht belegten Oberfläche und bestätigt die Annahme, dass die Variation der Metallschicht keinen Einfluss auf die Auswertbarkeit der Nanopartikel besitzt. Voraussetzung hierfür bleibt aber das chemische Verhalten des Metalls in der oxidierenden Atmosphäre während der Pyrolyse. Bildet sich eine sehr raue und unebene Oxidschicht auf der Metalloberfläche, wie beispielsweise beim Aluminium, dann ist eine repräsentative Auswertung der Partikelhöhe nicht möglich.



**Abbildung 6-2: Plasmaeinfluss auf die Partikelhöhe durch erfolgreiche Entfernung der organischen Ligandhülle**

### 6.1.2 EDX-Untersuchungen

Mit Hilfe der energiedispersen Röntgenstrahlung (EDX) sollte eine Analyse eines mit Goldkolloiden belegten und mit einer Goldstruktur versehenen GaAs-Wafer vor und nach der Pyrolyse vorgenommen werden, um daraus den unterschiedlichen Kohlenstoffgehalt auf der Oberfläche zu ermitteln.

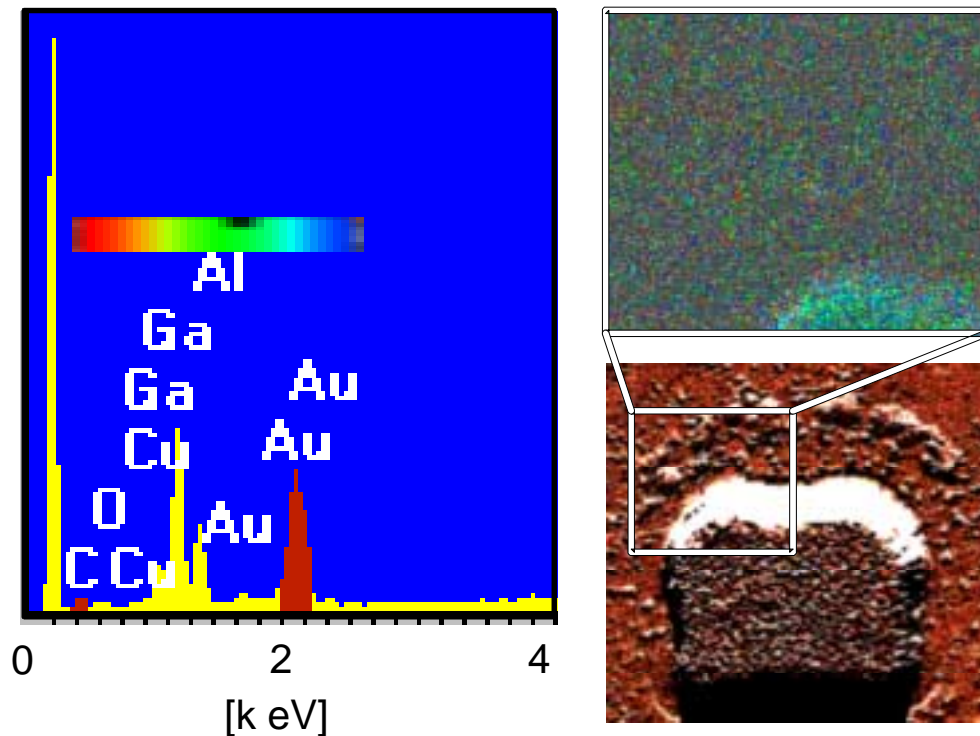


Abbildung 6-3: EDX-Bestimmung von Gold und Kohlenstoff auf einem GaAs-Wafer

Die Empfindlichkeit des EDX-Detektors zur Bestimmung sowohl der Goldkolloide als auch der organischen Ligandhülle reichte nicht aus, wie in Abbildung 6-3 gezeigt wird. Die Goldsignale erscheinen bei ca. 2 keV als hellblau/türkisgrüne Punkte. Die aus Gold bestehende Wiederfindungsstruktur besitzt eine Höhe von 500 nm und zeigt keine akzeptable Auflösung. Deshalb sind eindeutig zuzuordnende Signale für die Gold-Nanopartikel mit einer Größe von  $< 20$  nm auszuschließen.

Somit ist die EDX-Analyse als Charakterisierungsmethode für eine erfolgreiche Entfernung der Ligandhülle unbrauchbar.

### 6.1.3 STM-Untersuchungen

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie sollte ein signifikanter Unterschied des Tunnelstroms angesichts einer unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit der Nanopartikel mit und ohne Ligandhülle detektiert werden. Aufgrund der erforderlichen elektrischen Leitfähigkeit der Substrate bei STM-Untersuchungen können ausschließlich metallische Materialien eingesetzt werden, die keine Potentialbarriere auf der Oberfläche besitzen, wodurch ein Tunneln der Elektronen verhindert würde. Somit stellt die Pyrolysebeständigkeit des Targets eine entscheidende Voraussetzung für eine zielgerechte STM-Untersuchung dar. Bereits eine dünne Metalloxid-Schicht auf der Oberfläche impliziert eine Tunnelbarriere, die sowohl eine Bilderzeugung, als auch die Analyse des ungleichen elektrischen Verhaltens der Partikel verhindert. Die Topographie der Substrate aus Si und GaAs können aufgrund des hohen Ohmschen Widerstandes mit dem STM nicht abgebildet werden. Bei der Verwendung von Cr- und Ti-beschichteten Si-Wafern besteht das Problem einer vorhandenen dünnen und homogenen Oxidschicht, die als Potentialbarriere eine Abbildung mittels STM untersagt. Leider konnte bis dato auf keiner mit Metall beschichteten Oberfläche eine rastertunnelmikroskopische Abbildung erhalten werden. Die sich auf der Substratoberfläche bildende Oxidschicht erzeugte stets eine Barrierschicht und verhinderte ein Tunneln der Elektronen.

## 7. Charakterisierung von Grenzflächenänderungen

Die Untersuchung der mit ligandfreien Metall-Nanopartikeln strukturierten Materialien und der daraus resultierenden Änderungen an der Phasengrenze sind essentiell für die Eigenschaften und das Verhalten des Gesamtsystems. So ist es das Ziel vieler technischer Verfahren, die Oberflächenchemie von Materialien durch Modifizierung von Festkörperoberflächen kontrolliert und nachhaltig zu verändern. Dabei stellt die Benetzungsfähigkeit eine der wichtigsten Materialeigenschaften von Grenzflächen dar. Möglichkeiten zur temporären Veränderung des Benetzungsverhaltens von Oberflächen bieten die Methoden der Beflammung, der Plasmabehandlung, sowie verschiedene chemische Verfahren, zu denen beispielsweise das Ätzen mit HF oder Chromschwefelsäure gehören.<sup>[101, 102, 103]</sup> Dabei werden die Oberflächen entweder durch Implantation reaktiver Ionen oder Elektronen, mit

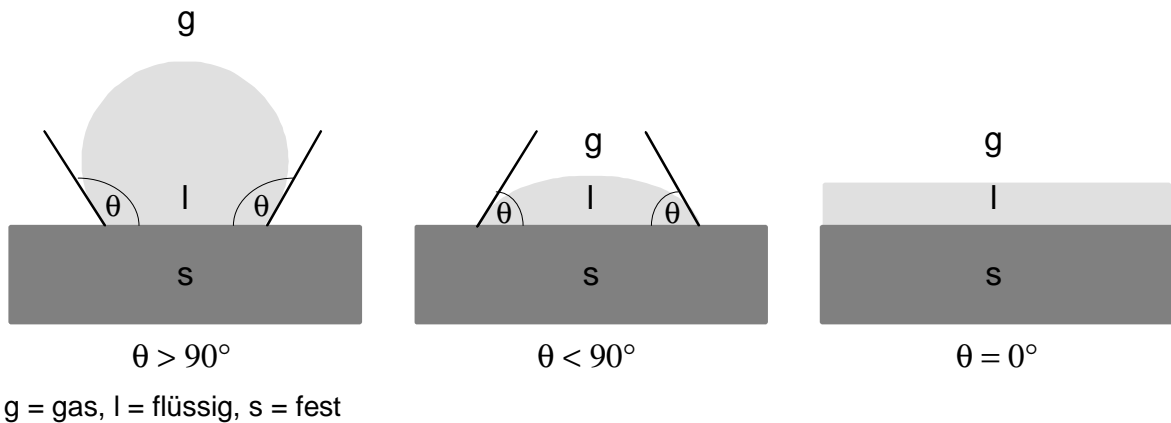


dem Einbau polarer Gruppen oder durch Bildung einer oberflächlichen Oxidschicht grundlegend verändert, wodurch ein verändertes Benetzungsverhalten resultiert.<sup>[104]</sup> Eine permanente Veränderung des Benetzungsverhaltens ist ausschließlich durch gut haftende Beschichtungen und Strukturierungen von Oberflächen zu erzielen. So werden beispielsweise fraktale Oberflächen, die durch die Funktion der fraktalen Dimension, der Größe des fraktalen Verhaltens sowie dem Verhältnis des Oberflächenkontaktes charakterisiert werden, je nach chemischer Zusammensetzung der Oberfläche als sehr gut oder sehr schlecht zu benetzende Materialien beschrieben.<sup>[12, 105]</sup>

Eine probate Untersuchungsmethode zur Ermittlung von Grenzflächeneigenschaften ist die Bestimmung des Kontaktwinkels. Dabei wird der beim Kontakt einer Flüssigkeit mit einer Festkörperoberfläche ausgebildete Winkel als charakteristische Größe ermittelt, der gleichzeitig eine direkte Beurteilung hinsichtlich des Benetzungsverhaltens ermöglicht. Außerdem kann die Ermittlung einer unbekanntenen Oberflächenenergie eines Festkörpers durch die Kontaktwinkelbestimmung zweier unterschiedlicher Flüssigkeiten realisiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich das Verhalten fester Phasengrenzen untersucht, welche durch makroskopische Bereiche mit konstanter Dichte und Zusammensetzung beschrieben werden.

## **7.1 Bestimmung des Kontaktwinkels**

Um eine mögliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften (z. B. Benetzungseigenschaft) zu überprüfen, wurde die Methode der Kontaktwinkelbestimmung eingesetzt. Dabei kann sich ein auf die Oberfläche aufgebrachtener Flüssigkeitstropfen je nach Beschaffenheit des Materials vollständig ausbreiten oder als Tropfen liegen bleiben, was maßgeblich von der Polarisierbarkeit der Oberfläche beeinflusst wird. Festkörper werden hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit Flüssigkeiten in hochenergetische und niederenergetische Oberflächen unterteilt, wobei hochenergetische Oberflächen kleine und niederenergetische Oberflächen große Kontaktwinkel ausbilden, wie in Abbildung 7-1 dargestellt.



**Abbildung 7-1: Kontaktwinkel  $\theta$  in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie des Substrates**

Zu den hochenergetischen Oberflächen gehören beispielsweise Metalle, Keramik und Glas, die einen Kontaktwinkel  $< 90^\circ$  besitzen. Zu den niederenergetischen Oberflächen mit Kontaktwinkeln  $> 90^\circ$  zählen Polymere.

Bereits im vergangenen Jahrhundert postulierte YOUNG ein Kräftegleichgewicht, das sich am Rande eines auf einer ebenen Oberfläche liegenden Tropfens ausbildet und durch die Grenzflächenenergien der jeweiligen Grenzflächen beschrieben werden kann. Aus dem Kräftegleichgewicht für die jeweiligen Ober- und Grenzflächenspannungen ergibt sich eine mathematische Beziehung zur Ermittlung des Gleichgewichtskontaktwinkels auf einer planaren Oberfläche, die YOUNG-Gleichung: <sup>[14]</sup>

$$\sigma_s = \sigma_{ls} + \sigma_l \cdot \cos \theta \quad (25)$$

$\sigma_s$  = Oberflächenspannung des Festkörpers,  $\sigma_{ls}$  = Grenzflächenspannung zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit,  $\sigma_l$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit,

$\theta$  = Kontaktwinkel zwischen Festkörperoberfläche und Flüssigkeit

Der Term  $\sigma_l \cdot \cos \theta$  der YOUNG-Gleichung enthält die beiden direkt messbaren Größen und wird als Benetzungsspannung bezeichnet: <sup>[106]</sup>

$$j = \sigma_s - \sigma_{ls} \quad (26)$$

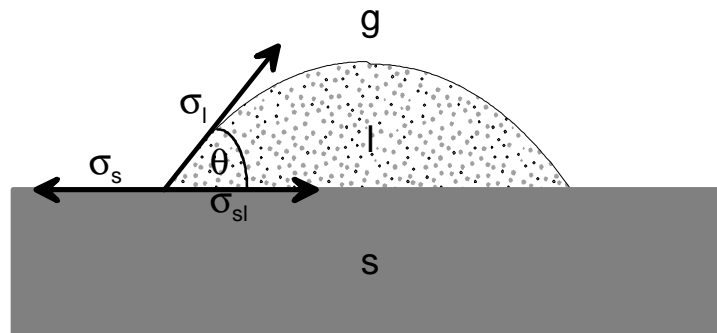
Falls Adsorptionsprozesse an der Festkörperoberfläche auftreten, die bei Bestimmungen unter Atmosphärenbedingungen nie auszuschließen sind, muss ein zusätzlicher Sprei-

tungsdruck  $\pi$  berücksichtigt werden. Damit ergibt sich für eine ideale Festkörperoberfläche im Gleichgewicht folgender Ausdruck:

$$\sigma_s = \sigma_{ls} + \sigma_l \cdot \cos \theta + \pi \quad (27)$$

Aufgrund der experimentell nur schwer zugänglichen Größe  $\pi$  und der Tatsache, dass alle technologischen Prozesse ebenfalls unter Atmosphärenbedingungen ablaufen, ist ein Vernachlässigen dieser Messgröße zu verantworten.

Der Kontaktwinkel kann durch verschiedene Bestimmungsmethoden ermittelt werden, wie z. B. durch Anlegen einer Tangente im Kontaktpunkt (Dreiphasenpunkt fest-flüssig-gasförmig, siehe Abbildung 7-2) an den Tropfen. Dabei handelt es sich um die „Sessile Drop“-Methode, bei der ein liegender Tropfen auf einer Oberfläche vermessen wird.



**Abbildung 7-2: Bilanzierung der Kräfte im Dreiphasenpunkt eines auf einer Festkörperoberfläche liegenden Flüssigkeitstropfens**

Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Größe des aufgetragenen Tropfens auf einer realen Oberfläche wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Für eine ideale Festkörperoberfläche wird die Größenabhängigkeit des Tropfens jedoch ausgeschlossen.

Die Hauptursache für eine Kontaktwinkelhysterese umfasst die Rauheit und Heterogenität der Oberfläche, sowie die Anwesenheit eines adsorbierten Wasserfilms auf dem Festkörper.<sup>[107, 108]</sup> Außerdem muss die lokale Krümmung in der Ebene der Festkörperoberfläche berücksichtigt werden, so dass die modifizierte YOUNG-Gleichung entwickelt wurde:

$$\sigma_s = \sigma_{ls} + \sigma_l \cdot \cos \theta + \sigma \kappa_{gs} \quad (28)$$

$\sigma \kappa_{gs}$  = lokale Krümmung der Dreiphasenlinie in der Ebene der Festkörperoberfläche

Bei einer ideal glatten, horizontalen, homogenen und unbeweglichen Oberfläche ist der Tropfen achsensymmetrisch, und die Dreiphasenlinie nimmt die Form eines idealen Kreises an. Dabei kann der Term  $\sigma \kappa_{gs}$  aufgrund der Beziehung

$$\sigma \kappa_{gs} = \frac{1}{R} \quad (29)$$

vernachlässigt werden, falls  $R \rightarrow \infty$  tendiert.<sup>[107]</sup>

Da die Versuche in der vorliegenden Arbeit ausschließlich mit planaren, absolut homogenen und unbeweglichen Oberflächen durchgeführt worden sind, gilt hierbei für die Ermittlung des Kontaktwinkels die klassische YOUNG-Gleichung (25).

