

**Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre
Charakterisierung durch Ellipsometrie**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von
Martin Herold

Tag der mündlichen Prüfung: 28.09.2001

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gauglitz

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. G. Gauglitz durchgeführt, dem ich für seine Unterstützung und das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, herzlich danke.

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Optik	4
2.1.1	Beschreibung einer Elektromagnetischen Welle	4
2.1.2	Wechselwirkung von Licht und Materie	4
2.1.3	Reflexion und Transmission	5
2.1.4	Dispersion des Brechungsindex.....	9
2.1.5	Approximation effektiver Medien	11
2.1.6	Der Polarisationszustand.....	12
2.2	Ellipsometrie	14
2.2.1	Grundlagen der Ellipsometrie	14
2.2.2	Vorteile der Ellipsometrie gegenüber der Reflektometrie.....	15
2.2.3	Ellipsometertypen	16
2.2.4	Eingesetzte Ellipsometer.....	17
2.2.5	Einfluß von Schichtänderung auf die Meßgrößen	20
2.2.6	Durchführung der Messung	21
2.3	Statische und dynamische Kontaktwinkelmessung.....	24
2.3.1	Oberflächenspannung	24
2.3.2	Statische Kontaktwinkelmessung	25
2.3.3	Bestimmung der Oberflächenenergie	25
2.3.4	Dynamische Kontaktwinkelmessung.....	26
2.4	Polymerquellung.....	28
3	Material und Methoden.....	31
3.1	Chemikalien und Materialien	31
3.2	Geräte.....	31
3.2.1	Gasmischanlage	32

3.3	Reinigung der Substrate	33
3.4	Schichtpräparation	33
3.4.1	Präparation der Polymerfilme	33
3.4.2	Präparation der Ti-Filme	35
3.4.3	Präparation der TiO ₂ -Filme	36
3.4.4	Präparation der Silan-Filme	36
4	Ergebnisse	37
4.1	Oberflächenenergie von Glassubstraten	37
4.1.1	Alterung von Glasoberflächen	37
4.1.2	Oberflächenmodifikation von Glas- und Quarzoberflächen	38
4.1.3	Oberflächenspannung silanmodifizierter Gläser	41
4.1.4	Hydrolyse der Glycidylgruppe von GOPTS	44
4.2	Polymere	45
4.2.1	Mikroporöse Polymere und freies Volumen	45
4.2.2	Schichtdicke und Dispersion des Brechungsindex	47
4.2.3	Der Einfluss der Polymerkonzentration auf die Schichtdicke	50
4.2.4	Einfluß des Lösemittels auf die Schichtqualität	51
4.2.5	Polymerquellung unter Analyteinfluß	52
4.2.5.1	Quellung der Polymerfilme durch Wasseraufnahme	56
4.2.5.2	Quellung der Polymerfilme durch Alkohole	60
4.2.6	Anisotropie in Polymerfilmen	65
4.3	Modifikation von Titanoberflächen	68
4.3.1	Charakterisierung aufgedampfter Titanschichten	69
4.3.2	Oberflächenvorbereitung von Titan	74
4.3.3	Modifikation von Titanoberflächen	78
4.4	Titandioxid	84

4.4.1	Charakterisierung der TiO ₂ -Oberflächen.....	85
4.4.2	Ätzrate von TiO ₂ in heißer Säure.....	89
4.4.3	Einfluß von Belegung und Regeneration mit Biomolekülen auf die TiO ₂ -Oberfläche.....	90
4.4.4	Problem der inhomogene Schichtdicke von TiO ₂	91
4.4.5	Modifikation von TiO ₂ -Substraten	92
4.4.6	RIfS-Messung	94
5	Zusammenfassung.....	97
6	Abkürzungen	101
7	Literaturverzeichnis.....	103
8	Anhang	109
8.1	Publikationsliste.....	109
8.2	Akademische Lehrer	111
8.3	Lebenslauf.....	112

1 Einleitung und Motivation

Die Modifikation von Oberflächen, d.h. das Abscheiden oder Generieren dünner Filme auf Festkörpern, stellt eine wichtige Technik der Oberflächenvergütung dar. Die Anwendungsmöglichkeiten sind vielfältig, weshalb neben Produkten für die Hochtechnologie auch viele Güter des täglichen Lebens oberflächenmodifiziert sind. Als Beispiele der Anwendungsmöglichkeit seien hier der Einsatz transparenter, anorganischer Antireflexionsbeschichtungen auf Gläsern für Brillen und Kameras genannt, das Eloxal-Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Aluminium, sowie das Aufbringen von Haftvermittlern für eine effizientere Verklebung oder Lackbeschichtung von Glas und Metalloberflächen. Neben den chemischen Verfahren der Oberflächenmodifikation hat vor allem die Plasmabehandlung von Kunststoffbauteilen an Bedeutung gewonnen. So werden in der Automobilindustrie die fast ausschließlich aus Polymeren gefertigten Stoßstangen vor dem Lackieren einem Luftplasma ausgesetzt, um durch die vergrößerte Oberflächenenergie des Kunststoffs eine besonders dauerhafte Beschichtung zu erzielen. Die durch das Plasma gebildeten reaktiven Zentren können unter Umständen auch zur kovalenten Anbindung der Lackbestandteile führen.

Genauso unterschiedlich wie die bei der Oberflächenmodifikation zum Einsatz kommenden Verfahren und Stoffe sind auch ihre Eigenschaften. Da bei anorganischen, d.h. metallischen oder oxidischen Materialien eine Penetration der Oberfläche durch Moleküle aus der Umgebung weitgehend unterdrückt wird, findet eine Wechselwirkung lediglich an den Grenzflächen statt. Das Verständnis für die Wirkung von Reinigungsschritten und die damit verbundene Aktivierung der Oberfläche für eine dauerhafte Anbindung einer Deckschicht sind dabei von besonderem Interesse.

Die Beschichtung von Oberflächen mit rigiden Polymeren kann in der Halbleitertechnologie zu Stabilitätsproblemen führen. Wegen der möglichen Aufnahme von Molekülen aus der Umgebung, z.B. Feuchtigkeit, kommt es zu

einem Quellprozeß. Dadurch kommt es innerhalb der Polymerschicht zu Dehnungs- und Spannungserscheinungen, welche das Ablösen des Polymerfilms von der Oberfläche bewirken können. In der Flip-Chip-Technologie kann es aufgrund der Spannungen innerhalb der die Halbleiterbauteile umgebenden Polymere, z.B. bei dünnen Polymerschichten als Interlevel-Dielectrics oder beim Housing-Material, zu Stabilitätsproblemen wegen der auftretenden mechanischen Belastungen kommen.

Vor diesem Hintergrund werden in dieser Arbeit Strategien untersucht, welche zu einer optimalen Anbindung von Polymerfilmen an Glastyp Oberflächen führen. Die dabei eingesetzten Silane sollen zwei Anforderungen erfüllen:

1. Für eine nicht kovalente, d.h. rein adhesive Anbindung von Polymerfilmen soll die Oberflächenenergie in einem weiten Bereich einstellbar sein.
2. Für eine kovalente Anbindung von biologischen Molekülen sollen homogene Silanschichten abgeschieden werden.

In Abb. 1.1 ist der schematische Schichtaufbau eines polymerbeschichteten Siliziumwafers gezeigt. Die Schichtdicke der untersuchten Proben variiert dabei um mehr als drei Größenordnungen.

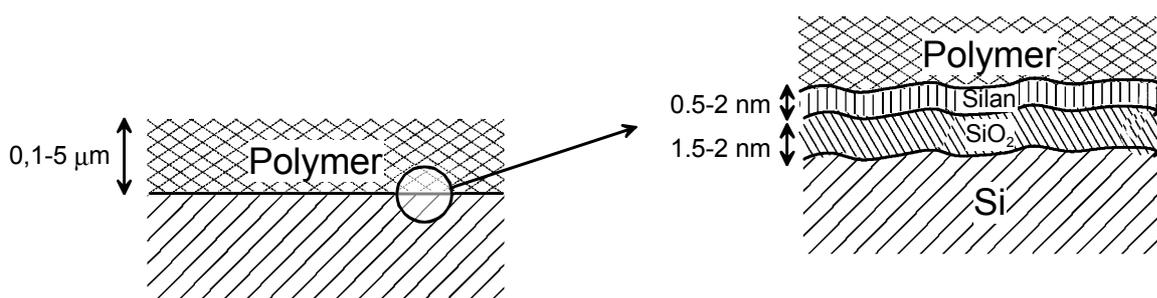


Abb. 1.1: Schichtmodell eines mit Haftvermittler und Polymer beschichteten Siliziumwafers.

Die aufgetragenen Polymerschichten werden hinsichtlich ihres Quellverhaltens untersucht. Dabei wird die mögliche Verwendung dieser Polymere als Beschichtungsmaterial für optische Gassensoren diskutiert.

In einem zweiten Teil werden Titan- und Titandioxidsubstrate präpariert und charakterisiert. Diese Substrate stellen Modellsysteme für Zahnimplantate dar, da Titan aufgrund seiner vorteilhaften Volumeneigenschaften und ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit der heute am meistverwendete dentale Implantatwerkstoff ist. Die Biokompatibilität oxidiertes Titanoberflächen soll durch die Immobilisierung von Proteinen bzw. Proteinfragmenten, welche für die Anlagerung von Knochenzellen eine Rolle spielen, weiter erhöht werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Optik

2.1.1 Beschreibung einer Elektromagnetischen Welle

Licht ist eine elektromagnetische, transversale Welle. Die Feldvektoren des elektrischen und des magnetischen Feldes sind orthogonal zueinander und zur Ausbreitungsrichtung orientiert. E und B sind die elektrische und magnetische Feldstärke. Lösungen der Wellengleichung sind ebene Wellen, welche allgemein durch Sinusfunktionen beschrieben werden.

$$A(t) = A_0 \sin\left(-\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt) + \xi\right) \quad (1)$$

A = Amplitude, $A(t)$ = Amplitude zu einem beliebigen Zeitpunkt t , x = betrachteter Raumpunkt, v = Ausbreitungsgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge, ξ = Phasenwinkel.

In der Literatur werden Wellengleichungen meist in der *Euler'schen* Form geschrieben. Der elektrischen Feldvektor E und der magnetischen Feldvektor B sind gegeben durch

$$E(t) = E_0 \cdot e^{i(\omega t - x \cdot k)} \quad (2)$$

$$B(t) = B_0 \cdot e^{i(\omega t - x \cdot k)} \quad (3)$$

x = betrachteter Raumpunkt, k = komplexer Wellenzahlvektor, $\omega = 2\pi\nu$ Kreisfrequenz

2.1.2 Wechselwirkung von Licht und Materie

Wenn Licht von einem Medium in ein anderes eindringt, können mehrere Phänomene an der Phasengrenze auftreten, welche durch den komplexen Brechungsindex beschrieben werden. Der komplexe Brechungsindex setzt sich aus einem Realteil n und einem Imaginärteil k zusammen.

$$\tilde{n} = n - ik \quad (4)$$

n wird als Brechungsindex bezeichnet, k als imaginärteil des Brechungsindex. Für Dielektrika ist $k = 0$. Für absorbierende Stoffe ist $k > 0$. Imaginärteil k und Absorptionskoeffizient α sind miteinander verknüpft.