Neben der „Sessile Drop“-Methode kann zur Bestimmung des Kontaktwinkels die „WILHELMY“- oder auch die Kapillarsteighöhen-Methode eingesetzt werden, wobei die letztere Methode ausschließlich die Bestimmung des Benetzungsverhaltens pulverförmiger Feststoffe ermöglicht.<sup>[109, 14]</sup>

Die Ermittlung des Kontaktwinkels kann sowohl statisch als auch dynamisch erfolgen. Bei der statischen Kontaktwinkelmessung wird, wie bereits beschrieben, ein Tropfen auf eine Festkörperoberfläche aufgebracht, und anschließend der Winkel durch Anlegen einer Tangente im Dreiphasenpunkt ermittelt. Die Bestimmung erfolgt unmittelbar nach dem Ausbilden des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Tropfen und der Substratoberfläche, bevor sich der Kontaktwinkel aufgrund von Verdunstungserscheinungen oder chemisch-physikalischen Prozessen auf der Festkörperoberfläche verändert.

Unterdessen werden bei der dynamischen Kontaktwinkelbestimmung, in der durch Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Tropfens der Fortschritt- und Rückschreitwinkel gemessen wird, die zuvor beschriebenen zeitabhängigen Effekte eliminiert.<sup>[14, 106]</sup> Da der Rückschreitwinkel im allgemeinen aufgrund extrem kleiner Messwerte nicht ausreichend reproduzierbar bestimmt werden konnte, wurde in dieser Arbeit die statistische Kontaktwinkelbestimmung durchgeführt. Hierbei können an verschiedenen Stellen einer Festkörperoberfläche diskrete Messwerte aufgenommen werden, wodurch Inhomogenitäten der Oberfläche dokumentierbar sind.

Der Kontaktwinkel und die freie Oberflächenenergie wurden für verschiedene Substrat/Partikelsysteme und für unterschiedlich dicht belegte Oberflächen untersucht. Als Mess-

flüssigkeiten wurden für die Kontaktwinkelbestimmung Wasser und für die Bestimmung der freien Oberflächenenergie Wasser und Diethylenglycol verwendet.

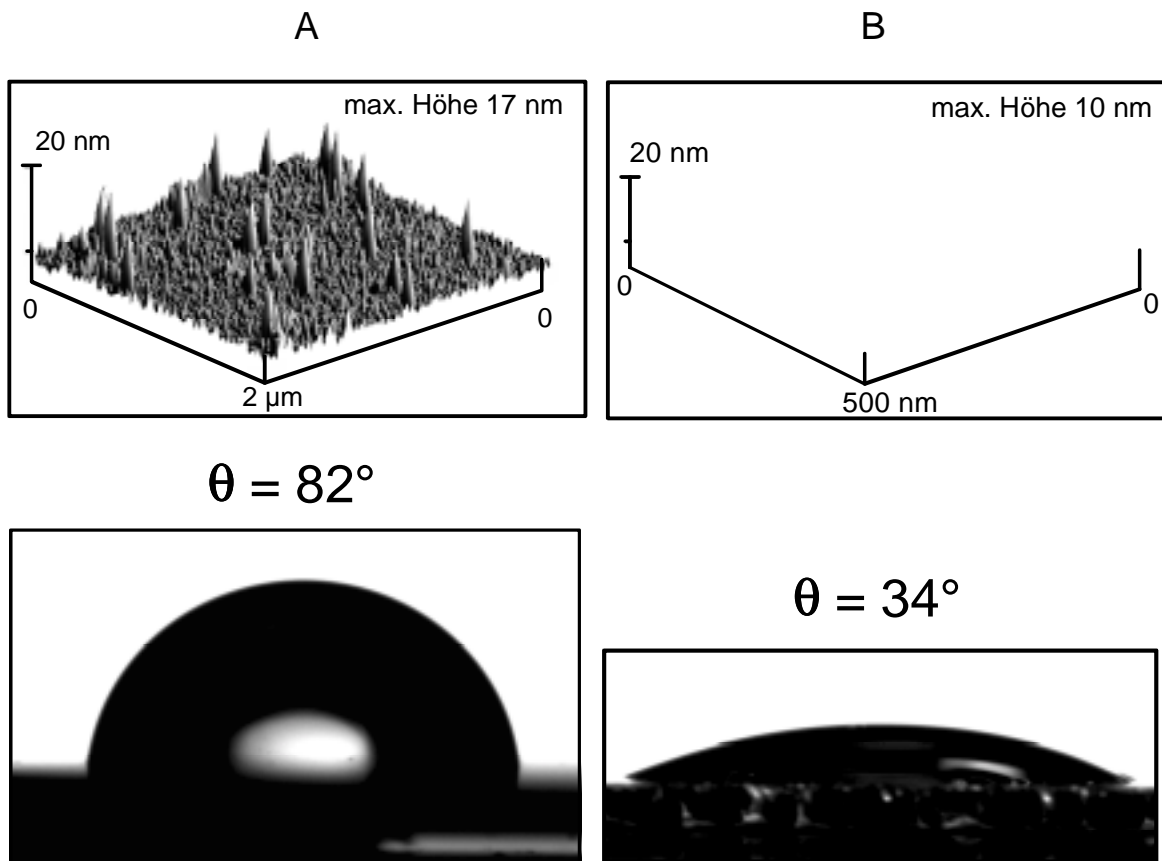
### 7.1.1 Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Strukturhöhe und Belegungsdauer

Im Folgenden wird die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Strukturhöhe der mit Nanopartikeln belegten Substratoberflächen untersucht. Dazu wurden verschiedene Partikel unterschiedlicher Größe zur Strukturierung verwendet.

**Tabelle 7-1: Zusammensetzung der unterschiedlichen Spraylösungen**

Metall-Nanopartikel	Bestandteile Lösung	Konzentration Metall-Nanopartikel
$Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$	Ethanol/Dichlormethan (1 :1)	< 1 mg/L
Pt-Kolloid (ca. 3-5 nm)	Ethanol/Wasser (1:1)	0,5 µg/mL
Au-Kolloid (ca. 13 nm)	Ethanol/Wasser (1:1)	0,5 µg/mL
Au-Kolloid (ca. 18 nm)	Aceton/Wasser (1:1)	0,5 µg/mL
Pd-Kolloid (ca. 20 nm)	Ethanol/Wasser (1:1)	0,75 µg/mL
Au/Pd Kolloid (ca. 25 nm)	Aceton/konz. Sol (1:1)	ca. 5 mg/mL

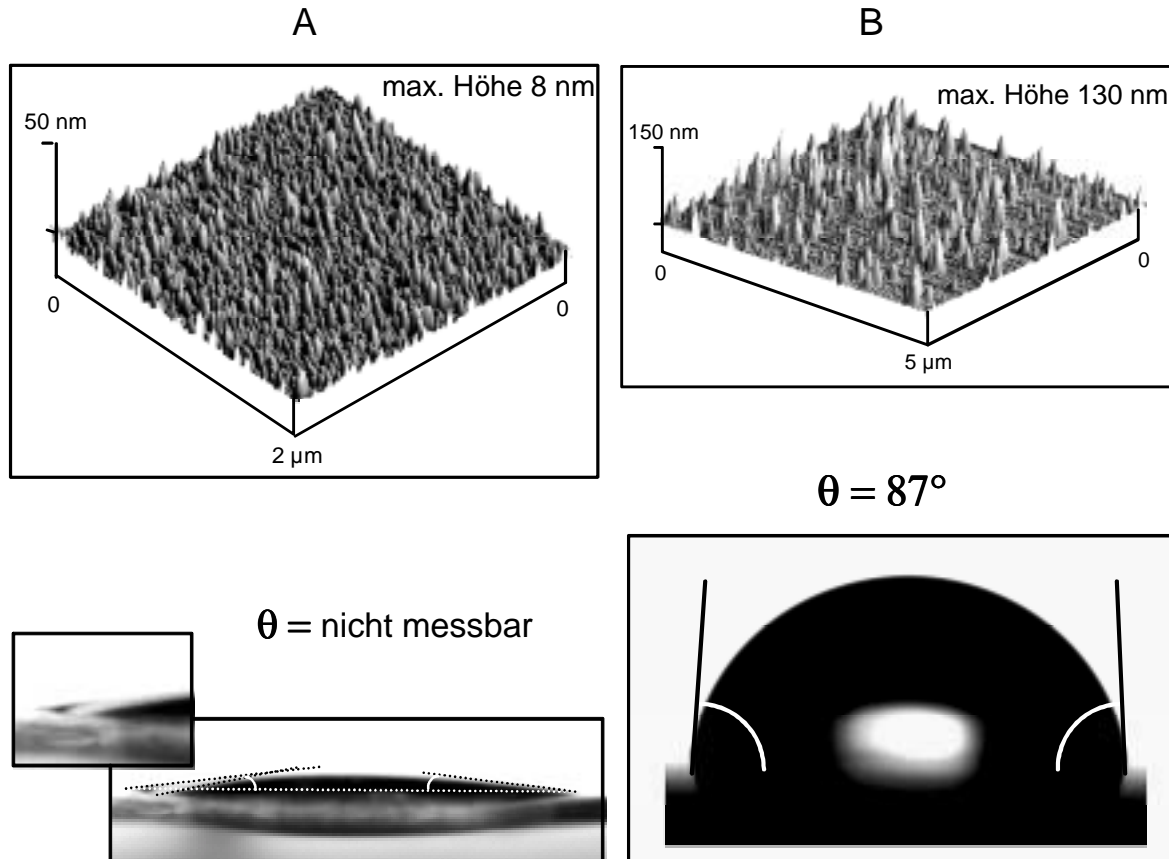
Mit Hilfe dieser Spraylösungen wurden die verschiedenen Substrate bei konstanter Spraydauer (Elektrospray) mit Nanopartikeln belegt. Die folgenden Oberflächen wurden jeweils 10 Minuten lang mit Spraylösungen besprüht, die im Falle von (A) ca. 18 nm große und im Falle von (B) ca. 13 nm große Goldkolloide enthalten.



**Abbildung 7-3: Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die Benetzungseigenschaften**

In Abbildung 7-3 sind die Einflüsse durch eine Strukturierung mit Metall-Nanopartikeln exemplarisch dargestellt. Hierbei ändern sich die Benetzungseigenschaften von mit Titan beschichteten Substratoberflächen mit der Art und der Dichte der Belegung. Einen entscheidenden Einfluss auf das Benetzungsverhalten haben die Größe und die Anordnung der Partikel auf der Oberfläche. Bei einer durchschnittlichen Partikelhöhe von 18 nm (Goldkolloide) und einer Belegungsdichte von ca. 2 Partikeln pro  $\mu\text{m}^2$  ergibt sich mit ca.  $82^\circ$  ein wesentlich größerer Kontaktwinkel, als bei einer durchschnittlichen Partikelhöhe von ca. 10 nm (Goldkolloide) und einer Belegungsdichte von 7 Partikel pro  $\mu\text{m}^2$ . In diesem Fall wurde ein Kontaktwinkel von  $34^\circ$  gemessen. Aus diesen Bestimmungen wird ersichtlich, dass sowohl die Höhe als auch die räumliche Anordnung der Teilchen auf der Oberfläche diesen beobachtbaren Einfluss hervorrufen. Die Substratoberfläche besitzt ohne eine Belegung mit Metall-Nanopartikeln einen Kontaktwinkel von ca.  $53^\circ$ . Aufgrund der geringen Belegungsdichte muss die Veränderung hinsichtlich der Oberflächenbenetzung durch Wasser entscheidend von der Struktur und nicht von der hochenergetischen Metallpartikeloberfläche beeinflusst werden. In Abbildung 7-4 sind mit Palladiumkolloiden dicht belegte Titanoberflächen dargestellt, deren Benetzungsverhalten eingehender

untersucht und miteinander verglichen wird. Verändern sich Partikelhöhe und Belegungs-  
dichten mit Palladiumkolloiden, so verändert sich auch das Benetzungsverhalten der Ober-  
fläche.



**Abbildung 7-4: Einfluss der Strukturhöhe auf den Kontaktwinkel**

Die Struktur der Oberfläche (A) besitzt eine mittlere Höhe von 6-8 nm und zeigt dabei ein stark hydrophiles Benetzungsverhalten. Dieses Phänomen wird durch den auf der Oberfläche spreitenden Wassertropfen sichtbar. Eine exakte, scharf begrenzte Tropfenkontur wird dabei nicht mehr ausgebildet, was somit eine Bestimmung des Kontaktwinkels ohne größeren Fehler verhindert. Dies wird an der linken Seite des Tropfens durch Ausbildung eines zweiten Dreiphasenpunktes sichtbar. Ein Grund für dieses Verhalten liegt einerseits an der hohen Oberflächenenergie der Pd-Metallpartikel bzw. der Ti-Metalloberfläche, die ein stark hydrophiles Benetzungsverhalten zeigt, und andererseits an der heterogenen Oberflächenstruktur, welche durch die stochastische Partikelbelegung hervorgerufen wird. Die Strukturhöhe wurde mit 20 nm großen Palladiumkolloiden eingestellt, die während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung in fast ausschließlich 7-10 nm große Partikel zerfallen.

Eine Vergrößerung der Struktur, wie in der Oberfläche (B) realisiert, verändert das Benetzungsverhalten dieser Oberfläche grundlegend. Die Substratoberfläche ist mit einer möglichst dichten Pd-Kolloidschicht belegt worden und zeigt deshalb eine sehr unregelmäßige Struktur. Teilweise liegen die Partikel übereinander oder bilden aufgrund der dichten Belegung durch Anhäufungen mehrerer Partikel kleinere Aggregate, deren Höhe mit ca. 130 nm bestimmt worden ist. Die durchschnittliche Partikelhöhe liegt in einem Größenbereich von 20-50 nm. Aufgrund dieser Topographie zeigt die Oberfläche bereits ein relativ stark hydrophobes Benetzungsverhalten, was sich in einem Kontaktwinkel von ca.  $87^\circ$  äußert. Dieses Verhalten korreliert mit dem in der Literatur bekannten Prinzip der selbstreinigenden Oberflächen (Lotus-Effekt), die jedoch eine strukturelle Rauigkeit von mehreren hundert Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern Höhe aufweisen. Außerdem müssen diese Mikrostrukturen eine ausreichende chemische Hydrophobie besitzen. Diese Voraussetzungen rufen ein absolut hydrophobes Benetzungsverhalten mit Kontaktwinkeln von  $> 170^\circ$  hervor.<sup>[6, 7]</sup>

Aufgrund der zuvor beschriebenen Ergebnisse wurden die Substratmaterialien Glas, Silizium und Titan mit verschiedenen großen Metall-Nanopartikeln, Au<sub>55</sub>-Cluster (1,4 nm), Goldkolloiden (13 nm) und Palladiumkolloiden (20 nm) mittels Elektrospray strukturiert und hinsichtlich der Änderung der Benetzungseigenschaft systematisch untersucht.

### 7.1.2 Änderung der Benetzungseigenschaft von Glas

Standardisierte Substrat-Reinigungs- und Meßmethoden stellen eine wichtige Voraussetzung für eine objektive Bewertung und reproduzierbare Ermittlung der Veränderung des Benetzungsverhaltens verschiedener Substratoberflächen dar. So unterscheiden sich die mit Wasser ermittelten Kontaktwinkel für Glasoberflächen, die mit unterschiedlichen Reinigungssubstanzen vorbehandelt wurden, signifikant.