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha \cdot I(z) \quad (5)$$

I = Intensität, z = Eindringtiefe, α = Absorptionskoeffizient. Die Integration von (5) liefert

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (6)$$

I_0 ist die Intensität, bzw. das Amplitudenquadrat des E -Feldes, des Lichts an der Oberfläche des absorbierenden Mediums. Der Imaginärteil ist definiert als

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \alpha \quad \text{oder} \quad k = \frac{n \cdot \lambda_m}{4\pi} \cdot \alpha \quad (7)$$

λ = Wellenlänge im Vakuum, λ_m = Wellenlänge im Medium m

Die Intensität in einem absorbierenden Medium ist gemäß (6) auf 1/e des Ausgangswerts abgefallen, wenn $\alpha \cdot z = 1$. Dies entspricht einer Wegstrecke von

$$z = \frac{\lambda}{4\pi \cdot k} \quad \text{oder} \quad z = \frac{\lambda_m \cdot n}{4\pi \cdot k} \quad (8)$$

2.1.3 Reflexion und Transmission

Trifft ein Lichtstrahl auf eine Phasengrenze, so wird ein Teil des Lichts reflektiert, der Rest dringt in das neue Medium ein.

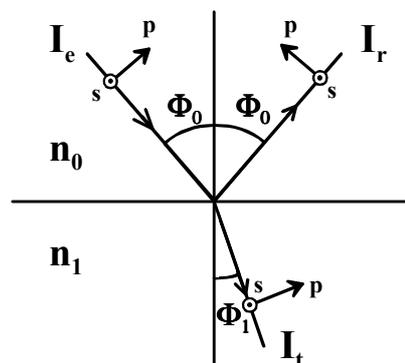


Abb. 2.1: Reflexion und Transmission eines Lichtstrahls beim Phasenübergang. p = parallel, s = senkrecht polarisierter Teilstrahl

Der Winkel von einfallendem und reflektiertem Lichtstrahl ist gleich.

$$\phi_e = \phi_r \quad (9)$$

Der Teil des Lichtes, welcher in das Medium II eindringt, ändert seine Richtung gemäß dem Gesetz von Snellius.

$$\tilde{n}_0 \sin \phi_0 = \tilde{n}_1 \sin \phi_1 \quad (10)$$

Für Dielektrika wird (10) zu

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 \quad (11)$$

Gleichung (11) besteht nur aus realen Zahlen und ist daher einfach zu lösen. In Gleichung (10) ist k_0 gewöhnlich null, da in den meisten Fällen Luft, ein nichtabsorbierendes Gas oder Wasser das Umgebungsmedium darstellt. Ist $k_l \neq 0$, dann ist auch ϕ_l komplex und hat damit nicht mehr die einfache Bedeutung eines Brechungswinkels.

Der Polarisationszustand muß bei der Berechnung der Transmissions- und Reflexionskoeffizienten berücksichtigt werden. Parallel (senkrecht) polarisiertes Licht ist auch nach der Reflexion parallel (senkrecht) polarisiert. Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten werden durch die *Fresnel'schen* Formeln beschrieben.

Parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ep}} = \frac{n_1 \cdot \cos \phi_0 - n_0 \cdot \cos \phi_1}{n_1 \cdot \cos \phi_0 + n_0 \cdot \cos \phi_1} = |r_p| \cdot e^{i \cdot \delta_{rp}} \quad (12)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ep}} = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \cos \phi_0}{n_1 \cdot \cos \phi_0 + n_0 \cdot \cos \phi_1} = |t_p| \cdot e^{i \cdot \delta_{tp}} \quad (13)$$

Senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{es}} = \frac{n_0 \cdot \cos \phi_0 - n_1 \cdot \cos \phi_1}{n_0 \cdot \cos \phi_0 + n_1 \cdot \cos \phi_1} = |r_s| \cdot e^{i \cdot \delta_{rs}} \quad (14)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{es}} = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \cos \phi_0}{n_0 \cdot \cos \phi_0 + n_1 \cdot \cos \phi_1} = |t_s| \cdot e^{i \cdot \delta_{ts}} \quad (15)$$

Die Beträge $|r_p|, |r_s|, |t_p|$ und $|t_s|$ stellen das Amplitudenverhältnis von einfallendem und reflektiertem bzw. transmittiertem Licht dar. $\delta_{rp}, \delta_{rs}, \delta_{tp}$ und

δ_{ts} sind die Phasenverschiebungen der reflektierten und transmittierten Teilstrahlen bezüglich des einfallenden Lichtes.

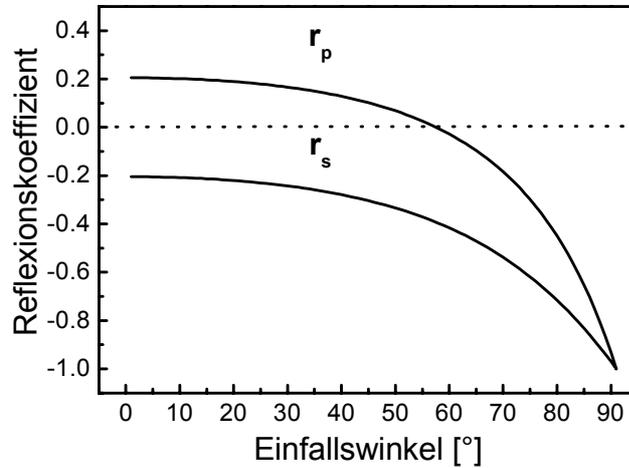


Abb. 2.2: Winkelabhängigkeit der Fresnelkoeffizienten für s - und p -polarisiertes Licht bei Reflexion an einer Grenzfläche Luft–BK7 ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$).

Der Reflexions- bzw. Transmissionsgrad [1] errechnet sich zu

$$\mathcal{R}^p = |r_p|^2 \quad \text{und} \quad \mathcal{R}^s = |r_s|^2 \quad (16)$$

$$T_p = \frac{n_1 \cdot \cos \phi_1}{n_0 \cdot \cos \phi_0} \cdot |t_p|^2 \quad \text{und} \quad T_s = \frac{n_1 \cdot \cos \phi_1}{n_0 \cdot \cos \phi_0} \cdot |t_s|^2 \quad (17)$$

Vergleicht man die Fresnelkoeffizienten (12), (14) für r_s und r_p so wird klar, daß der Verlauf der Reflektivitäten unterschiedlich sein muß. r_p durchläuft eine Nullstelle, beim entsprechenden Winkel ist die Reflektivität minimal, für nicht absorbierende Stoffe ist sie Null.

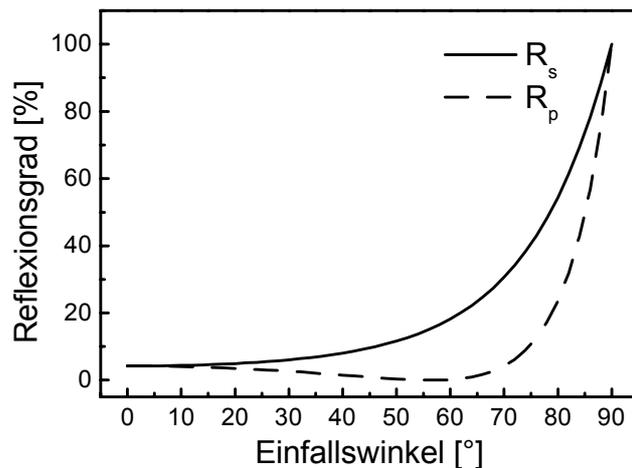


Abb. 2.3: Reflexionsgrad der Phasengrenze Luft-BK7 ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel

Bei nicht absorbierenden Stoffen ist der reflektierte Strahl somit vollständig s-polarisiert. Dieser Winkel wird als *Brewster-Winkel* bezeichnet. Es gilt:

$$\tan \phi_B = \frac{n_1}{n_0} \quad (18)$$

Für absorbierende Stoffe ist der Kurvenverlauf prinzipiell gleich, jedoch sinkt der Reflexionsgrad für p-polarisiertes Licht nicht auf Null.

Bei Reflexion und Transmission kommt es zur Phasenverschiebung zwischen eingestrahlttem und reflektiertem bzw. transmittiertem Licht.

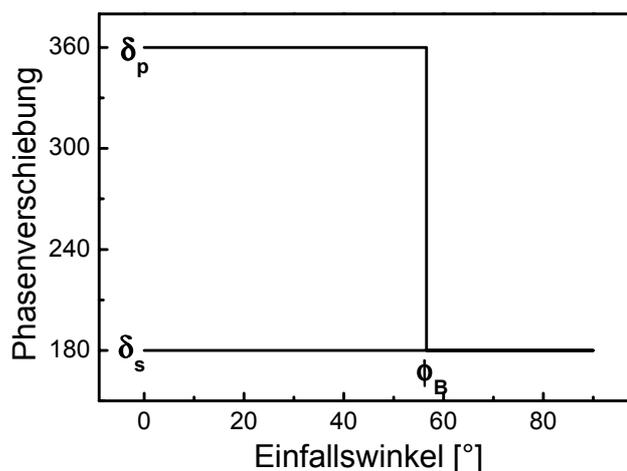


Abb. 2.4: Phasenverschiebung für s- und p-polarisiertem Licht bei der Reflexion an einem nicht absorbierenden, optisch dichteren Medium in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Luft-BK7 ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$)

Bei der Reflexion an einem Schichtsystem müssen die Reflexionen an jeder einzelnen Phasengrenze berücksichtigt werden.

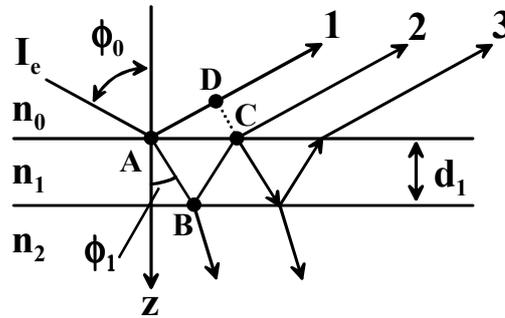


Abb. 2.5: Reflexion und Transmission an einem Schichtsystem

Der Reflexionskoeffizient eines Schichtsystems errechnet sich aus den Reflexionskoeffizienten der einzelnen Phasengrenzen.

$$R_p = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p \cdot e^{-i \cdot 2 \cdot \beta}}{1 + r_{01}^p \cdot r_{12}^p \cdot e^{-i \cdot 2 \cdot \beta}} \quad \text{und} \quad R_s = \frac{r_{01}^s + r_{12}^s \cdot e^{-i \cdot 2 \cdot \beta}}{1 + r_{01}^s \cdot r_{12}^s \cdot e^{-i \cdot 2 \cdot \beta}} \quad (19)$$

Der Index 01 bezeichnet den Fresnel-Reflexionskoeffizient der Phasengrenze zwischen Medium 0 und Medium 1.