**Tabelle 7-2: Kontaktwinkel in Abhängigkeit der chemischen Glas-Vorbehandlung**

Substrat + Reinigungssubstanz	Kontaktwinkel [°]
Glas + Ethanol	$52,4 \pm 2,6$
Glas + Aceton	$63,1 \pm 3,6$
Glas + Dichlormethan	$66,2 \pm 1,0$



Wie der Tabelle 7-2 zu entnehmen ist, zeigt die unterschiedliche Vorbehandlung der Glasoberfläche eine Kontaktwinkeldifferenz von ca. 14°. Infolgedessen ist für die Bestimmung der veränderten Benetzungseigenschaft durch Strukturierung der Oberfläche ein definierter Reinigungsschritt unerlässlich.

Die in dieser Arbeit verwendeten Glasoberflächen wurden vor der Partikelbelegung mit Ethanol und Wasser gereinigt und im Anschluss an die Partikelbelegung einer einminütigen Plasma-Pyrolyse unterzogen.

**Tabelle 7-3: Bestimmung des Kontaktwinkels von nanostrukturierten Glasoberflächen in Abhängigkeit von Partikelgröße und Belegungsdauer**

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	52,4 ± 2,6
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	1	27,1 ± 4,8
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	5	42,4 ± 5,2
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	10	45,1 ± 6,5
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	30	37,5 ± 3,8

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	52,4 ± 2,6
Au-Kolloid 13 nm	1	20,8 ± 4,1
Au-Kolloid 13 nm	5	12,2 ± 0,7
Au-Kolloid 13 nm	10	18,1 ± 3,1
Au-Kolloid 13 nm	30	20,0 ± 2,8

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	52,4 ± 2,6
Pd-Kolloid 20 nm	1	26,5 ± 2,0
Pd-Kolloid 20 nm	5	19,8 ± 1,2
Pd-Kolloid 20 nm	10	28,6 ± 1,5
Pd-Kolloid 20 nm	30	20,9 ± 2,3

Wie der Tabelle 7-3 zu entnehmen ist, verändert sich das Benetzungsverhalten der Glasoberfläche durch die Partikelbelegung signifikant. Dabei wird deutlich, dass vor allem die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Größe der Partikel, nicht jedoch so sehr von der Belegungsdichte, von entscheidender Bedeutung ist. Die Belegungsdauer und die damit aufgebrauchte Partikelmenge übt keinen signifikanten Einfluss auf die Kontaktwinkeländerung aus. Dies korreliert mit dem in Abbildung 7-3 (A) dargestellten Ergebnis. Die mit Palladiumkolloiden strukturierte Oberfläche zeigt ein nahezu identisches Benetzungsverhalten wie die mit Goldkolloiden belegte Oberfläche. Die Ursache hierfür liegt in der Verkleinerung der Palladium-Partikel während der Zerstäubung, wie sie in Kapitel 5.2.3, Abbildung 5-8 dokumentiert ist.

### 7.1.3 Änderung der Benetzungseigenschaft von Si-Wafern

Die Vorbereitung der Si-Wafer zur Strukturierung bedarf ebenfalls einer standardisierten Reinigungsmethode, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Die Si-Wafer werden standardmäßig mit einer Reinigungslösung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Verhältnis 4:1 vorbehandelt und anschließend mit Ethanol gewaschen, um sämtliche Fettrückstände und Schmutzpartikel zu entfernen. So verändert sich beispielsweise durch eine Wasserstoffterminierung der Si-Waferoberfläche mit einer Lösung aus HF,  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol (im Verhältnis 1:1:10) und  $\text{HNO}_3$  das Benetzungsverhalten deutlich.

**Tabelle 7-4: Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der chemischen Si-Wafer-Vorbehandlung**

Substrat + Reinigungssubstanz	Kontaktwinkel [°]
Si + ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ )	$52,9 \pm 1,8$
Si + ( $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ethanol}$ ) + $\text{HNO}_3$	$84,3 \pm 6,4$

Aufgrund der stark hydrophoben Eigenschaft der wasserstoffterminierten Waferoberfläche eignet sich dieses Reinigungsverfahren nicht zur Vorbehandlung vor der Strukturierung mit polaren Partikellösungen, da hierbei einerseits das Spreiten der Mikro- oder Nanotropfen auf der Substratoberfläche verhindert wird und kreisrunde Trocknungsringe entstehen lässt. Andererseits bleibt der Zustand der Wasserstoffterminierung nur über einen

geringen Zeitraum, ca. 30 Minuten stabil, bevor wieder eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche entsteht und dadurch das Benetzungsverhalten verändert wird.

**Tabelle 7-5: Bestimmung des Kontaktwinkels von nanostrukturierten Si-Waferoberflächen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Belegungsdauer**

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	52,9 ± 1,8
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	1	29,0 ± 2,0
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	5	32,6 ± 2,3
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	10	32,4 ± 4,3
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	30	50,8 ± 6,0

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	52,9 ± 1,8
Au-Kolloid 13 nm	1	11,5 ± 2,2
Au-Kolloid 13 nm	5	17,2 ± 1,4
Au-Kolloid 13 nm	10	15,9 ± 1,6
Au-Kolloid 13 nm	30	29,0 ± 1,7

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	52,9 ± 1,8
Pd-Kolloid 20 nm	1	18,1 ± 1,1
Pd-Kolloid 20 nm	5	20,8 ± 0,8
Pd-Kolloid 20 nm	10	19,2 ± 1,5
Pd-Kolloid 20 nm	30	15,3 ± 3,9

Die in Tabelle 7-5 ermittelten Kontaktwinkel zeigen ebenfalls keine Abhängigkeit von der Belegungsdauer und der damit verbundenen aufgespritzten Partikelmenge. Dennoch wird auch bei dieser Bestimmung deutlich, dass die Größe der Partikel einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Oberflächen besitzt. Die 1,4 nm kleinen Au<sub>55</sub>-Cluster zeigen einen geringeren Einfluss als die Gold- (13 nm) und Palladiumkolloide (20 nm).

### 7.1.4 Änderung der Benetzungseigenschaft von Titan

Die durch einen PAPVD-Prozess hergestellten Titanoberflächen sind ohne einen weiteren Reinigungsschritt für die Strukturierung mit Metall-Nanopartikel eingesetzt worden. Aufgrund der sich oberflächlich ausbildenden dünnen und homogenen Titanoxidschicht wird die zeitliche Abhängigkeit der Benetzungseigenschaft vom Alter der Oxidschicht untersucht. Dabei haben Kontaktwinkelmessungen gezeigt, dass diese Oberflächen sowohl nach 3 Wochen als auch nach 6 Monaten keine Änderung hinsichtlich des Benetzungsverhaltens zeigten, obwohl sie nicht unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert wurden.

**Tabelle 7-6: Bestimmung des Kontaktwinkels von nanostrukturierten Titanoberflächen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Belegungsdauer**

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	69,4 ± 0,9
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	1	50,0 ± 3,3
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	5	48,1 ± 4,0
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	10	53,2 ± 3,1
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	30	63,6 ± 2,9

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	69,4 ± 0,9
Au-Kolloid 13 nm	1	43,8 ± 6,9
Au-Kolloid 13 nm	5	47,5 ± 1,7
Au-Kolloid 13 nm	10	46,7 ± 1,6
Au-Kolloid 13 nm	30	44,2 ± 1,6

Partikel	Belegungsdauer [min]	Kontaktwinkel [°]
ohne Partikel	0	69,4 ± 0,9
Pd-Kolloid 20 nm	1	50,9 ± 1,1
Pd-Kolloid 20 nm	5	53,0 ± 0,8
Pd-Kolloid 20 nm	10	58,6 ± 0,7
Pd-Kolloid 20 nm	30	55,9 ± 0,9

Wie der Tabelle 7-6 zu entnehmen ist, wird das Benetzungsverhalten der Titanoberfläche, wie auch das der zuvor in den Tabellen 7-3 und 7-5 dargestellten Substrate, durch die Nanostrukturierung verändert. Dabei tritt eine deutliche Verbesserung der Oberflächenbenetzung in der Reihe

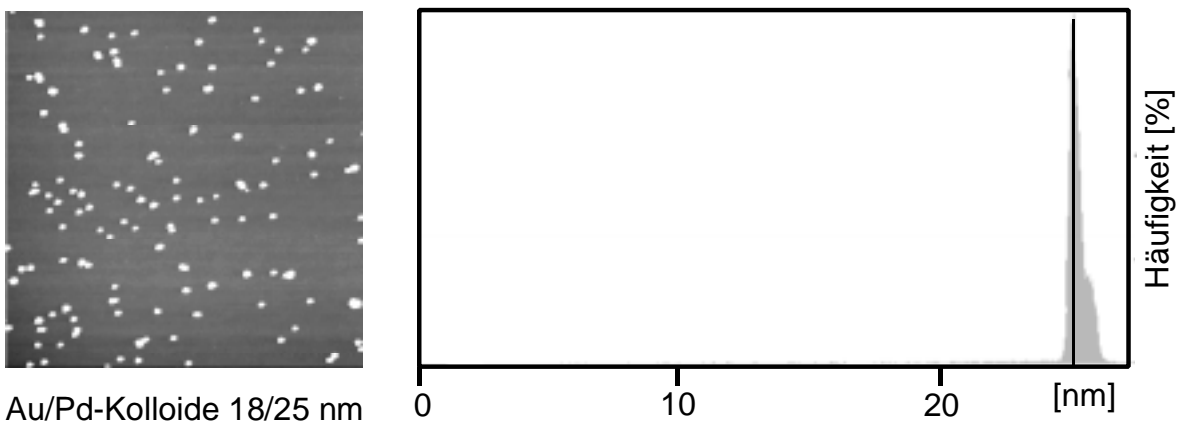
Au<sub>55</sub>-Cluster 1,4 nm < Pd-Kolloide 20 nm (8 nm) < Au-Kolloide 13 nm

ein. Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass die Palladiumkolloide während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung, wie bereits in Kapitel 5.2.3 beschrieben, in kleinere Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 8 nm zerfallen. Damit kann auch der geringere Einfluss der Palladiumkolloide gegenüber den Goldkolloiden auf das Benetzungsverhalten der Oberflächen erklärt werden.

Aus den systematischen Untersuchungen der verschiedenen Substrate folgt, dass der Einfluss auf die Benetzung nanostrukturierter Oberflächen maßgeblich durch die Größe der verwendeten Partikel gesteuert wird. Kleine Partikel, wie z. B. Au<sub>55</sub>-Cluster (1,4 nm), zeigen dabei eine geringere Tendenz die Benetzung zu verbessern als größere Partikel, wie beispielsweise Goldkolloide (13 nm). Nimmt die Strukturhöhe durch Verwendung größerer Partikel oder durch Aggregation oder Überlagerung von Partikeln zu, siehe Abbildung 7-4 (B), dann wird der Partikeleinfluss durch die höhere Struktur überkompensiert. Daraus geht ein vermindertes Benetzungsverhalten hervor, was eine Hydrophobierung der Oberfläche zur Folge hat.

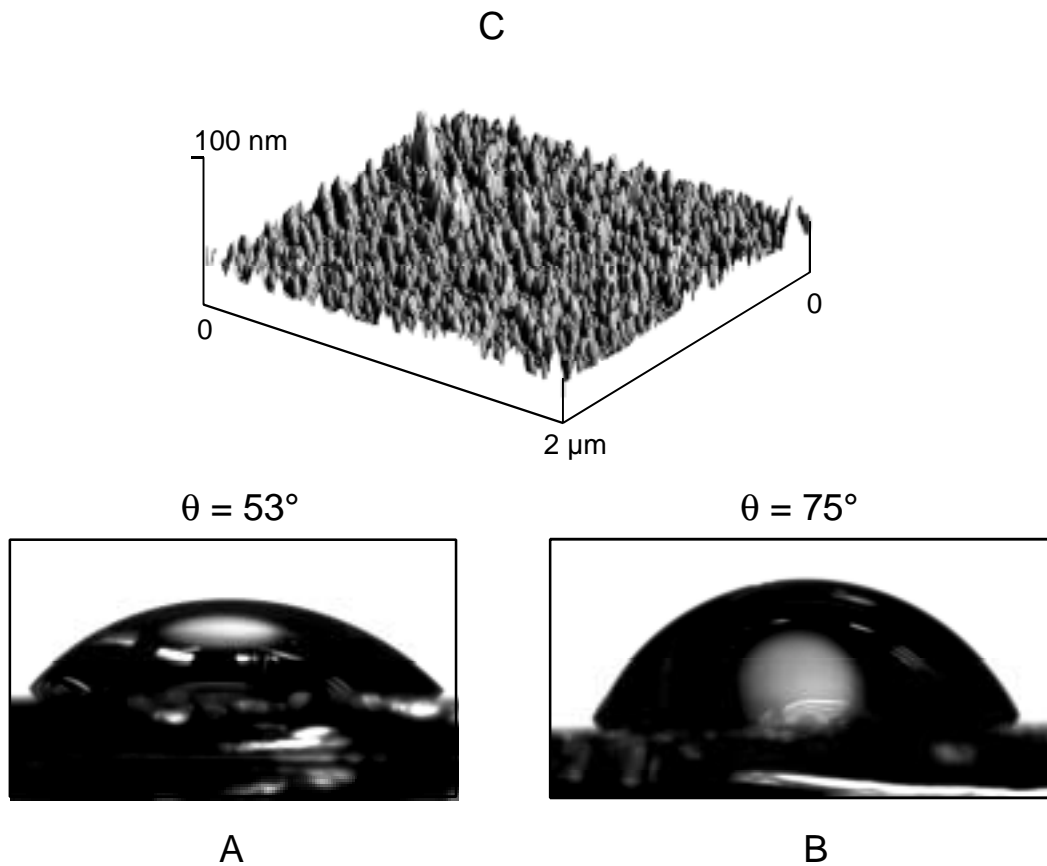
Werden die Partikel mit der pneumatischen Zerstäubungsmethode auf die Oberflächen aufgesprüht, so bleiben einerseits die Palladiumkolloide in ihrer Größe erhalten und andererseits sind deutlich höhere Strukturen aufgrund von Überlagerung mehrerer Partikel übereinander zu erzielen. Der Grund hierfür liegt im Vergleich zum Elektrospray in der fehlenden repulsiven Wechselwirkung der Partikel untereinander, die für eine Oberflächenstrukturierung mit voneinander separierten Partikeln verantwortlich ist. Mit dieser Zerstäubungsmethode wird eine ca. 10fach höhere Menge an Partikellösung versprüht, wodurch eine gezielte, stochastisch kontrollierte Oberflächenbelegung nicht realisiert werden kann. Außerdem wird die Oberfläche durch das größere Volumen an Spraylösung deutlich stärker mit NaCl und *tri*-Natriumcitrat verunreinigt, was sich negativ auf die Belegungsdichte mit Nanopartikeln auswirkt.

Trotz allem ist diese Methode zur Nanostrukturierung einsetzbar, falls der Sprayprozess nicht in einem Arbeitsschritt, sondern alternierend durchgeführt wird. Dabei müssen die aus der Spraylösung stammenden Kochsalzrückstände zwischenzeitlich entfernt werden, damit die Nanopartikel auf der Oberfläche und nicht auf der leicht entfernbaren Salzschrift haften. Somit ist mit dieser Methode die Herstellung möglichst dicht belegter Substratoberflächen möglich.