Für β gilt:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{n}_1 \cos \phi_1 \quad (20)$$

Die Reflektivität eines Mehrschichtsystems errechnet wie in (16) zu

$$\mathcal{R}_p = |R_p|^2 \quad \text{und} \quad \mathcal{R}_s = |R_s|^2 \quad (21)$$

Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [2].

2.1.4 Dispersion des Brechungsindex

Der Brechungsindex \tilde{n} ist eine wellenlängenabhängige Größe. Diese Wellenlängenabhängigkeit wird als Dispersion bezeichnet. Zum Teil kann der Brechungsindex durch Formeln angenähert werden.

Parametrisierung nach Cauchy: für normale Dispersion, $\lambda > \lambda_0$, λ_0 ist die Absorptionswellenlänge

$$n(\lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{a_l}{\lambda^{2l}} = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (22)$$

$$k(\lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{b_l}{\lambda^{2l}} = E + \frac{F}{\lambda^2} + \frac{G}{\lambda^4} + \dots \quad (23)$$

Absorbiert ein Material erst im kürzeren Wellenlängenbereich, so kann eine exponentielle Parametrisierung zu besseren Ergebnissen führen. In diesem Fall wird (23) ersetzt durch

$$k(\lambda) = A_n \cdot e^{\left(\frac{1239,8}{\lambda} - E_{\text{Bandkante}}\right)} \quad (24)$$

Für nicht absorbierende Materialien kann die Parametrisierung nach Sellmeier angewendet werden.

$$n(\lambda) = \sqrt{A_n + \frac{B_n \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - C_n^2}} \quad \text{mit} \quad k(\lambda) = 0 \quad (25)$$

Absorbierende Materialien können mit einem Oszillatormodell nach Lorentz genähert werden.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \sum_{n=1}^m \frac{A_n^2}{(E_{\text{center}})_n^2 - E^2 + i \cdot E \cdot \nu_n} \right) \quad (26)$$

A = Amplitude, E_{center} = Energie des Oszillators, ε_{∞} = dielektrische Konstante des Kristallverbandes bei höheren Frequenzen, ν_n = Bandbreite des Oszillators

Für Metalle kann eine Parametrisierung nach Drude erfolgen.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{E(E + i \cdot \nu)} \right) \quad (27)$$

ω_p = Plasmafrequenz, ν = Dämpfung

Die Plasmafrequenz errechnet sich zu

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi \cdot n_e \cdot e^2}{m_e}} \quad (28)$$

n_e , e , m_e = Elektronendichte, -ladung, -masse

Für Gase kann nach Koch parametrisiert werden (Wasserstoff, Sauerstoff, Luft). Wegen der geringen Dispersion wird der Brechungsindex von Gasen meist mit $n = 1$ genähert.

$$n^2(\lambda) - 1 = n_0 + \frac{n_2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (29)$$

Für eine Parametrisierung des Brechungsindex über einen großen Wellenlängenbereich werden auch Kombinationen verschiedener Parametrisierungsmodelle eingesetzt.

2.1.5 Approximation effektiver Medien

In vielen Fällen handelt es sich bei untersuchten Systemen nicht um reine Phasen. Gemische, Legierungen und Verunreinigungen haben einen Einfluß auf die optischen Eigenschaften. Das gleiche gilt für Oberflächenrauigkeiten und ungleichmäßige Phasenübergänge. Die Approximation effektiver Medien (*effective medium approximation, EMA*) stellt eine Möglichkeit dar, die optischen Eigenschaften von heterogener Stoffe aus denen der reinen Phasen zu nähern. Eine allgemeine Beschreibung der optischen Konstanten eines Mischmediums findet sich in [3]. Hierbei handelt es sich um Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Gast- und Wirtsmedium:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_W}{\varepsilon - Y\varepsilon_W} = \sum_{n=1}^k f_n \cdot \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_W}{\varepsilon_n - Y\varepsilon_W} \quad (30)$$

ε = Dielektrizitätskonstante der Mischphase, ε_W = Wirtsmedium, ε_n = im Wirtsmedium eingeschlossene Komponente, f_n = Volumenbruch, Y = Faktor, welcher die Gestalt der eingeschlossenen Volumina beschreibt, er ist mit dem Depolarisationsfaktor (*screening factor*) verknüpft.

$$Y = \frac{1}{\text{Depolarisationsfaktor}} - 1 \quad (31)$$

Für kugelförmige Einschlüsse ist der Depolarisationsfaktor = 1/3 und $Y = 2$. Dieser Wert liefert für die meisten Mischphasen die besten Ergebnisse.

Werden für das Wirtsmedium spezielle Annahmen gemacht, so können weitere Approximationen formuliert werden, welche alle auf Gleichung (30) beruhen.

- Bruggemann-Medien-Approximation [4]:
Das Mischmedium besteht aus einem Wirtsmedium $\varepsilon = \varepsilon_W$ und einem ungeordneten, kugelförmigen Einschlüssen. Bei diesem Ansatz gilt:

$$0 = \sum_{n=1}^k f_n \cdot \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_W}{\varepsilon_n - Y \varepsilon_W} \quad (32)$$

- Maxwell-Garnett-Approximation:
Modell für makroskopische, dielektrische Einschlüsse in einem Dielektrikum, $\varepsilon_l = \varepsilon_W$.

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_l}{\varepsilon - Y \varepsilon_l} = \sum_{n=1}^k f_n \cdot \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_l}{\varepsilon_n - Y \varepsilon_l} \quad (33)$$

- Lorentz-Lorenz:
Modell für punktförmige Medien im Vakuum, $\varepsilon_W = 1$.

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - Y} = \sum_{n=1}^k f_n \cdot \frac{\varepsilon_n - 1}{\varepsilon_n - Y} \quad (34)$$

2.1.6 Der Polarisationszustand

Die meisten Lichtquellen emittieren Licht, dessen elektrische Feldvektoren gleichermaßen in alle Richtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung orientiert sind. Dies bezeichnet man als unpolarisiertes Licht. Zeigen alle elektrischen Feldvektoren in dieselbe Richtung, so spricht man von vollständig polarisiertem Licht. Beliebige Polarisationszustände werden als Superposition von zwei zueinander orthogonalen, linear polarisierten Wellen beschrieben [5].

$$E = E_x + E_y \quad (35)$$

Gemäß (2) ist

$$E_x = e_x E_{0x} e^{(i\omega t - i k \cdot z)} \quad (36)$$

$$E_y = e_y E_{0y} e^{(i\omega t - i k \cdot z + i\phi)} \quad (37)$$

E_{0x} , E_{0y} = Amplitude, e_x , e_y = Einheitsvektoren, k = Wellenzahl, ϕ = Phasenversatz.

Es sind folgende Polarisationszustände möglich:

Polarisation	E -Vektor	Phase, $m \in \mathbb{N}_0$
linear	Beliebig	$\phi = m \cdot \pi$
zirkular	$E_{0x} = E_{0y}$	$\phi = (2m+1) \cdot \pi/2$
elliptisch	$E_{0x} \neq E_{0y} \neq 0$	$\phi \neq m \cdot \pi$
	$E_{0x} = E_{0y} \neq 0$	$\phi \neq (2m+1) \cdot \pi/2 \neq m \cdot \pi$

Tab. 1: Mögliche Polarisationszustände durch Linearkombination zweier orthogonaler Teilstrahlen.

Neben dem vollständig polarisiertem Licht gibt es noch das unvollständig polarisierte, welches nicht mehr über (36) und (37) beschrieben werden kann. Eine mögliche Beschreibung gelingt durch die Stokes-Vektoren, bei denen die Dämpfung des Lichts beim Durchtritt durch unterschiedlich orientierte Polarisationsfilter für lineare und zirkulare Polarisation, sowie eines Graufilters beschrieben wird. Die optischen Elemente im Strahlengang werden durch Müller-Matrizen beschrieben. Eine ausführliche Behandlung von Stokes-Vektoren und Jones- bzw. Müller-Matrizen findet sich in [5-7].

2.2 Ellipsometrie

2.2.1 Grundlagen der Ellipsometrie

Die Ellipsometrie [6] [8] ist ein Meßverfahren, bei dem die Änderung des Polarisationszustandes von Licht bei Reflexion an einer Oberfläche oder an einem Schichtsystem gemessen wird (vgl. 2.1.3 Reflexion und Transmission). Die ermittelten ellipsometrischen Winkel stehen dabei in Zusammenhang mit Phasenversatz der s- und p-polarisierten Teilstrahlen. Hierbei wird die Differenz Δ des Gangunterschiedes $\delta = \phi_p - \phi_s$ der parallel und senkrecht polarisierten Teilstrahlen vor ($\delta_1 = \phi_{1p} - \phi_{1s}$) und nach ($\delta_2 = \phi_{2p} - \phi_{2s}$) der Reflexion bestimmt.

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (38)$$

Läßt man die Phasenbeziehung außer acht, so kann man die Änderung der Amplitude bei der Reflexion gemäß (19) formulieren. Das Betragsverhältnis ist

$$\tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (39)$$

Ψ kann Werte von 0° bis 90° annehmen.

Das Verhältnis der Fresnelkoeffizienten ist eine komplexe Größe

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} \quad (40)$$

Durch Einsetzen in (39) erhält man

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad \text{oder} \quad \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (41)$$

Gleichung (41) wird auch als *fundamentale Gleichung der Ellipsometrie* [6] bezeichnet. Mit ihr lassen sich durch Einsetzen von Gleichung (19) aus den ermittelten Δ und Ψ -Werten Schichtdicke und Brechungsindex bestimmen.

Durch eine ellipsometrische Messung bei einer Wellenlänge und einem Winkel können maximal zwei unbekannte Größen ermittelt werden. Ist die Anzahl der unbekannt Parameter >2 , so müssen entsprechend mehr Ψ - Δ -

Werte für die Berechnung herangezogen werden. Es stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl:

- es wird mit monochromatischer Lichtquelle unter mehreren Einfallswinkeln gemessen (*variable angle ellipsometry, VAE*)
- bei einem festen Einfallswinkel wird spektroskopisch gemessen (*spectroscopic ellipsometry, SE*)
- sowohl Winkel und Wellenlänge werden variiert (*variable angle spectroscopic ellipsometry, VASE*)

Die Datenauswertung erfolgt in diesen Fällen über eine nichtlineare Regression [9].

2.2.2 Vorteile der Ellipsometrie gegenüber der Reflektometrie

Da bei der Ellipsometrie nicht die Intensitäten gemessen werden, sondern die Änderung des Polarisationszustandes, können auch Schichtdicken im Atomlagenbereich untersucht werden. Während das Intensitätsunterschied nach Reflexion von s- und p-polarisiertem Licht bei kleinen Schichtdicken bzw. Schichtdickenänderungen sehr gering ist, kann eine um 10 x bis 100 x größere Änderung im Phasenversatz Δ bestimmt werden.

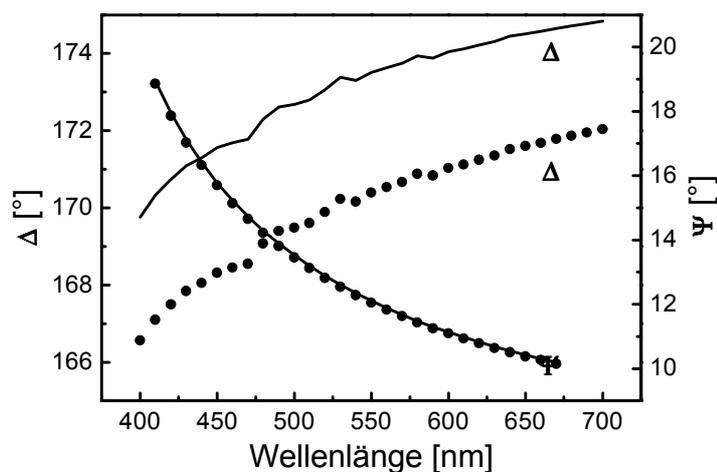


Abb. 2.6: Ψ und Δ für ein natives Oxid ($d=1,7\text{ nm}$) auf Silizium ohne (—) und mit (•) einer zusätzlichen Schicht von 1 nm Dicke ($n_{\text{Schicht}}=1,5$).

2.2.3 Ellipsometertypen

Die Anordnung der optischen Komponenten ist bei allen Ellipsometern ähnlich. Lichtquelle, Polarisator, Analysator und ggf. Compensator ($\lambda/4$ -Platte) sind entlang des Strahlengangs unter einem Winkel von 60 - 80 angeordnet.

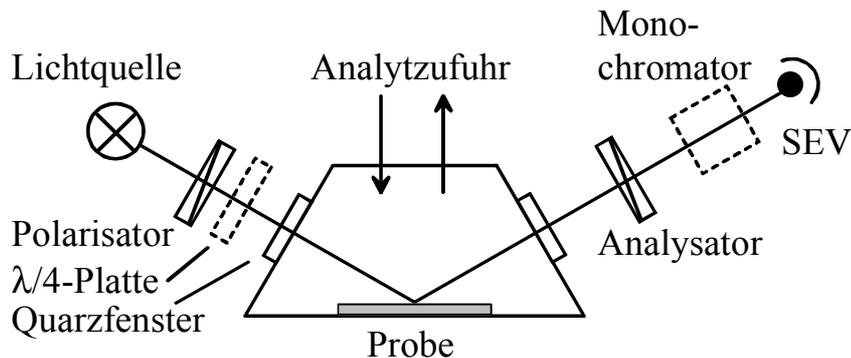


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers.

Bei monochromatischer Lichtquelle entfällt in Abb. 2.7 der Monochromator. Die $\lambda/4$ -Platte ist nur bei monochromatischer Lichtquelle üblich, unter Umständen kann aber auch darauf verzichtet werden. Je nach Lichtquelle, Auswertalgorithmus und bewegter optischer Komponente unterscheidet man zwischen mehreren Ellipsometertypen.

1. Null-Ellipsometer (*nulling ellipsometer*):
monochromatische Lichtquelle; Polarisator, Analysator und Kompensator werden in eine Position gebracht, wodurch das Licht komplett ausgelöscht wird. Die Winkelstellung der opt. Komponenten wird ausgewertet.
2. Polarisationsmoduliertes Ellipsometer (*polarization modulated ellipsometer; PME*):
monochromatische Lichtquelle; die Polarisation wird an einem günstigen Punkt entlang des optischen Weges moduliert (bewegter Polarisator oder Kompensator) und die Intensitätsänderung ausgewertet.
3. Rotierender Analysator / Polarisator / Kompensator Ellipsometer (*RAE / RPE / RCE*):
spektrale oder monochromatische Lichtquelle; es wird eine sinusförmig

modulierte Intensität detektiert und durch eine Fourier-Reihe ausgewertet.

4. Interferometrische Ellipsometer (*IF*):
monochromatische Lichtquelle; der Aufbau ähnelt einem Michelson-Interferometer, die Messzeiten sind kurz.

Weitere Ellipsometertypen setzen sich aus den verschiedenen Eigenschaften der oben genannten zusammen. Eine ausführliche Behandlung findet sich in [6].

2.2.4 Eingesetzte Ellipsometer

Für die vorliegende Arbeit kamen zwei kommerzielle Ellipsometer zum Einsatz.

1. *ES4G*, SOPRA (Paris, Frankreich)
2. *ELX-02-C*, Dr. Riss Ellipsometerbau (Ratzeburg, Deutschland)

Das ES4G ist ein spektroskopisches Ellipsometer mit rotierendem Polarisator und Doppelmonochromator mit Prisma und Gitter. Der Wellenlängenbereich erstreckt sich von 230 nm bis 930 nm. Die Anordnung der optischen Komponenten ist in Abb. 2.7 dargestellt. Der Doppelmonochromator (Prisma und Gitter) ist nach der Probe angeordnet, was den Nachteil hat, daß die Probe permanent mit zum Teil energiereichem UV-Licht bestrahlt wird. Weil die Wellenlängen im gewählten Bereich nacheinander vermessen werden müssen, ergeben sich zum Teil lange Meßzeiten. Bei der Messung erhält man eine sinusförmiger Intensitätsmodulation.

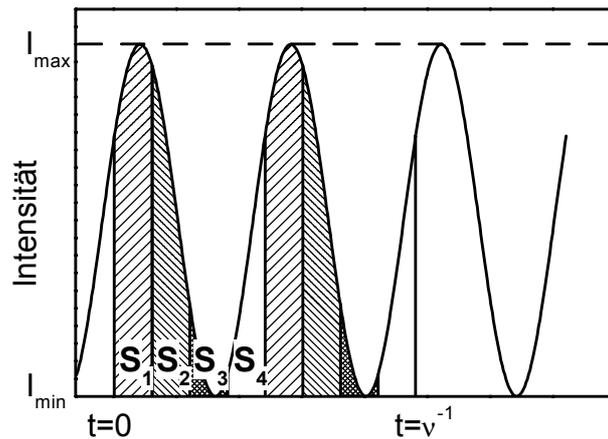


Abb. 2.8: Intensitätsverlauf bei konstanter Analysatorposition und gedrehtem Polarisator. Dreht man die Polarisationssebene um 360° , so wird der ursprüngliche Lage der Polarisationssebene zweimal durchlaufen, weshalb man für die Intensität zwei Sinusdurchgänge erhält.

Die Intensitäten werden für $t/8$ -Intervalle integriert und mit einer Fourierreihe ausgewertet.

$$I(t) = I_0 (1 + a_2 \cdot \cos(2\omega t) + b_2 \cdot \sin(2\omega t)) \quad (42)$$

I_0 ist die mittlere Intensität, a_2 und b_2 sind Fourierkoeffizienten. Sie werden aus den Integralen $S_{1...4}$ berechnet.

$$S_1 = \int_0^{t/8} I(t) dt \quad S_2 = \int_{t/8}^{t/4} I(t) dt \quad S_3 = \int_{t/4}^{3t/8} I(t) dt \quad S_4 = \int_{3t/8}^{t/2} I(t) dt \quad (43)$$

$$I_0 = \frac{1}{\pi} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) \quad (44)$$

$$a_2 = \frac{1}{2I_0} (S_1 - S_2 - S_3 + S_4) \quad (45)$$

$$b_2 = \frac{1}{2I_0} (S_1 + S_2 - S_3 - S_4) \quad (46)$$

Damit sind die ellipsometrischen Winkel zugänglich:

$$\tan \Psi = \frac{\sqrt{1+a_2}}{\sqrt{1-a_2}} \cdot \tan A \quad (47)$$

Der Faktor $\tan A$ berücksichtigt die Stellung des Analysator, welcher in eine für die Messung besonders günstige Stellung gebracht wird.

$$\cos \Delta = \frac{b_2}{\sqrt{1-a_2^2}} \quad (48)$$

Bei dem ELX-02-C handelt es sich um ein Polarisationsmoduliertes Ellipsometer. Als Lichtquelle kommt ein HeNe-Laser zum Einsatz. Für die Datenauswertung kann zwischen der harmonischen Analyse des Intensitätsprofils oder einem Algorithmus zur Minimumsuche gewählt werden. Durch die Messung wird die Ellipse, welche der E-Feldvektor nach der Reflexion beschreibt, ausgemessen.

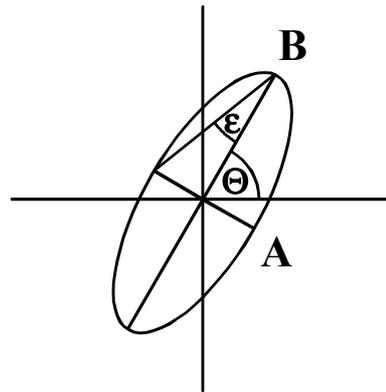


Abb. 2.9: Ellipse, welche durch den E-Feldvektor beschrieben wird. Die Ellipse kann durch Elliptizität ϵ und Orientierung Θ beschrieben werden. A und B sind die Hauptachsen.

Die ellipsometrischen Winkel lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ \chi_r \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \tan \Psi \cdot e^{-i\Delta} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \chi_i \end{pmatrix} \quad (49)$$

$$\chi_{r,i} = \frac{\tan \Theta_{r,i} + i \tan \epsilon_{r,i}}{1 - i \tan \Theta_{r,i} \cdot \tan \epsilon_{r,i}} \quad (50)$$

r = reflektiertes, i = eingestrahles Licht

Da bei der Messung zuerst die Lage und Intensität des Minimums A gemessen und danach die Intensität am Punkt B bestimmt wird, bezeichnet man diesen Ellipsometertyp auch als *Minsearch-Ellipsometer*.

2.2.5 Einfluß von Schichtänderung auf die Meßgrößen

Die Werte für Ψ und Δ sind eine Funktion der Wellenlänge, des Einfallswinkels und der optischen Eigenschaften des Substrats bzw. des Schichtsystems. Verfolgt man eine Schichtdickenänderung bei einer Wellenlänge unter mehreren Einfallswinkeln, so findet man bei nichtabsorbierende Schichten ab eines gewissen Schichtdickenzuwachses geschlossene Linien. In Abb. 2.10 erkennt man, daß für das Schichtsystem Luft / SiO₂ / Si ab einer SiO₂-Schichtdicke von 270 nm unter 60° Einfallswinkel eine geschlossene Linie im Ψ - Δ -Raum vorliegt. Da die Schichtdickenintervalle für einen kompletten Durchgang vom Einfallswinkel abhängen, kann die korrekte Schichtdicke durch die Messung unter mindestens zwei verschiedenen Winkeln bestimmt werden.