**Abbildung 7-5: Pneumatisch durchgeführte Oberflächenbelegung mit bimetallicen Gold-/Palladiumkolloiden (18/25 nm)**

In Abbildung 7-5 ist eine Siliziumoberfläche dargestellt, die mit bimetallicen Gold-/Palladiumkolloiden (18/25 nm) in einem alternierend durchgeführten Zerstäubungsprozess mit der pneumatischen Spraydüse belegt wurde. Dabei wird deutlich, dass die Partikel auch während der Zerstäubung ihre Größe und Form beibehalten. Somit kann der Einfluss von 25 nm großen Partikeln auf das Benetzungsverhalten untersucht werden.



**Abbildung 7-6: Veränderung der Benetzungseigenschaft eines mit 25 nm großen Au/Pd-Kolloiden belegten Si-Wafers, A = ohne Partikel, B, C = mit Partikeln**

Obwohl die Belegungsichte der in Abbildung 7-6 dreidimensional dargestellten Oberfläche (C) mit Partikeln ähnlich hoch ist wie die Belegungsichte der Oberfläche in Abbildung 7-4 (A), zeigt diese jedoch ein deutlich hydrophoberes Benetzungsverhalten. Mit diesem Ergebnis wird eindeutig belegt, dass die Strukturhöhe bei nahezu gleicher Belegungsichte die Grenzflächenänderung hervorruft. Der Grenzbereich, bei dem der durch die Partikel hervorgerufene hydrophile Einfluss durch den Einfluss der Strukturhöhe kompensiert wird, liegt im Bereich von ca.  $\geq 18$  nm. Dies wird aus den zuvor durchgeführten Untersuchungen offenkundig.

## 7.2 Bestimmung der Grenzflächenenergie

An einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen üben die Oberflächenmoleküle beider Phasen beträchtliche Kräfte aufeinander aus, deren Richtung und Stärke von der Art und Anordnung der Moleküle in beiden Grenzbereichen beeinflusst werden. Diese Wechselwirkungen werden durch die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung beschrieben. Die Grenzflächenspannung wird an einer Grenzfläche zwischen zwei kondensierten Phasen auch als spezifische Oberflächenenergie bzw. freie Grenzflächenenergie bezeichnet. Die Oberflächen von Festkörpern können im Vergleich zu Flüssigkeiten nicht reversibel vergrößert oder verkleinert werden. Zur Bildung neuer Oberflächen muss daher Arbeit gegen die Bindungen, die den Festkörper zusammenhalten, aufgebracht werden. Infolgedessen wird die eigentliche Grenzflächenspannung bei Festkörpern als Oberflächenenergie bzw. Grenzflächenenergie bezeichnet, die ein Maß für den Energiegehalt einer Oberfläche darstellt. Sie kann entweder als Energie pro Fläche [ $\text{J}/\text{m}^2$ ] oder Kraft pro Länge [ $\text{N}/\text{m}$ ] gedeutet werden.<sup>[14, 110, 111]</sup>

Eine direkte Meßmethode zur Bestimmung der Grenzflächenenergie von Festkörpern existiert nicht, da die Grenzflächenenergie eine thermodynamische Größe darstellt. Die Methode der Kontaktwinkelmessung ist jedoch für eine indirekte Bestimmung der Grenzflächenenergie von Oberflächen geeignet, da die Benetzungseigenschaft durch die Grenzflächenenergie maßgeblich beeinflusst wird.

Es existiert eine Anzahl von Auswertemethoden, mit denen die Grenzflächenenergie für verschiedene Oberflächen und Materialien ermittelt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird das Verfahren von Owens-Wendt-Rabel-Kaelble angewandt, da es beispielsweise für Polymere, Metalle, Beschichtungen und Lacke universell einsetzbar ist, und zudem einfach und schnell reproduzierbare Ergebnisse liefert. Bei diesem Verfahren wird die Grenzflächenenergie als Summe zweier grundsätzlich unterschiedlicher Wechselwirkungen, der polaren und der dispersen Wechselwirkung beschrieben.<sup>[14]</sup>

$$\sigma_l = \sigma_l^d + \sigma_l^p \quad (\text{Flüssigkeit}) \quad (30)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad (\text{Festkörper}) \quad (31)$$

$\sigma_l^d$  und  $\sigma_l^p$  = disperser und polarer Anteil der Grenzflächenenergie der Flüssigkeit

$\sigma_s^d$  und  $\sigma_s^p$  = disperser und polarer Anteil der Grenzflächenenergie des Festkörpers



Die disperse Wechselwirkung wird innerhalb der Moleküle durch eine zeitlich induzierte asymmetrische Ladungsverteilung verursacht. Unter dem Begriff polare Wechselwirkung werden die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen und zwischen permanenten und induzierten Dipolen bezeichnet, die z. B. aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten der Atome hervorgerufen werden. Im Falle eines Kontaktes zwischen der flüssigen und festen Phase finden die Wechselwirkungen ausschließlich zwischen den beiden polaren- oder den beiden dispersen Anteilen der Grenzflächenspannungen statt. Ist eine Phase unpolar, so kann nur der disperse Anteil einen Beitrag zur Benetzung leisten.<sup>[112]</sup> Die Grenzflächenenergie nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble kann mit folgender Gleichung ermittelt werden:<sup>[14]</sup>

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\left(\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p}\right). \quad (32)$$

Diese Gleichung kann unter Berücksichtigung der Young-Gleichung in eine Geradengleichung überführt werden, aus der die Grenzflächenenergie aus der Steigung der Geraden und dem Achsenabschnitt ermittelt werden kann. Hierbei gibt die Steigung den polaren Anteil, und der Achsenabschnitt den dispersen Anteil der Grenzflächenenergie wieder. Die Gerade wird dabei aus der Kontaktwinkelmessung zweier Flüssigkeiten ermittelt.

Durch Steigerung des polaren Anteils der Grenzflächenenergie nimmt der hydrophile Charakter des Materials zu, was eine verbesserte Benetzbarkeit der Oberfläche zur Folge hat. Außerdem begünstigen Oberflächen mit hohen polaren Energien die Haftung, beispielsweise von aufgedampften Metallschichten mit dem Untergrund. Dies resultiert aus den Bindungsenergien bei polaren Wechselwirkungen zwischen Dipolen, da sie im Vergleich zu den dispersen Wechselwirkungen deutlich größer sind.

Zur Bestimmung der Grenzflächenenergien für die mit unterschiedlichen Nanopartikeln strukturierten Substrate wurden die Kontaktwinkelmessungen mit den Flüssigkeiten Wasser und Diethylenglycol durchgeführt und mit Hilfe der Auswertemethode nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble berechnet. Die Vorbehandlung der Substrate muss ebenfalls unter definiert standardisierten Bedingungen durchgeführt werden, da die Ermittlung der Grenzflächenenergie durch Kontaktwinkelmessungen stattfindet, die wiederum direkt abhängig von der Art der Substratreinigung ist. Hierfür wurde exemplarisch die Reinigung der Glas-substrate untersucht.

**Tabelle 7-7: Bestimmung der Grenzflächenenergie von Glas in Abhängigkeit von der Reinigung mit unterschiedlichen Lösungsmitteln**

Material gereinigt mit	Grenzflächenenergie [mN/m]	disperser Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
Glas/Ethanol	47,5	17,6	29,9
Glas/Aceton	41,6	22,5	19,1
Glas/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36,4	14,7	21,7

Wie der Tabelle 7-7 zu entnehmen ist, unterscheidet sich die Grenzflächenenergie bei Glas/Ethanol und Glas/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> um ca. 10 mN/m ( $\approx 21\%$ ), wobei hauptsächlich der polare Anteil im Vergleich zum dispersen Anteil deutlich abnimmt. Bei der Reinigung mit Aceton steigt beispielsweise der disperse Anteil signifikant an, wo hingegen der polare Anteil stark abnimmt.

Aufgrund der starken Beeinflussung der Grenzflächenenergie durch die verschiedenen Lösungsmittel wurden die für weitere Untersuchungen verwendeten Glassubstrate mit Ethanol gereinigt, um sie so mit den in Kapitel 7.1 bestimmten Kontaktwinkeln vergleichen zu können.

Wie bereits in Kapitel 7.1 dargestellt wurde, übt die Belegungsdauer mit Partikeln keinen signifikanten Einfluss auf die Änderung der Kontaktwinkel aus, durch den die Grenzflächenenergien berechnet werden. Deshalb werden in der folgenden Tabelle lediglich die unterschiedlichen Substrate aufgeführt, die mit verschiedenen Nanopartikeln strukturiert wurden.

**Tabelle 7-8: Bestimmung der Grenzflächenenergie von Si-Wafern in Abhängigkeit von der Partikelart und Partikelgröße**

Material	Grenzflächenenergie [mN/m]	disperser Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
ohne Partikel	48,4	21,8	26,6
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	62,1 ± 1,2	16,7 ± 0,5	45,4 ± 1,6
Au-Kolloid 13 nm	70,0 ± 0,9	12,9 ± 0,5	57,1 ± 0,6
Pd-Kolloid 20 nm	69,0 ± 1,0	14,3 ± 0,3	55,6 ± 2,4

Wie der Tabelle 7-8 zu entnehmen ist, wird die Grenzflächenenergie der Siliziumoberfläche durch die Nanostrukturierung verändert. Dabei steigt der polare Anteil deutlich an, wo hingegen der disperse Anteil im Vergleich zur unstrukturierten Oberfläche abnimmt. Infolgedessen deutet der Anstieg der Grenzflächenenergie von 1,4 nm großen Partikeln zu 13 nm großen Partikeln auf einen Einfluss der Strukturhöhe hin. Da die Palladiumkolloide, wie bereits in Kapitel 7.1 diskutiert, ihre Größe beim elektrohydrodynamischen Zerstäuben verändern, korreliert das Ergebnis der Grenzflächenenergie mit den in Kapitel 7.1 ermittelten Kontaktwinkeln.

**Tabelle 7-9: Bestimmung der Grenzflächenenergie von Titan in Abhängigkeit von der Partikelart und Partikelgröße**

Material	Grenzflächenenergie [mN/m]	disperser Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
ohne Partikel	37,5	22,5	15,0
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	49,6 ± 0,8	12,6 ± 3,5	37,0 ± 2,8
Au-Kolloid 13 nm	52,5 ± 1,3	11,9 ± 2,7	40,6 ± 3,2
Pd-Kolloid 20 nm	46,4 ± 1,8	18,8 ± 2,9	27,6 ± 4,5

Auch in Tabelle 7-9 ist ein deutlicher Anstieg der Grenzflächenenergie der Titanoberfläche durch Strukturierung mit Metall-Nanopartikeln zu erkennen, jedoch geringer als bei der Siliziumoberfläche. Dies liegt darin begründet, dass die mit Titan beschichteten Si-Wafer generell eine relativ energiereiche Oberfläche besitzen. Dafür ist eine signifikante Veränderung des polaren und dispersen Anteils im Vergleich zur Oberfläche ohne Partikel zu erkennen. Dabei nimmt der disperse Anteil ab, wo hingegen der polare Anteil merklich zunimmt.

**Tabelle 7-10: Bestimmung der Grenzflächenenergie von Glas in Abhängigkeit von der Partikelart und Partikelgröße**

Material	Grenzflächenenergie [mN/m]	disperser Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
ohne Partikel	47,5	17,6	29,9
Au <sub>55</sub> -Cluster 1,4 nm	58,5 ± 5,6	12,1 ± 3,7	46,4 ± 8,7
Au-Kolloid 13 nm	72,0 ± 1,6	7,2 ± 1,0	64,8 ± 2,1
Pd-Kolloid 20 nm	66,5 ± 2,4	13,4 ± 1,4	53,1 ± 3,4

Die Grenzflächenenergie steigt, wie in Tabelle 7-10 dargestellt wird, in Abhängigkeit von der Strukturhöhe erkennbar an und korreliert mit den Kontaktwinkeldaten aus Kapitel 7.1. Außerdem bestätigt diese Messung die Tendenz des Rückganges des dispersen Anteils und den Anstieg des polaren Anteils der Grenzflächenenergie durch die Strukturierung mit Metall-Nanopartikeln. Ausschlaggebend für die Veränderung ist die Größe der Partikel und nicht das verwendete Metall.

### **7.3 Einfluss der Plasma-Pyrolyse auf das Benetzungsverhalten**

Neben der chemischen Vorbehandlung bewirkt auch eine Plasmabehandlung zur Reinigung von Substraten eine Änderung ihrer Benetzungseigenschaft. So werden beispielsweise Sauerstoff-Plasmen zur Entfernung organischer Verunreinigungen von Oberflächen oder zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt. Die Plasmabehandlung verursacht durch Implantation von Ionen, Radikalen und Elektronen in die zu behandelnde Oberfläche eine Erhöhung der Grenzflächenenergie, die beispielsweise bei niederenergetischen Kunststoffoberflächen zur einer besseren Benetzung führt, was beim Lackieren von Kunststoffformteilen von Vorteil ist. Die Wirkung bleibt jedoch auf die obersten Atomlagen des Werkstückes beschränkt.<sup>[35, 40, 53, 55-57]</sup>

Ferner wird eine Modifikation der Oberfläche im Plasma durch Beseitigung der Leerstellen, Fehlstellen oder Brüche in der festen Matrix hervorgerufen. Daraus resultieren ebenfalls deutlich verbesserte Adhäsions- und Benetzungseigenschaften.<sup>[113]</sup>

Aus den zuvor genannten Gründen ist eine Kontaktwinkelbestimmung von Substraten unmittelbar im Anschluss an die Plasma-Pyrolyse zu vermeiden, weil nicht der Einfluss der Plasma-Pyrolyse auf die Substratoberfläche, sondern der Einfluss der ligandfreien Metall-Nanopartikel auf die Substratoberfläche untersucht werden soll. Deshalb wurden alle Proben nach einer definierten Zeit gemessen, um die ermittelten Wert miteinander vergleichen zu können. Am Beispiel des Si-Wafers wird die Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom Plasmaeinfluss dargestellt.

**Tabelle 7-11: Zeitliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Plasmabehandlung**

Messbedingungen	Kontaktwinkel [°] Si-Wafer
ohne Plasma	51,2
direkt nach Plasma	12,7
nach 1 Woche	36,8
nach 2 Wochen	51,0
nach mehreren Wochen	52,3

Aufgrund der in Tabelle 7-11 dargestellten Ergebnisse werden die Kontaktwinkel aller zu untersuchenden Substrate erst ca. 2 Wochen nach der Plasmabehandlung ermittelt. Zu diesem Zeitpunkt ist davon auszugehen, dass sich die Oberfläche aufgrund von Ionen- und Elektronenimplantationen während der Plasma-Pyrolyse wieder im energetischen Ausgangszustand befindet.