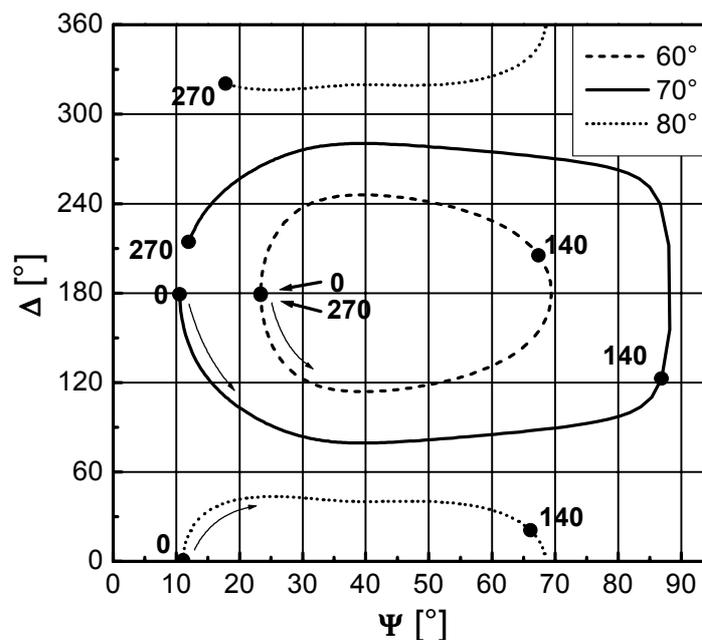


Abb. 2.10: Verlauf von Δ und Ψ für SiO₂ auf Silizium für eine 0 – 270 nm dicke SiO₂-Schicht bei einem Einfallswinkel von 60°, 70° und 80°.

Bei Schichtdickenänderungen im Bereich weniger nm und/oder geringfügiger Brechungsindexänderungen ist die Änderung von Δ und Ψ näherungsweise proportional.

$$\Delta(\Delta) \sim \Delta(\Psi) \sim \Delta(d) \quad \text{bzw.} \quad \Delta(\Delta) \sim \Delta(\Psi) \sim \Delta(n) \quad (51)$$

Die Meßwerte liegen in diesem Fall auf einer Geraden.

Im Gegensatz zu nichtabsorbierenden Materialien erhält man im Falle des Schichtwachstums absorbierender Stoffe keine in sich geschlossenen Linien, sondern spiralförmige Gebilde. Hat die Schicht eine Dicke erreicht, bei der es aufgrund der Absorption zu keiner meßbaren Reflexion an der Phasengrenze Schicht-Substrat kommt, werden für Ψ und Δ konstante Werte gemessen. In diesem Fall ist das Substratmaterial unsichtbar, das Schichtmaterial fungiert nun selbst als Substrat.

Da bei der spektroskopischen Ellipsometrie gewöhnlich bei 20 bis 200 Wellenlängen gemessen werden, ist bereits anhand des Verlaufs der Ψ - und Δ -Werte eine Abschätzung der Schichtdicke möglich.

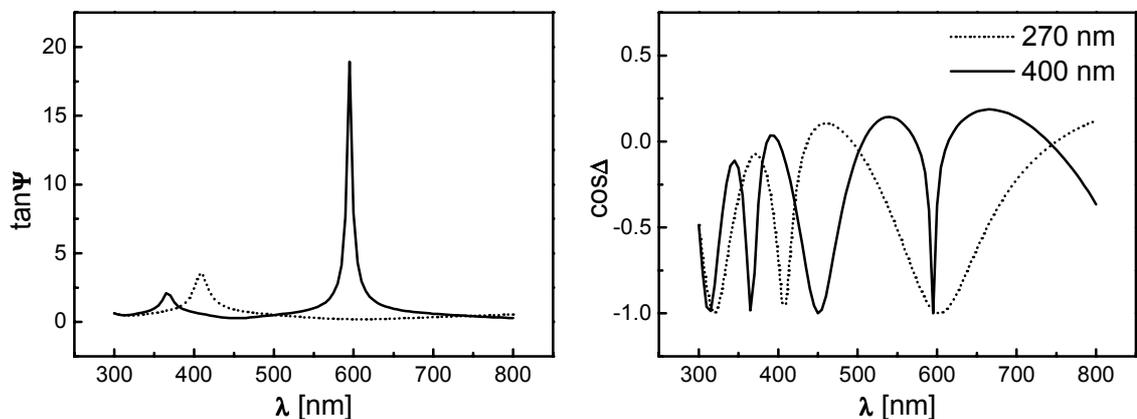


Abb. 2.11: Verlauf von $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ einer 270 nm und 400 nm dicken SiO_2 -Schicht auf Silizium.

Die Anzahl der Extrema in Abb. 2.11 gibt Aufschluß über die ungefähre Schichtdicke. Wichtig ist, daß über einen genügend großen Wellenlängenbereich und bei einer ausreichenden Anzahl von Wellenlängen gemessen wird. Bei Schichtdicken im Bereich mehrerer μm wird das Diagramm aufgrund der großen Anzahl der Extrema schnell unübersichtlich.

2.2.6 Durchführung der Messung

Zur Charakterisierung von Oberflächen und organischen und anorganischen Schichtsystemen muß folgendes beachtet werden:

1. die Oberfläche muß absolut sauber sein
2. die Schichten müssen homogen sein

3. bei Multischichtsystemen sollten die einzelnen Schichten jeweils nach ihrer Präparation gemessen werden
4. die optische Konstante des Umgebungsmediums muß bekannt sein ($n_{Luft} = 1$)
5. die Probe muß exakt ausgerichtet sein
6. die Meßzelle muß exakt im Strahlengang ausgerichtet werden, die Anisotropie der Meßkammerfenster muß berücksichtigt werden

Diese Voraussetzungen sind für eine sinnvolle Interpretation der gemessenen Ψ - Δ -Werte nötig.

Mit SOPRA ES4G:

Die Aufwärmphase des SEV und der Lampe beträt eine Stunde.

Der Einstrahlwinkel sollte nahe dem des Brewsterwinkels liegen, in den meisten Fällen hat sich ein Wert von 70° als günstig erwiesen. VASE-Messungen werden typischerweise bei 65° , 70° und 75° durchgeführt. Für Messungen unter Gas wird eine Aluminiummeßkammer mit Gasanschluß verwendet, Messungen in Flüssigkeit werden mit einer Teflonzelle durchgeführt. Die Meßkammerfenster bestehen aus 2 mm dickem Suprasil II, welche unter einem Winkel von 70° eingebaut werden. Somit trifft der Lichtstrahl senkrecht auf die Fenster und wird diese, unter Vernachlässigung der Fensteranisotropie, ohne Veränderung seine Polarisationszustandes durchdringen.

Die Intensität des auf den SEV fallenden Lichtes wird durch Variation der Spaltbreiten des Doppelmonochromators geregelt. Dadurch wird vermieden, daß der SEV im Bereich der Sättigung betrieben wird.

Normalerweise wählt man eine Wellenlänge, bei der die Lampe eine große Intensität hat und die Probe gut reflektiert. Die Spaltbreite darf weder zu groß gewählt werden, um eine Überlastung des SEV zu vermeiden, noch zu klein, damit das Signal zu Rausch Verhältnis nicht zu schlecht wird. Eine Spaltbreite zwischen 300 – 400 μm hat sich als brauchbar erwiesen.

Es kann entweder bei einer Wellenlänge zeitaufgelöst gemessen werden (kleinster Intervall 25 ms), oder über einen größeren Wellenlängenbereich

ex-situ. Typisch sind Wellenlängenbereiche von 300 – 800 nm mit 20 – 200 Meßpunkten.

Die Messungen wurden mit dem Programm ELLI452 von SOPRA durchgeführt, welches auch das Gerät ansteuerte. Die Datenauswertung wurde mit den Programmen ELLI_MRQ [10] und mit FILM WIZZARD (Scientific Computing International SCI, USA) durchgeführt.

Mit ELX-02-C:

Die Aufwärmzeit des Lasers beträgt eine Stunde.

Für Messungen in flüssiger Phase steht eine Teflonmeßzelle mit 70° Fenstern zu Verfügung. Messungen unter Gas wurden mit diesem Gerät nicht durchgeführt. Wegen der monochromatischen Lichtquelle wird bei unbekanntem Proben unter mehreren Winkeln gemessen. Da bei der Messung die Orientierung und das Verhältnis der Hauptachsen bestimmt wird, eine Bestimmung der Drehrichtung des elektrischen Feldvektors aber nicht stattfindet, muß gegebenenfalls die Elliptizität der erhaltenen Daten invertiert werden ($\Delta_{\text{korrigiert}} = 2\pi - \Delta$). Bei einer Elliptizität größer als 25° wird der optionale Compensator in den Strahlengang gebracht. Durch Drehen des Kompensators kann die Elliptizität des reflektierten Lichtes minimiert werden. Bei Verwendung des Kompensators muß vor der Messung der veränderte Polarisationszustand der Lichtquelle durch eine Messung unter 90° ermittelt werden, dabei sollte die Lichtquelle eine Elliptizität < 25° aufweisen.

2.3 Statische und dynamische Kontaktwinkelmessung

2.3.1 Oberflächenspannung

Ganz allgemein gilt für ein Gleichgewicht

$$G = \min. \quad \text{und} \quad dG = 0 \quad (52)$$

Soll eine Oberfläche vergrößert werden, so muß Arbeit zur Überwindung zwischenmolekularer Kräfte geleistet werden. Für den isobaren–isothermen Fall gilt:

$$dW = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \cdot dA = \sigma \cdot dA \quad (53)$$

Dabei ist dA der Flächenzuwachs und σ die Oberflächenspannung [11][12]. Die Gibbs-Energie setzt sich aus seinem Volumen- und seinem Oberflächenanteil zusammen. Sie ist minimal für größtes Volumen bei kleinster Oberfläche, weshalb z.B. Wassertropfen in der Schwerelosigkeit Kugelform annehmen. Für den umgekehrten Fall, bei der zwei Grenzflächen des gleichen Festkörpers oder Flüssigkeit miteinander in Kontakt kommen, wird Kohäsionsenergie frei.

$$(dW_{kohäs})_{T,p} = -2 \cdot \sigma \cdot dA \quad (54)$$

Kommen zwei Phasen A und B miteinander in Kontakt, so ist die Grenzflächenspannung von Bedeutung. Sie wird analog (53) definiert (Dupré-Gleichung):

$$\sigma_{AB} = \left(\frac{dG^A}{dA^A} \right)_{T,p} + \left(\frac{dG^B}{dA^B} \right)_{T,p} - \left(\frac{dW_{adhäs}}{dA^{AB}} \right)_{T,p} \quad (55)$$

Die Adhäsionsarbeit $W_{adhäs}$ ist dabei analog zur Kohäsionsarbeit aus (54) die Energie, die beim Kontakt je einer Einheitsfläche von A und B frei wird.