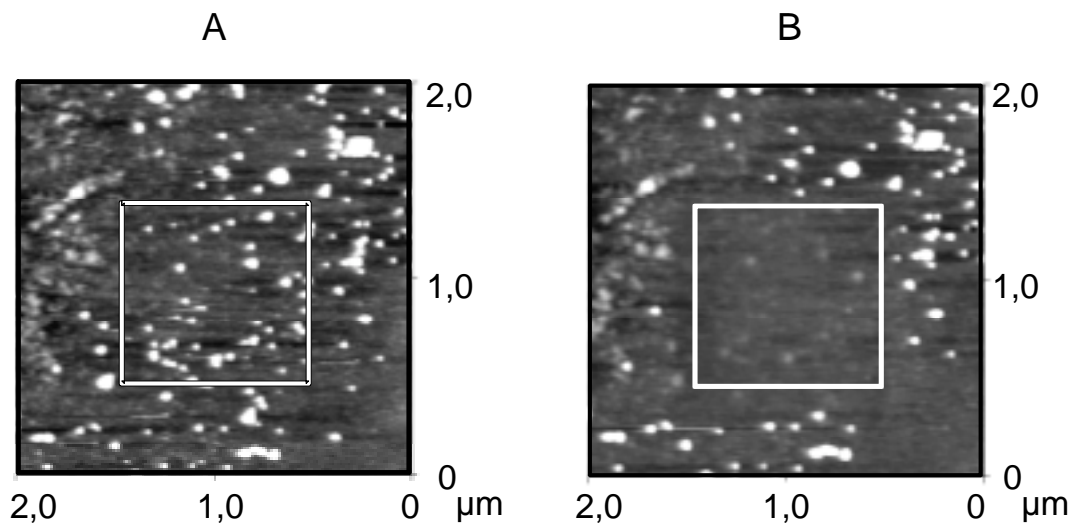
## 8. Haft-eigenschaft der Nanopartikel auf Oberflächen

Die Haft-eigenschaft von Nanopartikeln auf Oberflächen ist eine wesentliche Eigenschaft in Bezug auf mögliche Anwendungen nanostrukturierter Materialien. Hierzu muss der Begriff Haftung allerdings genau definiert werden. Im allgemeinen wird zwischen der Verbundfestigkeit, der Haftfestigkeit und der Adhäsion unterschieden, wobei der Kontakt zweier fester oder einer flüssigen und einer festen Phase als Adhäsion bezeichnet wird. Hierbei wir-

ken attraktive molekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verschiedener Stoffe. So können durch Anwesenheit funktioneller Gruppen, wie beispielsweise Oxid- und Hydroxidgruppen auf der Metalloberfläche, die adhäsiven Wechselwirkungen verstärkt werden. Dabei sind Wechselwirkungen durch Dipol-Dipol, Dipol-induzierter Dipol und Wasserstoffbrücken denkbar.<sup>[114]</sup>

### 8.1 Verschieben von Partikeln auf der Oberfläche

Zwischen den Nanopartikeln, die eine aus Citrat bestehende Ligandhülle besitzen, und der Oberfläche können attraktive Wechselwirkungen entstehen. Diese können beispielsweise durch Wasserstoffbrücken zwischen den oberflächlich gebundenen OH-Gruppen und den Carboxylgruppen des Liganden verursacht werden. Zur Untersuchung der Adhäsionskraft wurden Verschiebungsversuche von Metall-Nanopartikeln mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops durchgeführt, indem mit der Spitze des AFM-Cantillevers eine laterale Kraft in Scanrichtung auf die Partikel ausgeübt wird.



**Abbildung 8-1: Nanostrukturierte Titanoberfläche, A = vor dem Verschiebungsexperiment, B = nach dem Verschiebungsexperiment**

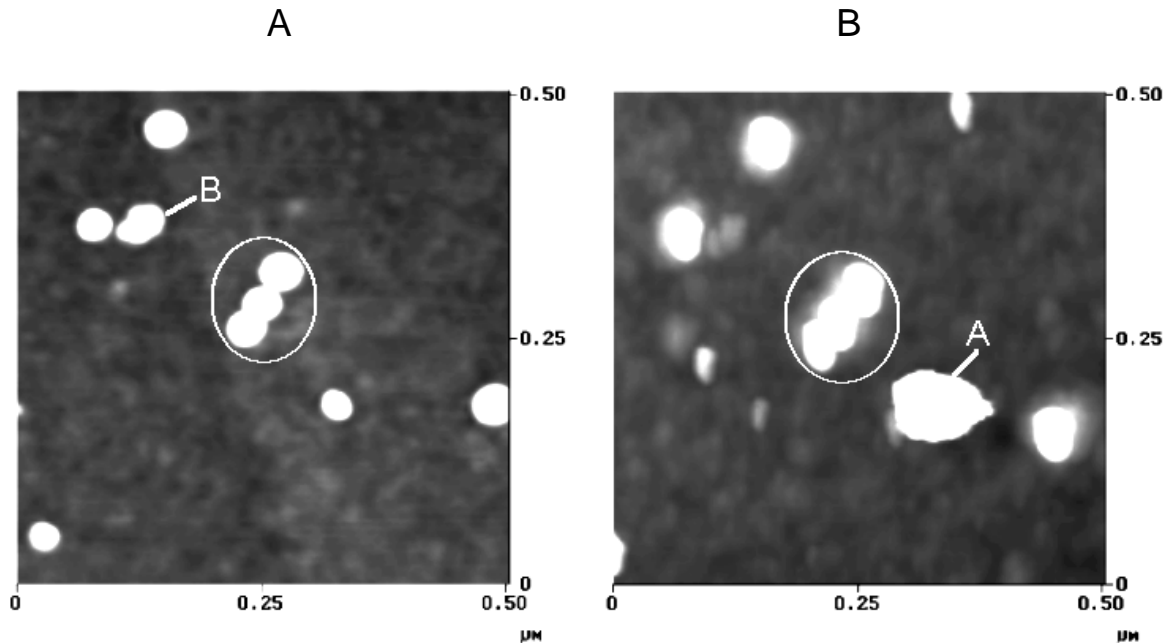
Dabei werden die Partikel, wie in Abbildung 8-1 dargestellt, auf der Oberfläche verschoben. Ein Unterschied in der für ein Verschieben der Partikel anzulegenden Kraft beim Vergleich von Partikeln mit und ohne Ligandhülle kann somit bestimmt werden. Für die Nanopartikel mit Ligandhülle muss beispielsweise eine Kraft von ca. 1-1,5 µN und für jene

ohne Ligandhülle eine Kraft  $> 4 \mu\text{N}$  zum Verschieben aufgewendet werden. Dies macht deutlich, dass Partikel ohne Ligandhülle mehr als dreimal so gut auf dieser Oberfläche haften als Partikel, die eine organische Ligandhülle tragen. Aber auch bei den Partikeln mit einer intakten Ligandhülle musste in diesem Fall eine Kraft von  $1-1,5 \mu\text{N}$  aufgebracht werden, um die Haftung der Partikel zu überwinden. Dieses Ergebnis stellt eine wichtige Erkenntnis für die Reinigung der mittels Elektrospray-Verfahren und pneumatischer Zerstäubungsmethode strukturierten Oberflächen dar. Die Partikel haften dabei so gut auf der Oberfläche, dass die aus der Spraylösung stammenden Verunreinigungen, z. B. NaCl oder überschüssiges *tri*-Natriumcitrat, durch Wasser entfernt werden, ohne die Positionen der Partikel auf der Oberfläche zu verändern.

Die Wahl des Substratmaterials, ob Si-Wafer, GaAs-Wafer, Glas oder mit Titan beschichteter Si-Wafer, hat auf die Haftigkeit der Partikel keinen erkennbaren Einfluss. Sowohl auf Glas, Si-Wafern oder Metalloberflächen bleiben die Nanostrukturen nach der Reinigung mit Wasser erhalten. Nanopartikel, die während der Deposition auf eine mit Citrat oder NaCl verunreinigte Stelle der Substratoberfläche fallen, haften demzufolge nicht auf der Oberfläche und werden mit dem Wasser vom Substrat gespült. Daher sind Belegungsversuche im Intervallbetrieb, bei der die Oberflächen nach einer kurzen Belegungsdauer gereinigt werden, bevor sie erneut mit Partikeln besprüht werden, sinnvoll und für eine dichte Belegung mit Metall-Nanopartikeln notwendig. Dieser Zyklus ist hauptsächlich bei der pneumatisch betriebenen Strukturierungsmethode erforderlich, da aufgrund des höheren Sprayvolumens eine deutlich höhere Salzmenge die Oberfläche verunreinigt.

### **8.2 Einfluss der Temperatur auf die Adhäsion von Partikeln**

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf das Adhäsionsvermögen von Nanopartikeln auf Substratoberflächen wurden Temperversuche von nanostrukturierten GaAs-Wafern durchgeführt, die für je fünf Minuten sowohl auf  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch auf  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert wurden.



**Abbildung 8-2: AFM-Aufnahme einer mit Au-Kolloiden strukturierten GaAs-Oberfläche,**  
**A = nach einer 5-minütigen Temperaturbehandlung von 150 °C,**  
**B = nach einer 5-minütigen Temperaturbehandlung von 500 °C**

Die Temperaturbeanspruchung zeigt keinen nennenswerten Einfluss auf Form und Lage der Partikel auf dem Substrat, wie in Abbildung 8-2 beispielhaft bei den eingekreisten Partikeln dargestellt ist. Somit kann hier von einer starken Haftung der Partikel auf der Oberfläche ausgegangen werden. Aufgrund der für monodisperse Nanopartikel untypischen asymmetrischen Form, die in Abbildung 8-2 (A) mit B gekennzeichnet ist, muss hierbei von einer Schmutzpartikel ausgegangen werden, die in Abbildung 8-2 (B) nicht mehr zu detektieren ist. Wäre das mit B gekennzeichnete Objekt eine Metall-Nanopartikel, so müsste die durch Verschmelzen resultierende Partikel deutlich an Größe zugenommen haben. Dieser Effekt ist in Abbildung 8-2 (B) nicht erkennbar. Bemerkenswert ist auch die Stabilität der ca. 0,5-0,8 nm dicken Ligandhülle aus Citrat, die ein Verschmelzen der Partikel bei 500 °C verhindert. Da diese Versuche nicht unter inerten Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, ist in der Abbildung 8-2 (B) ein größeres, partikelähnliches Agglomerat A sichtbar, dessen Größe und Form ebenfalls auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Diese Verunreinigung könnte an dem dort haftenden Partikel (siehe in Abbildung 8-2 (A)) von der eventuell verunreinigten AFM-Spitze zurückbleiben. Da diese Bestimmungen mit derselben AFM-Spitze durchgeführt wurden, zeigt sich im Bild (B) ein deutlich schlechteres Auflösungsvermögen, das auf Verunreinigungen oder Abnutzung an der Spitze zurückzuführen ist.



## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit dem Aufbau und der Optimierung einer Apparatur zur Herstellung monodisperser und ligandfreier Metall-Nanopartikel zur Strukturierung von unterschiedlichen Oberflächen und deren Änderungen hinsichtlich der Grenzflächeneigenschaften. Die im Rahmen der Diplomarbeit entwickelte Elektrospray-Plasma Anlage wurde weiterentwickelt und mit einer pneumatischen Zerstäubungsmethode zur Aerosolgenerierung, die eigens für diese Arbeit konzipiert wurde, kombiniert. Als monodisperse Nanopartikel wurden Metallcluster und Metallkolloide verwendet, wie beispielsweise  $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ , Platin-, Gold- und Palladiumkolloide, die auf chemischem Wege durch Reduktion der entsprechenden Metallsalz-Lösungen synthetisiert wurden und eine vor Koagulation schützende Ligandhülle besitzen. Die Entfernung der Ligandhülle an einzelnen, separiert voneinander auf einer Oberfläche deponierten Nanopartikeln wurde mit Hilfe einer plasmainduzierten Pyrolyse durchgeführt und mittels AFM charakterisiert.

Die Deposition der Metall-Nanopartikel auf verschiedene Substratoberflächen erfolgte sowohl mit dem Elektrospray-Verfahren, bei dem ein monodisperses Aerosol im unteren Submikrometerbereich durch Anlegen einer Hochspannung an eine Flüssigkeit erzeugt wurde, als auch mit einer pneumatischen Zerstäubungsmethode. Im Falle des Elektrospray-Verfahrens gelang eine stochastische Oberflächenstrukturierung mit einzelnen, voneinander separierten Partikeln, bei denen der Nachweis einer erfolgreichen Entfernung der aus organischem Material bestehenden Ligandhülle durch die Behandlung mit einem Argon/Sauerstoff-Plasma erzielt werden konnte. Zur Erzeugung von Oberflächenstrukturen mit ligandfreien Metall-Nanopartikeln waren sowohl bei der Anwendung des Elektrospray-Verfahrens, der pneumatischen Zerstäubung und der Plasma-Pyrolyse umfangreiche Optimierungsversuche notwendig, um das gewünschte Ziel zu realisieren. Entscheidend hierbei war die Einstellung des Betriebsmodus für die Aerosol-Generierung, da dieser einen direkten Einfluss auf die resultierende Tropfengröße besitzt.

Der bevorzugt einzustellende Betriebsmodus beim Elektrospray-Verfahren war der „Cone-Jet“-Modus, der eine optimale Zerstäubung der Partikellösungen und somit eine gleichmäßige Oberflächenbelegung erlaubte. Die Abhängigkeit des „Cone-Jet“-Modus von den Parametern Flüssigkeitsvolumenstrom, angelegte elektrische Hochspannung und den charakteristischen Flüssigkeitsparametern, wie beispielsweise Dichte, elektrische Leitfähigkeit oder Oberflächenspannung, die das Sprayverhalten maßgeblich beeinflussen, wurde her-

ausgearbeitet und für diesen speziellen Einsatz optimiert. Außerdem konnten durch Variation der Metall-Nanopartikel und der Partikelkonzentrationen nanostrukturierte Oberflächen mit unterschiedlich dichten Partikelschichten erzeugt werden. In diesem Zusammenhang wurde ein unterschiedliches Stabilitätsverhalten bei den verwendeten Partikeln während der elektrohydrodynamischen Zerstäubung beobachtet. So verändern beispielsweise Gold- oder Platinkolloide nach der Deposition auf einer Substratoberfläche weder ihre Form noch ihre Größe, wo hingegen Palladiumkolloide mit einer Größe von 20 nm während des Zerstäubungsprozesses in deutlich kleinere Partikel zerfallen.

Ein zeitgleicher Einsatz von Elektrospray und Plasma konnte in dieser Anordnung nicht realisiert werden, da sich zum einen die elektrischen Felder der beiden Verfahren (Elektrospray-Plasma) gegenseitig beeinflussen und die Inbetriebnahme verhindern, und zum anderen das für die Plasma-Pyrolyse notwendige Vakuum den Sprayprozess unterbinden würde. Deshalb wurde mit alternierender Betriebsweise gearbeitet.

Durch den Einsatz der pneumatischen Zerstäubungsmethode war es erstmals möglich, die auf chemischem Wege monodispers hergestellten Metall-Nanopartikel während der Deposition auf Substratoberflächen zeitgleich einer Plasma-Pyrolyse zu unterziehen. Dadurch konnten Oberflächen mit ligandfreien, monodispersen Metall-Nanopartikeln strukturiert werden. Diese Art der Strukturierung birgt jedoch die Gefahr, dass die ligandfreien Partikel in der Plasmazone agglomerieren und somit eine Strukturierung mit Partikeln einheitlicher Größe verhindern, falls die Partikelkonzentration in der Spraylösung zu hoch ist. Daher wurden die Partikelkonzentrationen, wie in Kapitel 7, Tabelle 7-1 dargestellt, mit ca. 0,5 µg/mL so niedrig gewählt, um den Agglomerationsprozess zu verhindern.

Auch die pneumatische Zerstäubungsmethode wurde, ähnlich dem Elektrospray-Verfahren, in einem zweistufigen Deponierungs- und Pyrolyse-Prozess durchgeführt, um eine möglichst hohe Partikel-Belegungsdichte zu erzeugen. Hierbei hat sich ein zwischenzeitliches Reinigen der Substratoberfläche während der Oberflächenbelegung als vorteilhaft erwiesen.

Zur Charakterisierung der nanostrukturierten Oberflächen kam neben der Elektronenmikroskopie, die in der Optimierungsphase der Aerosolgenerierung eingesetzt wurde, hauptsächlich die Methode der Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz. Mit dieser Methode ist es gelungen, sowohl durch die Verwendung einer gezielt strukturierten Oberfläche den indirekten Nachweis einer erfolgreichen Entfernung der Ligandhülle zu führen, als auch

die Topographie der Oberfläche zu bestimmen. Außerdem ist mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie durch eine laterale Krafteinwirkung der AFM-Spitze auf die deponierten Partikel ein Unterschied in der Stärke der Adhäsion zwischen ligandstabilisierten und ligandfreien Metall-Nanopartikeln auf der Oberfläche detektiert worden. Dieses Ergebnis besitzt eine hohe Bedeutung in Bezug auf eine technische Anwendung derartig strukturierter Oberflächen, z. B. im Bereich der heterogenen Katalyse, oder bei der Herstellung von glänzenden und selbstreinigenden Oberflächen. Bei der heterogenen Katalyse sollten ligandfreie Metall-Nanopartikel eine deutlich höhere Aktivität im Vergleich zu den ligandstabilisierten Partikeln besitzen, da die Reaktionen direkt an der Metalloberfläche stattfinden. Ferner besitzen ligandfreie Pd<sub>2/3</sub>-Cluster, wie in der Literatur [82] beschrieben wird, eine veränderte Selektivität, die für verschiedene Synthesen von entscheidender Bedeutung ist. Für den Einsatz einer nanostrukturierten Oberfläche als Katalysator wird eine möglichst große Oberfläche mit einer maximalen Belegungsichte von hochreaktiven Zentren vorausgesetzt. Dafür müssten die in dieser Arbeit verwendeten Aerosol-Generierungsverfahren modifiziert werden, um eine großflächige Belegung mit Nanopartikeln zu ermöglichen.

Die Untersuchung der Benetzbarkeit nanostrukturierter Oberflächen in Abhängigkeit der Partikelgröße hat ergeben, dass für das unterschiedliche Benetzungsverhalten nicht die Partikel-Belegungsichte von entscheidender Bedeutung ist, sondern hauptsächlich die Strukturhöhe. Es konnte gezeigt werden, dass Oberflächen mit einer Strukturhöhe < 18 nm ein deutlich hydrophileres Benetzungsverhalten aufweisen, wo hingegen bei einer Höhe > 18 nm ein hydrophoberes Verhalten sichtbar wird. Außerdem resultiert durch die Nanostruktur eine Änderung der Grenzflächenenergie, die in dieser Arbeit ebenfalls dokumentiert werden konnte. Hierbei korreliert der Anstieg des polaren Anteils der Grenzflächenenergie mit dem hydrophilen Benetzungsverhalten der strukturierten Oberflächen, wobei der disperse Anteil unabhängig vom Substratmaterial abnahm. Aufgrund der gesteigerten Grenzflächenenergie, speziell des polaren Anteils, kann beispielsweise die Haftung von Lack oder aufgedampften Metallschichten auf nanostrukturierten Oberflächen deutlich verbessert werden, ohne das makroskopische Erscheinungsbild der Oberfläche zu verändern.

Auch stark wasserabweisende, nanostrukturierte Oberflächen sind von hohem Interesse, da diese im Gegensatz zu mikrostrukturierten Oberflächen ihren Glanz behalten. Dies resultiert aus der Größe der Partikel, da sie nur einen Bruchteil der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes darstellen.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die vorgestellten Aerosol-Generierungsmethoden unterschiedliche Vorteile besitzen. So ist mit dem Elektrospray-Verfahren die Untersuchung einzelner, separiert voneinander deponierter Metall-Nanopartikel hinsichtlich des Nachweises der erfolgreichen Entfernung der Ligandhülle möglich.

Die pneumatische Zerstäubungsmethode zeichnet sich durch einen gleichzeitig durchführbaren Deponierungs- und Pyrolyse-Prozess aus, der mit dem Elektrospray-Verfahren in der Form nicht durchzuführen ist. Außerdem kann mit dem pneumatischen Zerstäubungsprozess eine deutlich höhere Partikel-Belegungsichte erhalten werden.

Zur Entfernung der organischen Ligandhülle stellt die Glimmentladung eines Ar/O<sub>2</sub>-Gasgemisches eine sehr vorteilhafte Pyrolysemöglichkeit dar, die einerseits eine schonende aber vollständige Oxidation der Ligandhülle und die Entfernung der Oxidationsprodukte aus dem Reaktionsraum herbeiführt und andererseits eine minimale Temperaturbelastung für die zu behandelnden Substrate hervorruft.

Für die Erzeugung und die praktische Anwendung derartig nanostrukturierter Systeme sind noch weitere Folgearbeiten durchzuführen, da beispielsweise in einer Automatisierung der dargestellten Verfahren ein hohes Optimierungspotential zu erwarten ist.

## 10. Beschreibung der Experimente

### 10.1 Benutzte Geräte

TEM	Philips CM 200 FEG Super Twin (200 kV)
AFM	Digital Instruments, Nanoscope IIIa (Tapping- und Contact-Mode)
Kontaktwinkelmeßgerät	Dataphysics, OCA 20, SCA 15
UV-VIS-Spektrometer	Varian Cary 1 Bio-Rad

#### Elektrospray-Modul

Gleichspannungsquellen	HCN-Serie 350-12500, F.u.G. Elektronik GmbH MCN-Serie 1400-1250, F.u.G. Elektronik GmbH
Infusionspumpe	Perfusor Compact, B. Braun, Melsungen
Massendurchflußmesser	Hastings Metaline Massflowmeter HFM-300
Controller	Hastings Metaline Controller HFC-302
Druckmessgerät	Aktiv-Pirani-Messröhre APG-L-NW 16 ST/ST Display AGD für APG-L
Thermometer	Flashpoint FT 600, Jules Richard Instruments
Multimeter	Voltcraft ME-22 T

#### Plasma-Modul

Vakuumpumpe	E2M18, Edwards
Eck-Vakuumentil	LCPV25EK, BOC Edwards
Leistungswiderstände	100 $\Omega$ , RS Components GmbH

#### PAPVD-Anlage

Druckmesseinheit	Compact Full Range <sup>TM</sup> Gauge, Pfeiffer Vacuum, Asslar
Elektronik-Software	DMM ProfiLab, Abacom IG, Delmenhorst
Hochlastwiderstand	0,3 $\Omega$ , wassergekühlt, APVV GmbH, Essen
Hochspannungsnetzgerät	PNC 3500-200 ump PNC60/10, Heinzinger, Knürr AG, Köln
Schwingquarzmessgerät	IL 150 Intellemetrics
Turbomolekularpumpe	TMH 260, Pfeiffer Vacuum, Asslar
Vakuumpumpenstand	PLS 160, Pfeiffer Vacuum, Asslar

## 10.2 Verwendete Chemikalien

Neben den laborüblichen Säuren und Lösungsmitteln in analysenreiner Qualität wurden die nachfolgend aufgeführten Chemikalien verwendet oder synthetisiert:

Goldkolloide	Synthese gemäß Vorschrift [88]
Platinkolloide	Synthese gemäß Vorschrift [91] Stand als Laborvorrat zur Verfügung.
Palladiumkolloide	Synthese gemäß Vorschrift [91] Stand als Laborvorrat zur Verfügung.
Au/Pd-Kolloide	Stand als Laborvorrat zur Verfügung.
[Au <sub>55</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> ]	Synthese gemäß Vorschrift [115] Stand als Laborvorrat zur Verfügung.
Chrom	> 99,6 %, Balzers Materials, Liechtenstein
Titan	> 99,9 %, Balzers Materials, Liechtenstein
Deckgläser	Menzel-Gläser, Braunschweig
Goldsäure	Anorganische Chemie der Universität-GH-Essen
Si-Wafer	Shimatsu, 60 Ω, 90 μm
GaAs-Wafer	Freiberger, mech. Testwafer, 2 % fehlgeordnet, 10 <sup>15</sup> -10 <sup>16</sup> Ωcm
Wasser (reinst)	Aufbereitet mit Seralpur pro 90 CN der Firma USF Seral.
Diethylenglycol	Fluka > 99 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35 %)	Aldrich
Sauerstoff (techn.)	Messer-Griesheim
Argon (99,9 %)	Messer-Griesheim
tri-Natriumcitrat	Fluka, 99 %

### 10.3 **Synthese der Goldkolloide**<sup>[93]</sup>

Die Darstellung des citratstabilisierten Goldkolloids wird in einem 500 mL Zweihals-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler durchgeführt. In den Kolben werden 400 mL Wasser zum Sieden erhitzt und anschließend werden nacheinander unter intensivem Rühren 2 mL einer 1 % Tetrachlorogoldsäure-Lösung ( $\text{HAuCl}_4$ ), mit 10,00 g Au/L, und 80 mL einer ca. 80 °C heißen 1 % *tri*-Natriumcitrat-Lösung ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COONa})_3$ ), 10,00 g  $\text{Na}_3$ -citrat · 2  $\text{H}_2\text{O}$ /L zugegeben. Unmittelbar nach Zugabe der Citrat-Lösung entfärbt sich die gelbe Tetrachlorogoldsäure-Lösung und geht über eine graue in eine weinrote Farbe über. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung noch 1 h zum Sieden erhitzt. So entstehen etwa 500 mL eines rubinroten Goldsols, dessen Kolloide einen mittleren Durchmesser von 18 nm besitzen.

Durch Erhöhung der eingesetzten Menge des Reduktionsmittels *tri*-Natriumcitrat um den Faktor 10 wird der mittlere Partikeldurchmesser der Goldkolloide auf ca. 13 nm reduziert.

### 10.4 **Herstellung der Partikel-Spraylösungen**

#### 10.4.1 **Spraylösung mit $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster**

Die  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster wurden in Methylenchlorid gelöst und anschließend mit Ethanol im Verhältnis (1:1) gemischt. Somit konnte einerseits die Konzentration an  $\text{Au}_{55}$ -Nanopartikel mit < 1 mg/L eingestellt und andererseits das Sprayverhalten durch die Verwendung von Ethanol verbessert werden. Diese Spraylösung wurde für die Strukturierungsversuche, die in den Kapiteln 5 und 7 dargestellt werden, eingesetzt.

#### 10.4.2 **Spraylösungen mit Pt-, Pd- und Au-Kolloiden**

Die als Sol vorliegenden Platin-, Palladium- (Laborvorrat) und Goldkolloide wurden in eine Mischung aus Ethanol und Wasser (1:1) gegeben, so dass die Konzentrationen von Platin, Palladium und Gold in der Spraylösung ca. 0,5 mg/L betragen. Dazu wurden jeweils 1 mL des entsprechenden wässrigen Metallsols in 99 mL des Ethanol/Wasser-

Gemisches pipettiert. Die auf diese Weise hergestellten Spraylösungen wurden zur Oberflächenstrukturierung eingesetzt.

### **10.4.3 Spraylösungen mit Au/Pd-Kolloiden**

Die Partikel-Spraylösung mit Au/Pd-Kolloiden wurde ausschließlich für die pneumatische Zerstäubungsmethode hergestellt, mit der möglichst hohe Partikel-Belegungsdichten erzielt werden sollen. Dabei wurde das während der Synthese hergestellte Sol durch Entfernung von Wasser auf ca. 1/8 des Ausgangsvolumens eingeeengt, so dass die Konzentration an Metall-Nanopartikeln pro Volumeneinheit deutlich anstieg. Dieses aufkonzentrierte Sol wurde in einem Verhältnis von 1:1 mit Aceton versetzt, um so einerseits das Zerstäubungsverhalten zu verbessern und andererseits die Partikel vor Koagulation zu schützen. Ethanol würde in dieser konzentrierten Partikel-Spraylösung eine Koagulation und damit ein Ausfallen der Partikel aus der Lösung hervorrufen.

## **10.5 *Reinigung der Substratoberflächen***

### **10.5.1 Si-Wafer und Glas**

Die ca. 1 cm<sup>2</sup> großen Substrate aus Silizium wurden aus einer Si-Waferscheibe, deren Durchmesser ca. 10 cm beträgt, hergestellt. Dabei wurde mit einem Diamantschneider die Oberfläche des Wafers angeritzt und im Anschluss daran über eine Kante gebrochen. Im Zuge der Substratherstellung wurde die Waferoberfläche mit Schmutzpartikeln (Fett, Staub, Si-Splitter) verunreinigt. Zu ihrer Entfernung wurden die Substrate 60 min in einer siedenden Mischung „Pirannia-Lösung“ aus konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 35 % iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Verhältnis 4:1 behandelt. Anschließend wurden sie mit VE-Wasser gewaschen und die Oberflächen mit Ethanol abgerieben. Die so behandelten Substrate zeigten keinerlei oberflächliche Verunreinigungen, so dass sie zur PAPVD-Beschichtung vorbereitet waren.



### **10.5.2 GaAs-Wafer**

Die GaAs-Wafer besaßen eine Größe von ca.  $0,1 \text{ cm}^2$  und wurden im Institut für Halbleitertechnologie an der Universität Duisburg hergestellt. Auf der Oberfläche dieser Wafer wurden Wiederfindungsstrukturen aus Gold aufgedampft, die durch Belichten einer aufgetragenen Photolackschicht mittels Elektronenstrahlithographie erzeugt wurden. Zur Entfernung der Photolackrückstände wurden diese Substrate jeweils 10 min mit ca.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  heißem i-Propanol und ca.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  heißem Aceton gespült. Danach konnten sie für die Strukturierungsversuche eingesetzt werden.

### **10.5.3 Wasserstoffterminierte Si-Substrate**

Zur Vorbereitung auf die STM-Messungen wurden die Si-Substrate 60 s mit einer Mischung aus HF,  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol im Verhältnis 1:1:10 behandelt. Im direkten Anschluss daran wurden die Substrate 30 s in  $\text{HNO}_3$  (konz.) und nochmals 60 s in die HF,  $\text{H}_2\text{O}$ , Ethanol-Mischung getaucht, um die Wasserstoffterminierung der Oberfläche zu vervollständigen. Diese Oberflächenmodifizierung muss unmittelbar vor der Strukturierung und STM-Charakterisierung durchgeführt werden, da bereits nach ca. 30 min ein erneutes Oxidwachstum auf der Oberfläche einsetzt.

## **10.6 PAPVD-Beschichtung**

Die zuvor gereinigten Silizium- und Glas-Substrate wurden zur Metallbeschichtung mittels PAPVD-Verfahren eingesetzt, die im Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen durchgeführt wurde.

Zur Herstellung der asymmetrischen Metallstruktur zur Wiederfindung und Charakterisierung einzelner Partikel wurde ein asymmetrisches, nicht mit Kohlenstoff oder  $\text{SiO}$  beschichtetes TEM-Cu-Grid auf ein gereinigtes Si-Substrat geklebt und anschließend mit Chrom beschichtet. Nach der Beschichtung wurde die Chromstruktur durch Entfernen des TEM-Cu-Grids erhalten. Zur vollständigen Oberflächenbeschichtung der Silizium- und Glas-Substrate mit Titan oder Gold ist ein vorgeschalteter Reinigungsschritt, wie in Kapitel

10.5.1 dargestellt, unerlässlich, da Verunreinigungen auf der Oberfläche die Haftung der Metallschicht negativ beeinflussen.

Typische Parameter zur Herstellung entsprechender Metallschichten werden exemplarisch für Titan in der nachfolgenden Tabelle 10-1 aufgeführt.

**Tabelle 10-1: Beschichtungsparameter bei der Herstellung einer 120 nm Titanschicht**

Material	Titan
Druck im Rezipienten	$2,2 \cdot 10^{-5}$ mbar
Aufwachsrate Metall	1,2 nm/s
Beschichtungszeit	100 s
Strom	41 A
Spannung	19 V
Metallschichtdicke	120 nm

Die mittels PAPVD-Verfahren hergestellten metallbeschichteten Substrate wurden ohne weitere Vorbehandlung für die Strukturierungsversuche eingesetzt.