Die Grenzflächenspannung σ zwischen verschiedenen Materialien bestimmt z.B. die Assoziation bzw. Dispersion einer Substanz in flüssiger Phase oder die Benetzung von Festkörperoberflächen [13]. Metalle haben in der Regel sehr hohe Werte für σ . Das hat zur Folge, daß dünne Metallfilme auf nichtmetallischem Untergrund dazu neigen, Cluster zu bilden.

2.3.2 Statische Kontaktwinkelmessung

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und fester Phase erfolgt durch Kontaktwinkelmessung. Aus dem Kontaktwinkel Θ kann σ über die *Young-Gleichung* berechnet werden:

$$\cos \Theta = (\sigma^{sg} - \sigma^{sl}) / (\sigma^{lg}) \quad (56)$$

Die Indizes bezeichnen die beiden Phasen, zwischen denen die Grenzflächenspannung besteht: fest (s), flüssig (l) und gasförmig (g). Grafisch kann (56) über Vektoren dargestellt werden.

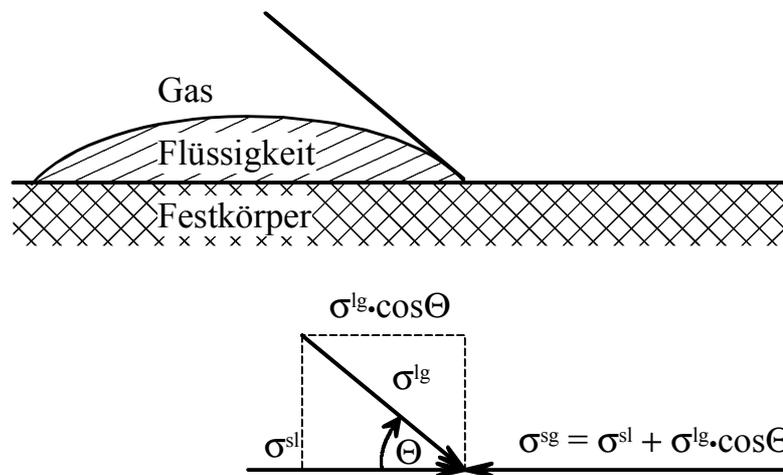


Abb. 2.12: Benetzungswinkel Θ eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche.

Die Oberflächenspannung von Festkörpern lässt sich durch geeignete Oberflächenmodifikation beeinflussen; die von Flüssigkeiten durch Zugabe von Substanzen (z.B. Tenside).

2.3.3 Bestimmung der Oberflächenenergie

Owens, Wendt, Rabel und Kaelble postulierten die Existenz eines polaren Anteils (Wechselwirkung permanenter Dipole), sowie eines dispersen Anteils (Wechselwirkung induzierter Dipole) an der Grenzflächenspannung. Die Gesamtgrenzflächenspannung ist also die Summe der dispersen und polaren Anteile:

$$\sigma = \sigma^{dispers} + \sigma^{polar} \quad (57)$$

Kommen zwei Phasen in Kontakt, so wechselwirken entlang der Grenzfläche nur polare mit polaren, disperse mit dispersen Anteilen der jeweiligen Grenz-

flächenspannung. Bei bekannten polaren und dispersen Anteilen der Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten, kann der polare und disperse Anteil der Oberflächenspannung von Festkörpern bestimmt werden. Für eine Flüssigkeit (l) und einen Festkörper (s) gilt:

$$\sigma_l = \sigma_l^d + \sigma_l^p \quad \text{und} \quad \sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad (58)$$

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} - 2\sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \quad (59)$$

Unter Einbeziehung der *Young'schen Gleichung*

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (60)$$

läßt sich eine grenzflächenenergetische Zustandsgleichung für den Kontaktwinkel formulieren.

$$\cos \Theta = fkt(\sigma_s; \sigma_s^d; \sigma_l; \sigma_l^d) \quad (61)$$

Für einen Satz von Testflüssigkeiten mit unterschiedlichen σ^d und σ^p ergibt sich eine Geradengleichung $y = m \cdot x + b$. Für die x - und y -Werte gilt:

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l - \sigma_l^d}{\sigma_l^d}} = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} \quad \text{und} \quad y = \frac{1 + \cos \Theta}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} \quad (62)$$

Die Steigung m der Regressionsgerade, sowie ihr Schnittpunkt mit der Ordinate bei $x = 0$ erlauben die Berechnung der Grenzflächenspannung des Festkörpers:

$$\sigma_s^p = m^2 \quad \text{und} \quad \sigma_s^d = b^2 \quad (63)$$

2.3.4 Dynamische Kontaktwinkelmessung

Die Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels erfolgt durch kontinuierliches Eintauchen und Herausziehen des zu untersuchenden Objekts in die Flüssigkeit, bei gleichzeitiger Messung der Gewichtskraft. Zweckmäßigerweise ist die Geometrie des Objekts einfach, gewöhnlich verwendet man rechtwinklige, nicht zu dicke Plättchen.

Wird das zu untersuchende Plättchen in Kontakt mit der Flüssigkeit gebracht, die Waage tariert, und danach das Plättchen eingetaucht und wieder herausgezogen, so kann der Kontaktwinkel bestimmt werden.

$$\cos \Theta = \frac{F_{\text{Auftrieb}} + F_{\text{Wilhelmy}}}{l_b \cdot \sigma_{lg}} \quad (64)$$

Für rechteckige Proben nimmt die Auftriebskraft linear mit der Eintauchtiefe zu, während die Benetzungskraft F_{Wilhelmy} entlang der benetzten Länge l_b konstant ist. Für den Auftrieb gilt:

$$F_{\text{Auftrieb}} = \rho_{\text{Flüssigkeit}} \cdot g \cdot l \cdot b \cdot d \quad (65)$$

ρ = Dichte der Flüssigkeit, g = Erdbeschleunigung, l = Länge des Plättchens, b = Plättchenbreite, d = Eintauchtiefe.

Durch Geradenregression erhält man den Wert F_W bei der Eintauchtiefe Null. Mit Glg. (64) läßt sich der Fortschreitekontaktwinkel (advancing), sowie der Rückschreitekontaktwinkel (receding) berechnen.

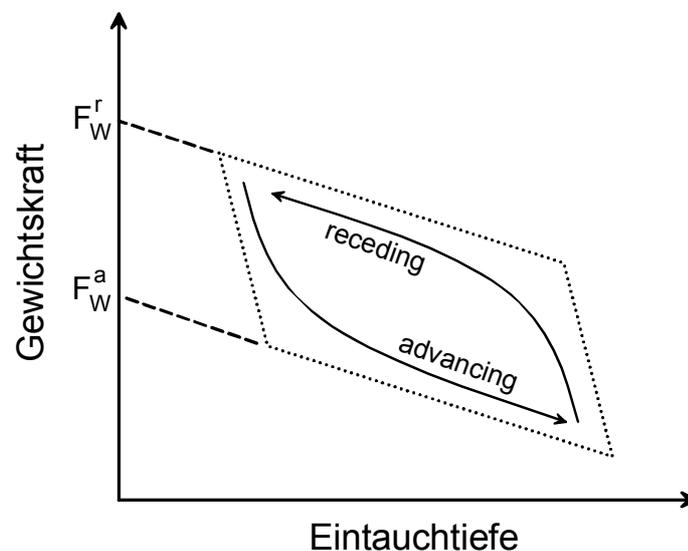


Abb. 2.13: Kraft versus Eintauchtiefe.

Der auf diese Weise bestimmte Winkel integriert die Benetzungseigenschaften der Probe über eine größere Fläche in einem einzigen Haupttrandwinkel.

2.4 Polymerquellung

Wird der Gasraum über einer Polymeroberfläche mit flüchtigen Komponenten (*Volatile Organic Compounds, VOCs*) angereichert, kommt es bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes zu einer Diffusion von Molekülen in das Polymer, was mit einer Volumenzunahme (*Quellung*) verbunden ist. In Abb. 2.14 ist der Quellprozeß am Beispiel eines Polymerfilms schematisch dargestellt.

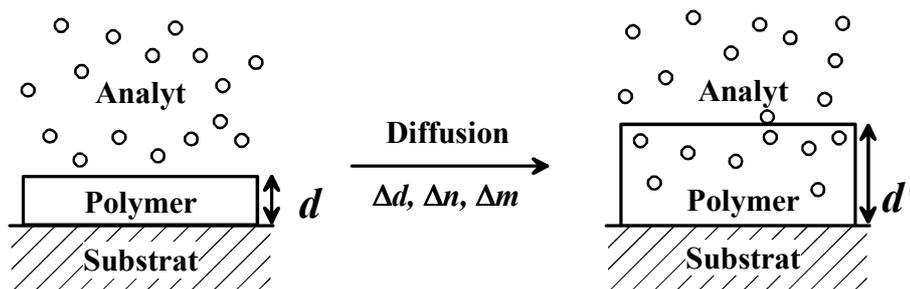


Abb. 2.14: Quellung einer Polymerschicht durch Aufnahme von Lösemittelmolekülen.

Bei der Quellung kommt es zu einer Massenaufnahme Δm und damit zur Zunahme der Schichtdicke um den Betrag Δd . Da der gequollene Polymerfilm auch als eine Mischung von Polymer und Analyt betrachtet werden kann, verändert sich der Brechungsindex um den Betrag Δn . Während Veränderungen der Schichtdicke und des Brechungsindex über optische Methoden ausgewertet werden können, ist die Massenzunahme über Quarzmikrowagen zugänglich.

Für das Sorptionsverhalten [14] von Analytmolekülen in Polymere kennt man mehrere Typen.

Sorption nach Henry:

Der einfachste Fall ist die Sorption nach Henry. Dabei besteht ein linearer Zusammenhang zwischen sorbierter Stoffmenge c und Partialdruck p des Lösemittels. Die Proportionalitätskonstante S ist der Löslichkeitskoeffizient. Für die Sorptionsisotherme gilt:

$$c = S \cdot p \quad (66)$$

Die Sorption nach Henry wird beobachtet, wenn die Wechselwirkungskräfte von Lösemittel-Lösemittel und Lösemittel-Polymer geringer sind als zwischen Polymer-Polymer.

Sorption nach Langmuir:

Die Beschreibung der Sorption nach Langmuir wird angewandt, wenn bei einem Sorptionsvorgang eine Sättigung beobachtet wird. Dieser Fall tritt auf, wenn im Polymer nur eine begrenzte Anzahl von Bindungsstellen oder Poren vorhanden ist, welche von Analytmolekülen besetzt werden können.

$$c = \frac{c' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (67)$$

c ist die Konzentration an sorbiertem Lösemittel, c' ist die Sättigungskonzentration, b ist die Affinitätskonstante und p ist der eingestellte Partialdruck.