## 10.7 Durchführung der elektrohydrodynamischen Zerstäubung

Die Methode des Elektrospray-Verfahrens dient zur stochastischen Deposition von Metall-Nanopartikeln auf Oberflächen. Hierbei werden die Substrate in einen eigens dafür angefertigten Probenhalter eingespannt und in den Reaktor auf den Probenteller (J), (siehe Kapitel 3.3, Abbildung 3-10) gelegt. Der Probenteller wird danach mit der zu strukturierenden Oberfläche unter den Sprayschutz (L) gedreht. Das Elektrospray-Modul, welches an einer Gleichspannungsquelle angeschlossen ist, wird anschließend mit Hilfe des Übergangsstutzens (B) mit dem Plasmareaktor verbunden, so dass sowohl der Inertgasanschluss, als auch die elektrische Erdung des Probentellers und der oberen Ringelektrode (H) installiert sind. Die Durchflussmenge an  $N_2$ -Inertgas wird mit einem Massendurchfluss-Messgerät standardmäßig auf 50 sccm eingestellt, um so den Effekt der Corona-Entladung zu verhindern. Zur Installation der Flüssigkeitszufuhr wird eine Infusionsspritze (20 mL) mit der zu versprühenden Spraylösungen gefüllt und in die Infusionspumpe eingespannt.

Dabei ist die Metallkapillare des Elektrospray-Moduls über einen Infusionsschlauch mit der Spritze verbunden. Nach Inbetriebnahme der Infusionspumpe wird der exakte Flüssigkeitsvolumenstrom, im Idealfall 0,7 mL/h, eingestellt. Erst nach dem Austritt des ersten Tropfens der Spraylösung aus der Düse wird die elektrische Hochspannung eingeschaltet und die zum Zerstäuben notwendige Spannung variabel eingestellt. Sobald der gewünschte Betriebsmodus (Cone-Jet Modus) eingestellt ist, wird der Probenhalter mit dem eingespannten Substrat in den Spraykegel des Aerosols gedreht und ausgerichtet, so dass sich die Substratoberfläche im Zentrum des Aerosolkegels befindet. In diesem Fall beginnt die Deposition der Partikel auf der Oberfläche. Nach dem Ende des Versuchs muss der Probenhalter mit der Probe wieder unter den Sprayschutz gedreht und die angelegte Hochspannung abgeschaltet werden. Die Probe kann nach dem Ausschalten der Infusionspumpe aus dem Reaktor entfernt und entweder der Charakterisierung mittels AFM oder der Plasma-Pyrolyse zugeführt werden.

### **10.8 Durchführung der pneumatischen Zerstäubung**

Mit der pneumatischen Zerstäubungsmethode ist neben dem Erzielen einer möglichst dicht mit Metall-Nanopartikeln belegten Oberfläche auch ein simultaner Einsatz mit der Plasma-Pyrolyse zu realisieren. Dazu wird die Spraydüse in die Öffnung (B), (siehe Abbildung 3-10) eingeschraubt und mit der N<sub>2</sub>-Leitung verbunden. Die zu strukturierende Oberfläche wird ebenfalls in die Probenhalterung eingeschraubt und in den Plasmareaktor auf den Probenhalter (J) gelegt. Der Probenhalter wird mit dem Substrat unter den Sprayschutz gedreht. Die Flüssigkeitsversorgung wird exakt wie bei der elektrohydrodynamischen Zerstäubung (siehe Kapitel 10.7) eingerichtet und der Volumenstrom im Idealfall mit 6 mL/h eingestellt. Falls die Strukturierung mit Nanopartikeln nicht zeitgleich mit der Pyrolyse stattfinden soll, wird nun der N<sub>2</sub>-Druck auf ca. 0,5-1 bar stufenlos mit einem Nadelventil eingestellt, bis das gewünschte Aerosol erzeugt wird. Danach kann der Probenhalter mit der Probe in das Spray gedreht und positioniert werden.

Soll die pneumatische Zerstäubung zeitgleich mit der Pyrolyse stattfinden, verbleibt die zu belegende Oberfläche unter dem Sprayschutz. Die Elektroden werden über die Stromanschlüsse (A) mit einem Mittelspannungs-Netzgerät verbunden. Die zur Pyrolyse benötigten Gase, Argon und Sauerstoff (jeweils 50 sccm), werden mittels Massflow-Controller in den Gaseinlass (E) geleitet. Nach der Einstellung der Aerosol-Generierung wird der Reaktor

mit Hilfe der angeschlossenen Drehschieberpumpe evakuiert, so dass ein Reaktordruck von ca. 3 mbar vorliegt. Im Anschluss daran kann die Gasentladung gezündet werden, indem der Strom mit 50 mA und die Spannung mit ca. 500 V (Zündspannung) eingestellt wird. Der Probenteller muss dann mit der Probe in das Zentrum unter der unteren Ringelektrode ausgerichtet werden (siehe Kapitel 3.2.1, Abbildung 3-13), um so die ligandfreien Metall-Nanopartikel mit dem Substrat aufzufangen. Die Ausrichtung der Probe und die gezielte Deposition der Nanopartikel wird mit einer Visualisierungshilfe, bestehend aus einer Stereolupe mit aufgesetztem Telekonverter, kontrolliert. Durch Drehen des Probentellers unter den Sprayschutz und dem Abschalten der Strom-, N<sub>2</sub>-Gas- und Flüssigkeitsversorgung ist der Strukturierungsversuch beendet. Das Substrat wird aus dem Reaktor entfernt und der Charakterisierung zugeführt.

## **10.9 Durchführung der Plasma-Pyrolyse**

Die mit dem Elektrospray-Verfahren hergestellten und mit Nanopartikeln strukturierten Proben müssen im Anschluss an die Deposition einer Plasma-Pyrolyse unterzogen werden, um die organische Ligandhülle der Nanopartikel zu beseitigen. Dazu ist ein Entfernen des Elektrospray-Moduls aus dem Reaktor und ein Verschließen des Übergangsstutzens (B), (siehe Kapitel 3.3, Abbildung 3-10) erforderlich. Die Elektroden werden, wie bereits in Kapitel 10.8 beschrieben, über die Stromanschlüsse (A) mit einem Mittelspannungs-Netzgerät verbunden. Die zur Pyrolyse benötigten Gase, Argon und Sauerstoff (jeweils 50 sccm), werden mittels Massflow-Controller in den Gaseinlass (E) geleitet. Die strukturierte Probe wird in den Probenhalter eingespannt und auf den Probenteller gestellt, wobei der Probenteller unter den Sprayschutz positioniert wird. Nach dem Verschließen und dem Evakuieren des Reaktors auf 1 mbar Reaktorinnendruck wird der Reaktor ca. 3-5 min mit dem Reaktivgasgemisch gespült, bevor durch Einschalten eines Stroms von 50 mA und einer Spannung von ca. 500 V (Zündspannung) die Glimmentladung zündet. Die Substratoberfläche wird mit dem Probenteller direkt zwischen die beiden Ringelektroden positioniert und 1 min einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma ausgesetzt. Durch Herausdrehen der Probe aus dem Plasma und dem Ausschalten der Strom- und der Gaszufuhr ist die Pyrolyse beendet. Der Reaktor wird anschließend belüftet und die Probe zur Charakterisierung entnommen.

Bei Substraten, die einer deutlich stärkeren Pyrolyse unterzogen werden sollen, ist ein Umbau des Plasmareaktors erforderlich. Hierbei muss die untere Ringelektrode gegen eine Elektrodenscheibe ausgetauscht werden, auf der in die Mitte das zu behandelnde Substrat gelegt wird. Ein Hineindreuen der Probe in das Plasma entfällt bei dieser Durchführung. Danach erfolgt die Plasma-Pyrolyse wie zuvor beschrieben, wobei die Probe je nach Anwendungsvorhaben zwischen 1-10 min mit den zuvor dargestellten Werten für Strom-, Spannung- und Gasversorgung behandelt werden kann. Falls die Substratoberfläche einer thermischen Belastung standhält, kann durch Einstellen extremer Bedingungen, wie beispielsweise der Strom- oder der Reaktivgasmenge, die Oberfläche behandelt werden. Dabei kann die Stromstärke nach dem Zünden des Plasmas auf bis zu 300 mA, und die Gas-mengen von Argon und Sauerstoff können auf 100 sccm erhöht werden. Mit diesen Einstellungen ist die Behandlung der Probe zeitlich sehr eingeschränkt, da bei länger dauern-dem Betrieb die Stromzuleitungen und die Elektrodenhalterungen zerstört werden können.

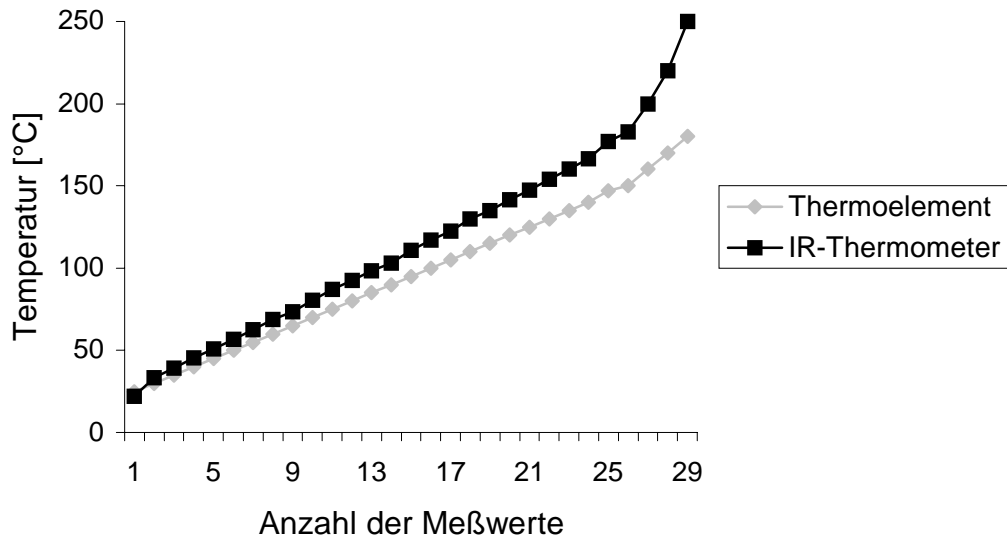
### 10.9.1 Kontaktlose Temperaturmessung

Zur Optimierung der Pyrolyse muss die Temperatur der Substrate während bzw. direkt nach der Plasma-Pyrolyse gemessen werden. Dies erfolgt kontaktlos mit einem IR-Thermometer. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Temperatur der Substratoberfläche und der Elektroden direkt bestimmt werden kann, um dadurch eine schonende Plasma-Pyrolyse ohne thermische Belastung für die strukturierte Oberfläche zu realisieren. Die Überprüfung des IR-Thermometers wird mit Hilfe eines Multimeters mit einem Thermoelement (Eisen/Konstantan) durchgeführt. Bei metallisch glänzenden Oberflächen zeigt sich ein deutlicher Unterschied in den aufgenommenen Messwerten, wie in der Tabelle 10-2 verdeutlicht wird.

**Tabelle 10-2: Vergleichende Temperaturmessung an metallisch glänzenden Oberflächen**

Temperatur Ist	50 °C	100 °C
Thermoelement	52 °C	104 °C
IR-Thermometer	46 °C	51 °C

Anhand dieser vergleichenden Temperaturbestimmung wird deutlich, dass bei der Verwendung metallisch glänzender Elektroden das IR-Thermometer große Temperaturunterschiede im Vergleich zum Thermoelement bei Temperaturen ab 50 °C aufweist. Bei geschwärzten Oberflächen tritt dieses Phänomen wesentlich schwächer auf, so dass die Elektroden brüniert worden sind.



**Abbildung 10-1: Temperaturvergleich von IR-Thermometer und Thermoelement geschwärzten Oberflächen**

Wie in Abbildung 10-1 ersichtlich ist, zeigt das IR-Thermometer ab einer Temperatur von ca. 40 °C eine höhere Temperatur im Vergleich zum Thermoelement an. Obwohl die Temperaturdifferenz bei 100 °C bereits ca. 17 °C beträgt, ist die Meßmethode mit dem IR-Thermometer für die Temperaturbeanspruchung der Partikel und Oberflächen ausreichend genau. Das Schwärzen der Elektroden erfolgt durch Brüniere und zeigt einen negativen Einfluss auf die zu behandelnden Oberflächen. Nach mehreren Pyrolysezyklen wird die Brünierschicht bei Messing und Baustahl relativ schnell abgetragen, wohingegen die Elektroden aus Edelstahl eine matte schwarz/silberne Farbe behalten und somit eine relativ exakte Temperaturmessung zulassen. Dies ist ein weiterer Grund für die Verwendung von Edelstahl als Elektrodenmaterial.

## 10.10 Durchführung der Kontaktwinkelmessungen

Für eine reproduzierbare Kontaktwinkelbestimmung im „Sessil Drop“ Modus müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein und eingehalten werden:

- identische Probenvorbereitung aller zu untersuchender Proben
- um eine gute Tropfenkontur zu erhalten, muss ein möglichst großer Kontrast mit Hilfe der diffusen Lichtquelle des Gerätes eingestellt werden
- die Bildvergrößerung des Tropfen mit der CCD-Kamera sollte ca. 2/3 des sichtbaren Bereichs betragen
- Luftblasen im gesamten Flüssigkeitsdosiersystem müssen ausgeschlossen werden
- die Tropfengröße sollte möglichst klein eingestellt werden, um eine kugelförmige oder elliptische Kontur zu erhalten.

Zur Bestimmung der Kontaktwinkel kommt die Methode der elliptischen Konturbestimmung zum Einsatz, da sie bei der „Sessil Drop“ Methode eine Standardmethode darstellt, die relativ schnell und genaue Messwerte liefert. Sobald die zu untersuchende Probenoberfläche auf dem Probenstisch liegt, wird mit dem Flüssigkeitsdosiersystem ein Wassertropfen am Ende einer Edelstahlkanüle erzeugt, dessen Volumen 5  $\mu\text{l}$  beträgt. Dieser Tropfen wird durch Anheben des Probenstisches mit der darauf befindlichen Probe abgenommen, so dass sich der Tropfen auf der Substratoberfläche befindet. Sobald nach ca. 2-5 s keine optischen Veränderungen des Tropfens zu beobachten sind, wird mit der CCD-Kamera ein Standbild aufgenommen. An der Tropfenkontur wird durch Anlegen einer Basislinie und der Tangenten im Dreiphasenpunkt der links- und rechtsseitige Kontaktwinkel bestimmt. Dieser Vorgang kann auf einem ca. 1  $\text{cm}^2$  großen Wafer-Substrat, je nach Eigenschaft der Oberfläche, bis zu vier mal wiederholt werden. Danach muss das gesamte Substrat mit Wasser gereinigt und vollständig getrocknet werden, um eine erneute Kontaktwinkelbestimmung zu ermöglichen.

Bei der Bestimmung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie erfolgt die Kontaktwinkelmessung, wie zuvor beschrieben, mit den zwei verschiedenen Flüssigkeiten Wasser und Diethylenglycol. Aus den ermittelten Kontaktwinkeln der beiden Flüssigkeiten wird mit Hilfe der Auswertemethode nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble die Grenzflächenenergie der strukturierten Oberfläche bestimmt.