Sorption nach Flory-Huggins:

Bei diesem Sorptionstyp erhöht sich die Löslichkeit von Lösemittelmolekülen bei steigender Konzentration. Er wird bei Systemen beobachtet, bei denen die Wechselwirkungskräfte zwischen Lösemittel-Lösemittel stark im Vergleich zu den Kräften zwischen Lösemittel-Polymer sind. Für unpolare Systeme läßt sich das Sorptionsverhalten über den Dampfdruck des Lösemittels p_c , dem Volumenbruch des Lösemittels im Polymer ϕ_1 , dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ , und dem Dampfdruck des im Polymer sorbierten Lösemittels p beschreiben.

$$\ln \frac{p}{p_c} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi (1 - \phi_1)^2 \quad (68)$$

Eine schematische Darstellung der Sorptionsisothermen für unterschiedliche Sorptionsverhalten ist in Abb. 2.15 dargestellt.

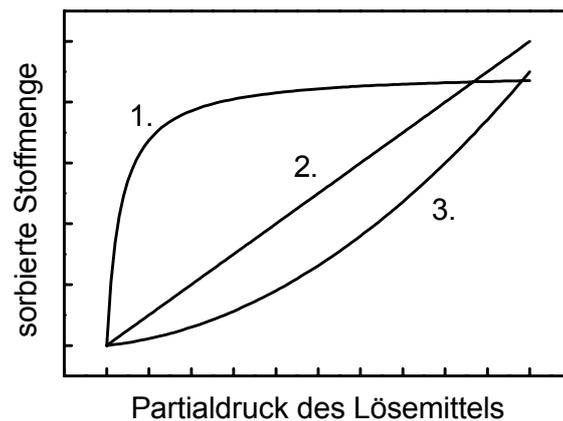


Abb. 2.15: Schematische Darstellung des Sorptionsverhaltens nach Henry (1), Langmuir (2) und Flory-Huggins (3).

Der Quellvorgang lässt sich als ein Materialtransport aus dem Umgebungsmedium in das Polymer beschreiben, welcher in Folge eines Konzentrationsgefälles eintritt. Dabei ändert sich die Konzentration der Analytmoleküle im Polymer bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Beschreibung des Diffusionsvorgangs geschieht über das zweite *Fick'sche* Gesetz [15].

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (69)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (69) ist die Analytkonzentration im Polymerfilm in Abhängigkeit von Ort und Zeit.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden Messungen an gequollenen Polymerschichten durchgeführt und auf die Auswertung dynamischer Prozesse verzichtet. Untersuchungen des Diffusionsprozesses an dünnen Polymerfilmen, welche mit RfS durchgeführt wurden, finden sich in [16].

3 Material und Methoden

3.1 Chemikalien und Materialien

Feinchemikalien und Lösungen wurden in p.a. Qualität von den Firmen Merck, Darmstadt und Fluka, Neu-Ulm bezogen.

Silane wurden von den Firmen ABCR (Karlsruhe) und Fluka (Neu-Ulm) bezogen.

Dicarboxy-Polyethylenglycol (DC-PEG, MG = 2000 g/mol) wurde von Rapp Polymere, Tübingen bezogen.

Siliziumsubstrate stammen von den Firmen Wacker Chemie, Burghausen und Bosch, Reutlingen.

BK7-Glas wurde von der Firma Langenbrinck (Emmendingen) bezogen.

PI2540, PI2566, PI2611 stammen von DuPont, USA. UE2010 stammt von der BASF, Ludwigshafen. C138 stammt von Technochemie, Dossenheim.

Titangranulat und zu Tabletten gepreßtes Titandioxid stammen von der Firma Balzers, Lichtenstein.

3.2 Geräte

- Spektralellipsometer ES4G, Sopra, Paris
- Minsearch Ellipsometer ELX-02-C enhanced, DRE, Ratzeburg
- Kontaktwinkelgerät CAM 200, KSV, Helsinki
- Tensiometer DCAT 10, Dataphysics, Leinfelden-Echterdingen
- Oberflächenprofilometer, Alphastep 500, Tencor Instruments, Mountain View, Californien.
- Aufdampfanlage PLS 570, Pfeiffer-Vakuum, Asslar
- Aufdampfanlage BA-500, Balzers, Lichtenstein

- Spincoater Convac 1001, Convac, Wiernsheim
- Plasmaverascher 100-E Plasma System, TePla TechnicsPlasma GmbH, Kirchheim b. München

3.2.1 Gasmischanlage

Für die Charakterisierung von Quellprozessen in der Gasphase muß die Konzentration des Analyten kontrolliert werden. Dies geschieht am zweckmäßigsten mit einer Gasmischanlage [16],[17], wie sie in Abb. 3.1 dargestellt ist. Ein durch Massenflußregler kontrollierter Strom von synthetischer Luft wird in thermostatisierten Verdampfern mit Analyt gesättigt (c_s). Durch das Mischen von analytgesättigter (I_{Analyt}) und unbefrachteter Luft (I_{Luft}) wird die gewünschte Konzentration (c) eingestellt.

$$c = \frac{I_{Analyt}}{I_{Analyt} + I_{Luft}} \cdot c_s \quad (70)$$

Durch Parallelschalten mehrerer Verdampfereinheiten lassen sich auch binäre, ternäre, etc. Gasgemische herstellen.

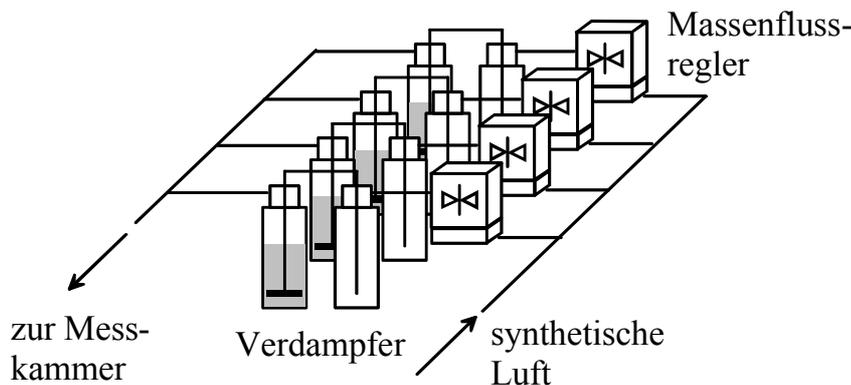


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Gasmischanlage

Der Sättigungsdampfdruck eines Lösungsmittels ist eine Funktion der Temperatur und kann durch die Formel von Antoine beschrieben werden [18].

$$\lg(p) = A - \frac{B}{t + C} \quad (71)$$

Mit den in Tab. 3.1 aufgeführten stoffspezifischen Parameter lassen sich durch Einsetzen in (71) die Sättigungsdampfdrücke in Torr berechnen.

Stoff	Molmasse	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	ppm ^{20°}
Wasser	18,02	8,184254	1791,3	238,1	23,073
Methanol	32,04	8,08029	1581,993	239,711	128,270
Ethanol	46,07	8,04389	1552,601	222,419	57,340
1-Propanol	60,10	7,75123	1441,705	198,859	19,189

Tab. 3.1: Parameter für die Berechnung der Sättigungskonzentration nach Antoine für einige ausgewählte Stoffe

3.3 Reinigung der Substrate

Glas und Silizium:

Die Reinigung der Substrate geschah in einer Mischung aus konzentrierter H₂SO₄ und 30%iger H₂O₂ (3:1) 15 min lang im Ultraschall. Danach wurde mit bidestilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Titan:

Die Titanbeschichteten Gläser wurden in einem Sauerstoffplasma bei 0,8 mbar_{O₂} und 300 W_{HF} 5 min gereinigt.

3.4 Schichtpräparation

Die Ellipsometrie stellt an die präparierten Schichten hohe Anforderungen. Die Polymerfilme müssen über die Fläche des Messflecks (ca. 4 x 7 mm²) homogen sein.

3.4.1 Präparation der Polymerfilme

Staubeinschlüsse und schlechte Benetzung der Substratoberfläche durch den Polymerfilm stellen die größten Probleme dar. Durch Präparation in einem Reinraum (Klasse 1000), Verwendung staubfreier bzw. gefilterter Lösungsmittel, Zentrifugieren der Polymerlösungen und Oberflächenmodifikation der Substrate mit einem Haftvermittler wurden die Beschichtungsparameter dem jeweiligen Polymer angepasst.

Name Hersteller	Strukturformel
PI2540 DuPont®	
PI2566 DuPont®	
PI2611 DuPont®	
Ultrason E210 BASF®	
Compimide 183 Technochemie®	

Tab. 3.2: Strukturformeln der eingesetzten Polymere

Die Beschichtung geschah mit einer Lackschleuder (*Spin-coater*) durch Aufbringen von 20 bis 80 μl Polymerlösung (5 – 20 % in NMP) auf das Substrat und anschließendem Schleudern bei 3000 – 9000 U/min. Lösungsmittelreste im Polymerfilm wurden durch kurzzeitiges Erhitzen auf etwa 80°C ausgetrieben (*Soft-Bake*). Die Ausbeute an brauchbaren Schichten betrug danach etwa 20%. Schließlich wurde unter Stickstoffatmosphäre getempert (*Hard-Bake, Curing*), wobei eine Imidisierung der Polyamidsäure und eine

Vernetzung der Schichten erfolgte. Durch Überschreiten der Glasstemperatur wird eine Volumenrelaxation erreicht.

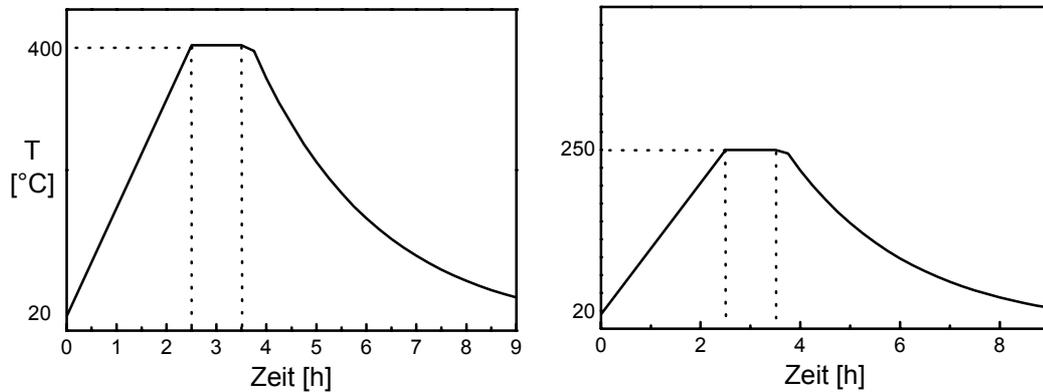


Abb. 3.2: Temperaturverlauf für das Tempern der Polyimide (links) und des Polyethersulfons (rechts) unter Stickstoff. Die Temperaturrampe beträgt 2,5 K/min. Nach Erreichen der Endtemperatur wird diese 1 h gehalten, danach wird der Ofen abgeschaltet.

3.4.2 Präparation der Ti-Filme

Gereinigte Glassubstrate wurden in einer Aufdampfanlage (PLS 570, Pfeiffer-Vakuum, Asslar) durch Elektronenstrahlverdampfung mit Titan beschichtet. Die Aufdampfrate und Schichtdicke wurde über einen Quarzmonitor verfolgt. Die Dicke der Titanschicht wurde zusätzlich durch eine Oberflächenprofilmessung kontrolliert.