## 11 Liste der Variablen und Abkürzungen

A	Ampere
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
$A_{\text{Spray}}$	Depositionsfläche
$\alpha$	Halbkegelwinkel (Taylor-Cone)
CVD	Chemical Vapor Deposition
C 45	Edelstahl
$d_d = D_d$	Tropfendurchmesser
E	elektrische Feldstärke
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante Vakuum
$\epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante Flüssigkeit
$\gamma, \sigma$	Oberflächenspannung
H	Abstand Düse-Substrat
h	Stunde
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
I	Stromstärke
$I_{\text{Brennstrom}}$	Brennstrom
j	Ladungsdichte
k	elektrische Leitfähigkeit
$\kappa$	spez. elektrische Leitfähigkeit
V	Volt
$l_m$	Messstrecke
min	Minute
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MS	Messing
$\mu_i$	Ionenbeweglichkeit
$N_0$	Ionenkonzentration
$\Omega$	Ohm
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
PAPVD	Plasma Assisted Physical Vapor Deposition
p	Reaktordruck
PVD	Physical Vapor Deposition



---

PVC	Polyvinylchlorid
Q	Volumenstrom der Flüssigkeit
q	elektrische Ladung
q <sub>0</sub>	elektrische Grenzladung
q <sub>dr</sub>	elektrische Grenzladung des Ausgangstropfens
q <sub>i</sub>	Ionenladung
r	Radius
R <sub>K</sub>	Radius des Konus
RMS	mittlere Rauigkeit
ρ	Dichte
sccm	Standard Kubikzentimeter
s	Sekunde
S <sub>Elektroden</sub>	Elektrodenabstand
St 37	Baustahl
STM	Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPPMS	monosulfoniertes Triphenylphosphan
TPPTS	trisulfoniertes Triphenylphosphan
τ	Zeitkonstante
U	elektrische Spannung
U <sub>Brennsp.</sub>	Brennspannung
V	Volt
v <sub>i</sub>	Ionengeschwindigkeit
W	Watt
y	Profilhöhe

## 12 Literatur

- [1] K. H. Meiwes-Broer, *Physikalische Blätter* **1999**, 55, (1), 21-24
- [2] H. Weller, *Angew. Chem.* **1998**, 110, (12), 1748-1750
- [3] K. Dickmann, J. Jersch, *Zukünftige Technologien, BMBF-Projekt 13N6490*, **1998**, 53
- [4] J. Spatz, M. Möller, P. Ziemann, *Physikalische Blätter* **1999**, 55, (12), 49-52
- [5] J. Spatz, T. Herzog, S. Mößmer, P. Ziemann, M. Möller, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 149
- [6] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, 202, 1-8
- [7] R. Fürstner, C. Neinhuis, W. Barthlott, P. Walzel, *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, 72, 972-973
- [8] W. Barthlott, *Klima- und Umweltforschung an der Universität Bonn* **1992**, 117-120
- [9] J. S. Bradely, *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*, Ed. G. Schmid, **1994**, 459
- [10] G. Schmid, V. Mailhack, F. Lantermann, St. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589
- [11] G. Schmid, A. Lehnert, U. Kreibitz, Z. Adamczyk, P. Belouschek, *Zeitschrift Naturforschung* **1990**, 45b, 989
- [12] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsijii, *Am. Chem. Soc. Langmuir* **1996**, 12, (9), 2125-2127
- [13] M. J. Schwung, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**
- [14] Einführung in die theoretischen Grundlagen zur Messung von Kontaktwinkeln, *Handbuch DataPhysics*, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt
- [15] Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Abschlußbericht Verbundprojekt IV 4332.62 - I 547.18, **1994**
- [16] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Aerosol Sci.* **1994**, 25, (6), 1021-1036
- [17] A. G. Bailey, *Electrostatic Spraying of Liquids*, **1988** Research Studies Press LTD. Taunton, Somerset England
- [18] H. Wiggers, P. Walzel, *Chemie Ingenieur Technik* **1997**, 69, 8/97, 1066-1073
- [19] R. G. Forbs, *J. Aerosol Sci.* **2000**, 31, (1), 97-120
- [20] R. G. Forbes, *J. Aerosol Sci* **1999**, 30, (7), 973-978
- [21] J. M. Grace, J. C. M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.* **1994**, 25, (6), 1005-1019
- [22] A. M. Gañan-Calvo, J. Davila, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.* **1997**, 28, 249

- [23] H. Müller, *Inauguraldissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen **1960**
- [24] A. M. Gañán-Calvo, J. Davila, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.* **1997**, 28, (2), 249-275
- [25] R. P. A. Hartman, D. J. Brunner, D. M. A. Camelot, J. C. M. Marijnissen, B. Scarlett, *J. Aerosol Sci.* **2000**, 31, (1), 65-95
- [26] R. P. A. Hartman, D. J. Brunner, D. M. A. Camelot, J. C. M. Marijnissen, B. Scarlett, *J. Aerosol Sci.* **1999**, 30, (7), 823-849
- [27] A. M. Gañán-Calvo, *J. Aerosol Sci.* **1999**, 30, (7), 863-872
- [28] M. A. Abbas, J. Latham, *J. Fluid Mech.* **1967**, 30, (4), 663-670
- [29] A. I. Grigor`ev, S. O. Shiryayeva, *J. Aerosol Sci.* **1994**, 25, (6), 1079-1091
- [30] K. Tang, R. D. Smith, *International Journal of Mass Spectrometry* **1999**, 185/186/187, 97-105
- [31] G. M. H. Meesters, P. H. W. Vercoulen, J. C. M. Marijnissen, B. Scarlett, *J. Aerosol Sci.* **1992**, 23, (1), 37-49
- [32] J. Fernández de la Mora, *J. Fluid Mech.* **1992**, 243, 561-574
- [33] D. Michelson, *Elektrostatic Atomisation*, A. Hilger, **1990**, Bristol and New York
- [34] Brockhaus, *ABC der Physik*, Band 1 und 2, 2. Verbesserte Auflage, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig, **1989**
- [35] Fraunhofer-Gesellschaft: *Oberflächenmodifizierung*, [www.igb.fhg.de/GVT/dt/Modifizierung.html](http://www.igb.fhg.de/GVT/dt/Modifizierung.html) **1999**
- [36] H. Pfreundschuh, *Inauguraldissertation* **1987**, Eberhard-Karls-Universität Tübingen
- [37] Gerthsen, Kneser, Vogel, „*Physik*“, 16. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **1989**
- [38] M. Modigell, J. Prölb, *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, 72, 8/2000, 871-875
- [39] CD Römpf, „*Chemie Lexikon*“, Version 1.0, Stuttgart - New York, Georg Thieme Verlag, **1995**
- [40] VDI Technologiezentrum Physikalische Technologien, *INFO PHYS TECH* **1996**, 7
- [41] R. A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit* **1995**, 29, 141-152
- [42] H. Ehrich, V. Buck, *Dünnschichttechnologie: Von der Vergütung von Oberflächen zu neuen Werkstoffen*, AG Dünnschichttechnologie, Fachbereich Physik, Universität-GH Essen
- [43] A. M. Gañán-Calvo, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.* **1999**, 30, (1), 117-125
- [44] A. H. Lefebvre, *Atomization and Sprays*, Hemisphere Publishing Corporation **1989**

- [45] R. P. A. Hartman, S. Spijkers, J. C. M. Marijnissen, B. Scarlett, *J. Aerosol Sci.* **1995**, 26, 181-182
- [46] C. H. Chen, M. H. J. Emond, E. M. Kelder, B. Meester, J. Schoonman, *J. Aerosol Sci.*, **1999**, 30, (7), 959 - 967
- [47] J. C. Almekinders, C. Jones, *J. Aerosol Sci.*, **1999**, 30, (7), 969-971
- [48] D. Chen, D. Y. H. Pui, *J. Aerosol Sci.* **1995**, 26, 577-578
- [49] F. Schulz, Diplomarbeit **1999**, Universität-GH Essen
- [50] W. Tauscher, *Aerosol Technologie*, Verlag für Chemische Industrie, **1981**, 156-157
- [51] P. Walzel, mündliche Mitteilung
- [52] K. Fichtel, B. Führmaier, W. Knorr, R. Wörle, *Pyrolyse von Abfallstoffen* **1975**, Schriftreihe Abfallwirtschaft
- [53] H. Li, A. Belkind, F. Jansen, Z. Orban, *Surface and Coatings Technology* **1997**, 92, 171-177
- [54] B. Garke, Chr. Edelmann, M. Ehrt, *Vacuum* **1996**, 47, (4), 383-390
- [55] R. A. Hafer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Teil II „Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten“, Springer Verlag
- [56] H. Ehrich, mündliche Mitteilung
- [57] VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, Dünnschichttechnologien Verfahren, Trends, Chancen, 27-45
- [58] G. L. Hornyak, S. Peschel, Th. Sawitowski, G. Schmid, *Micron*. **1998**, 29, 183
- [59] J.-O. Malm, J.-O. Bovin, A. Petford-Long, D. J. Smith, G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 580
- [60] G. Schmid, A. Lehnert, J.-O. Bovin, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 852
- [61] A. Pfau, W. Schrepp, *Physikalische Blätter* **1999**, 55, Heft Nr. 6, 31-35
- [62] S. Franzka, *BioTec* **1993**, 2, 28-29
- [63] S. Franzka, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe
- [64] S. Peschel, Dissertation **1997**, Universität-GH Essen
- [65] Park Scientific Instruments, *A Practical Guide To Scanning Probe Microscopy*, **1993-1997**
- [66] M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 2, 72-83
- [67] M. Grundner, H. Jacob, *Applied Physics A* **1986**, 39, 73-82
- [68] T. Ohmi, *Applied Surface Science* **1997**, 121/122, 44-62
- [69] M. Klee, U. Marckens, M. Fleuter, *Physikalische Blätter* **1999**, 55, (1), 43-45

- [70] B. Dresler, T. Blum, M. Hoffmann, *Vakuum in Forschung und Technik*, **2000**, 12, (2), 125-128
- [71] Th. Dietz, H. J. Eritt, W. Novello-von Bescherer, *Anwendungsfelder moderner Oberflächentechnik bei Anbietern oberflächentechnologischer Leistungen*, VDI Technologiezentrum, **2000**
- [72] F. Mumme, *Kolloquium Verschleißschutz von Designeroberflächen*, VDI-Technologiezentrum, **2000**
- [73] T. Reuter, Diplomarbeit **2000**, Universität-GH Essen
- [74] G. Kleer, J. Dreibholz, *Kolloquium Beschichtung von Architekturglas zur Wärmedämmung*, VDI-Technologiezentrum, **1999**
- [75] Handbook of Chemistry and Physics CRC Press **1986**, Boca Raton
- [76] A. Kochan, Ch. Marwitz, Skript, *Rasterkraftmikroskopie und winkelauflösende elastische Lichtstreuung*, Physik der TU-Berlin, **2001**
- [77] Mahr Perthen, *Perthometer, Definitionen, Oberflächengrößen*, 02, **1995**
- [78] VDI Technologiezentrum Physikalische Technologien, *INFO PHYS TECH*, **1998**, 21
- [79] Ch. Göltner, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 4, 200-205
- [80] *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 1, 37-38
- [81] N. Beyer, Dissertation **2000**, Universität-GH Essen
- [82] M. Bäumle, Dissertation **2000**, Universität-GH Essen
- [83] W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack, *Taschenbuch der Chemie*, Verlag Harri Deutsch, **1986**, 40
- [84] A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 1, 32-41
- [85] I. Colbeck, Abstract T7-1 ESF-Nano **1999**, Duisburg
- [86] C. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. van der Put, J. Schoomann, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 765-771
- [87] Clupos Course, *Cluster Synthesis* **2000**, Universität Lund
- [88] G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 2707-2726
- [89] Mündliche Mitteilung, U. Simon, RWTH-Aachen
- [90] G. Schmid, A. Lehnert, U. Kreibitz, Z. Adamczyk, P. Belouschek, *Zeitschrift Naturforschung* **1990**, 45 b, 989-994
- [91] J. Turkevich, R. S. Miner Jr., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4765-4767

- [92] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Berichte* **1981**, 114, 3634-3642
- [93] A. Lehnert, Dissertation **1991**, Universität-GH Essen
- [94] G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, 35, 3, 249-254
- [95] G. Schmid, B. Morun, J. O. Malm, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 6, 772-774
- [96] H. B. West, Dissertation **1995**, Universität-GH Essen
- [97] G. Schmid, Clusters and Colloids, VCH-Verlag **1994**
- [98] J. W. Slot, H. J. Geuze, *European Journal of Cell Biology*, **1985**, 38, 87-93
- [99] H. Kirsch mündliche Mitteilung, Universität Duisburg
- [100] Th. Sawitowski, S. Franzka, N. Beyer, M. Levering, G. Schmid, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11, 3, 169-173
- [101] R. Williams, A. M. Goodman, *Applied Physics Letters*, **1974**, 10, 531-532
- [102] C. Wulf, Dissertation **1996**, Universität Essen
- [103] R. Hafer, *Oberflächen und Dünnschicht-Technologie*, Teil II, Springer Verlag
- [104] A. Horsthemke, Dissertation **1980**, Universität Hannover
- [105] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, K. Tsujii, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 208, 287-294
- [106] H. Lechner, *Die Kontaktwinkelmessung*, Krüss GmbH Süd
- [107] F. Y. H. Lin, D. Li, *Chemical Engineering Science* **1995**, 50, 16, 2633-2639
- [108] D. Li, *Colloids and Surfaces A* **1996**, 116, 1-23
- [109] A. Paterson, M. Robin, M. Fermigier, P. Jenffer, J. P. Hulin, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **1998**, 20, 127-132
- [110] Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 1, de Gruyter-Verlag Berlin, **1992**
- [111] C. Weser, *GIT* **1980**, Sonderdruck 24, 642-648 und 734-742
- [112] E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Möller, *Thin Solid Films* **1999**, 355-356, 367-373
- [113] N. Dilsiz, N. K. Erinc, E. Bayramli, G. Akovali, *Carbon* **1995**, 33, (6), 853-858
- [114] C. Bischof, W. Possart, *Adhäsion*, Akademie-Verlag Berlin, **1983**
- [115] G. Schmid, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 241

## ZU MEINER PERSON

Frank Schulz  
Diplom-Chemiker  
E-Mail: [frank.schulz@uni-essen.de](mailto:frank.schulz@uni-essen.de)  
geboren am 5. Januar 1967 in Herne

## HOCHSCHULSTUDIUM

- 08/1999 - 06/2002      Promotion im Institut der Anorganischen Chemie an der Universität Essen bei Herrn Prof. Dr. G. Schmid,  
Thema der Dissertation:  
„Deposition ligandfreier Metall-Nanopartikel mittels Elektrospray und pneumatischer Zerstäubungsmethode zur Änderung von Grenzflächeneigenschaften“
- 01/1999 - 12/2001      Mitarbeit im Sonderforschungsbereich 445 (Universitäten Duisburg und Essen): „Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“, Bearbeitung des Teilprojekts B8, „Elektrospray - Pyrolyse“
- 10/1991 - 07/1999      Chemiestudium an der Universität Essen  
Wahlpraktikum: Makromolekulare Chemie  
Vertiefungspraktikum: Umweltanalytik  
Abschluss: Diplom-Chemiker  
Titel der Diplomarbeit:  
„Aufbau und Inbetriebnahme einer kombinierten Elektrospray-Plasma-Anlage zur Erzeugung nackter Metallkolloide“

## BERUFSTÄTIGKEIT

- 07/1989 - 09/1991      Chemielaborant im Bereich der Betriebsanalytik der Chlor-Alkali-Elektrolyse bei der Hüls AG im Werk Marl

## BERUFSAUSBILDUNG

- 09/1986 - 06/1989      Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Hüls AG im Werk Marl

## SCHULAUSBILDUNG

- 08/1983 - 05/1986      Freiherr-vom-Stein Gymnasium in Recklinghausen  
Abschluss: Abitur
- 08/1977 - 06/1983      Realschule II in Recklinghausen  
Abschluss: Mittlere Reife
- 08/1973 - 06/1977      Grundschule an der Heinrichstrasse in Recklinghausen