Die Aufdampfparameter waren:

- Restgasdruck: $7 \cdot 10^{-8}$ mbar
- Anodenspannung: 10,12 kV
- Anodenstrom: 75 – 95 mA
- Aufdampfrate: 0,3 – 0,4 nm/s
- Titanfilmdicke: ca. 250 nm

Die Aufdampfrate wurde zu Beginn des Prozesses durch Regelung des Anodenstroms auf etwa 0,38 nm/s eingestellt.

3.4.3 Präparation der TiO₂-Filme

Titandioxid wurde in einer Balzers BA-500 durch Elektronenstrahlverdampfung von TiO₂-Tabletten hergestellt. Die Schichtdickenzunahme wurde durch einen Quarzmonitor verfolgt, welcher wegen fehlender Kühlung nur bedingt einsetzbar war. Die Schichtdicke und der Brechungsindex wurden durch Oberflächenprofilmessung und Spektrale Ellipsometrie bestimmt.

Die Aufdampfparameter waren:

- Restgasdruck: 10^{-5} mbar
- Anodenspannung: 6 kV
- Anodenstrom: 65 – 75 mA
- Aufdampfrate: 0,07 nm
- TiO₂-Filmdicke: 150 – 200 nm

3.4.4 Präparation der Silan-Filme

Frisch gereinigte Substrate wurden in einer Lösung aus 0,2 Vol.% Silan in Toluol bei Raumtemperatur beschichtet. Die Verweildauer in der Silanlösung betrug für Chlorosilane 15 min, für Methoxy- und Ethoxysilane 60 min.

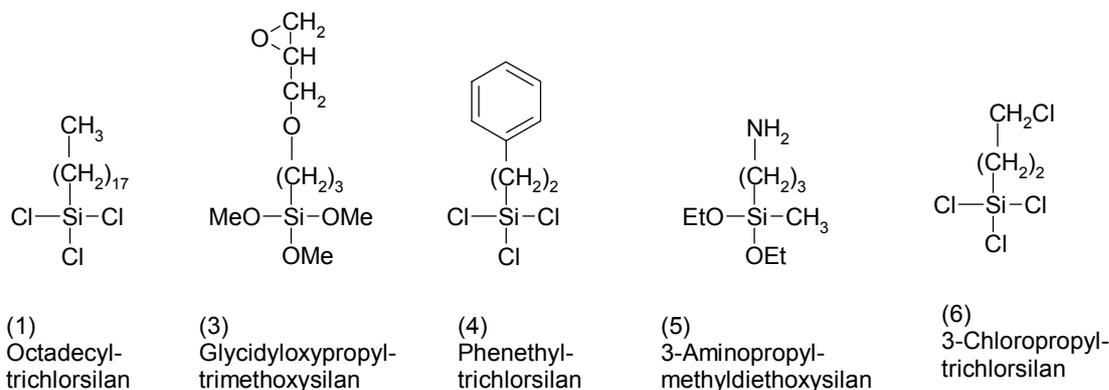


Abb. 3.3: Eingesetzte Silane

Da die Silane mit Wasser unter Bildung von Polykondensationsprodukten reagieren, wurde das Reaktionsgefäß abgedeckt und die Substrate nach Entnahme aus der Reaktionslösung sofort mit Toluol gespült und mit Stickstoff getrocknet. Da Wasserspuren für die Ausbildung einer geschlossenen Monolage nötig sind [19], wurde auf den Einsatz von absolutem Toluol verzichtet.

4 Ergebnisse

4.1 Oberflächenenergie von Glassubstraten

Im Gegensatz zu Transducern für die biomolekulare Erkennung, bei denen die Biomoleküle kovalent immobilisiert werden, kommen in den polymerbasierten Sensorsystemen für die Gasanalytik im Allgemeinen nicht kovalent gebundene Polymerfilme zum Einsatz. Um dennoch ein Höchstmaß an Haftung und die damit verbundene Stabilität und Lebensdauer zu gewährleisten, werden Haftvermittler eingesetzt. Bei Glas- und Metalloberflächen handelt es sich dabei meist um Silane, welche die Oberflächenenergie günstig beeinflussen. Durch die Wahl geeigneter End- oder Seitengruppen kann auch eine Funktionalisierung der Oberfläche erfolgen, was unter Umständen zu einer zusätzlichen Polymer-Festkörper-Wechselwirkung führt.

4.1.1 Alterung von Glasoberflächen

Eine Voraussetzung für die Präparation von Silanschichten ist eine gründliche Reinigung und Aktivierung der Substratoberfläche. Dafür eignen sich die Sauerstoffplasmareinigung und die naßchemische Reinigung mit einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Ultraschallbad. Da bei der naßchemischen Reinigung auch die beim Zersägen der Silizium- und Glassubstrate entstehenden Stäube entfernt werden, wurde dieser Methode der Vorzug gegeben. Frisch gereinigten Substrate haben eine große Oberflächenenergie, was sich in der sehr guten Benetzbarkeit widerspiegelt. Um den Einfluß der Temperatur und der Lagerzeit auf den Alterungsprozeß einer BK7-Glasoberfläche zu bestimmen, wurde der Kontaktwinkel von Wasser auf unterschiedlich gelagerten Gläsern gemessen. Dabei zeigte sich, daß bei Raumtemperatur gelagerte Gläser über mehrere Tage einen Wasserkontaktwinkel von $< 5^\circ$ aufweisen, während höhere Temperaturen in kürzerer Zeit zu einem deutlichen Anstieg des Kontaktwinkels führen. Die Zunahme des Kontaktwinkels ist auf eine Abnahme der an der Oberfläche

vorhandenen Silanolgruppen infolge von Kondensationsreaktionen zurückzuführen.

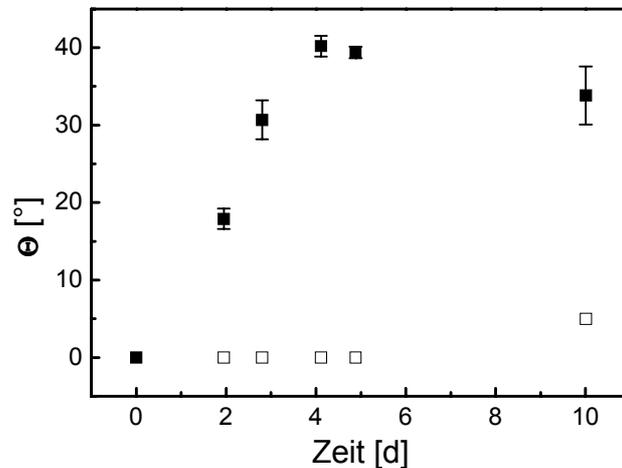


Abb. 4.1: Veränderung des Kontaktwinkels von Wasser während der Alterung von gereinigten BK7-Glasoberflächen durch Lagerung bei Raumtemperatur (\square) und im Trockenschrank bei 90°C (\blacksquare).

4.1.2 Oberflächenmodifikation von Glas- und Quarzoberflächen

Zur Bestimmung der geeigneten Reaktionsdauer für Ethoxy- bzw. Methoxysilanen und Chlorosilane wurden Silanisierungsexperimente mit nativ oxidierten Siliziumsubstraten durchgeführt, da die in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsdauern von wenigen Minuten [20] bis zu mehreren Stunden [19] reichen. Die ellipsometrischen Winkel des Schichtsystems Luft / Silan / natives Oxid / Silizium liegen zudem in einem für das eingesetzte Ellipsometer besonders günstigen Bereich, weshalb die Sensitivität hier besonders groß ist (vgl. Abb. 2.6). Die Schichtdicke und der Kontaktwinkel von Wasser auf modifizierten Siliziumsubstraten wurden ex-situ bestimmt. Die Ergebnisse stimmen mit den Literaturwerten aus ähnlichen Experimenten überein [21].

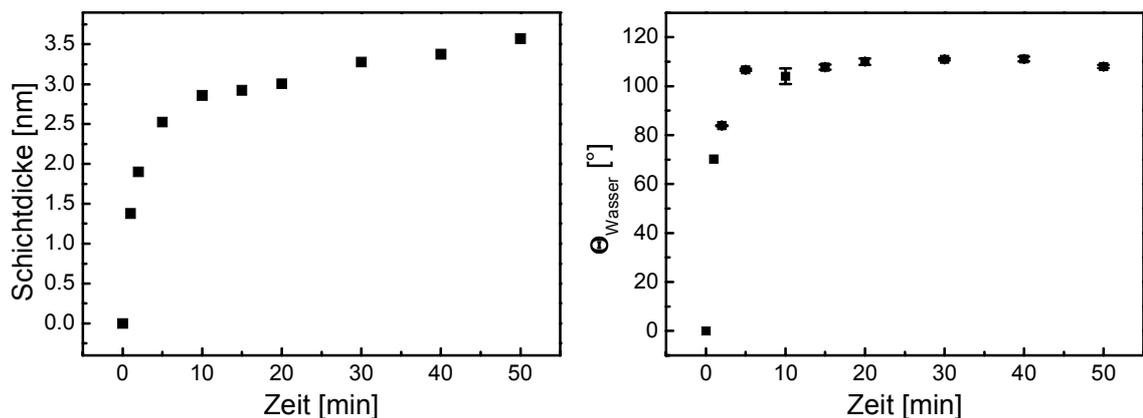


Abb. 4.2: Silanisierung von Silizium mit ODTS

Berechnet man die erwartete Schichtdicke für ein all-trans ständiges ODTS-Molekül, so ergibt sich ein Wert von 2,4 nm. In Abb. 4.2 erkennt man, daß nach etwa 10 min die Ausbildung einer etwa 2,9 nm dicken Silanschicht abgeschlossen ist. Die größere Schichtdicke muß auf sedimentierte Polykondensationsprodukte zurückgeführt werden, welche sich durch Feuchtigkeit im Lösungsmittel gebildet haben. Verlängert man die Reaktionszeit, so scheiden sich weitere Kondensationsprodukte ab. Eine kovalente Anbindung dieser Polymere an die Oberfläche ist unwahrscheinlich. Während diese Schichtdickenzunahme ellipsometrisch verfolgt werden kann, haben die Kondensationsprodukte kaum oder gar keinen Einfluß auf die Polarität der Oberfläche. Für ODTS wurde in [22] ein Fortschreitewinkel von $112^\circ \pm 2^\circ$ bestimmt, was mit den vorliegenden Meßergebnissen übereinstimmt.

Die Reaktionskinetik des Methoxysilans ist etwas langsamer. Die berechnete Schichtdicke von etwa 1,1 nm wird nach 1 h erreicht. Während bei Chlorosilanen die Hydrolyse zum Silanol schnell verläuft, benötigt die Hydrolyse der Methoxysilanbindung mehr Zeit. Wieder wird eine weitere Schichtdickenzunahme durch Sedimentation von Kondensationsprodukten beobachtet.

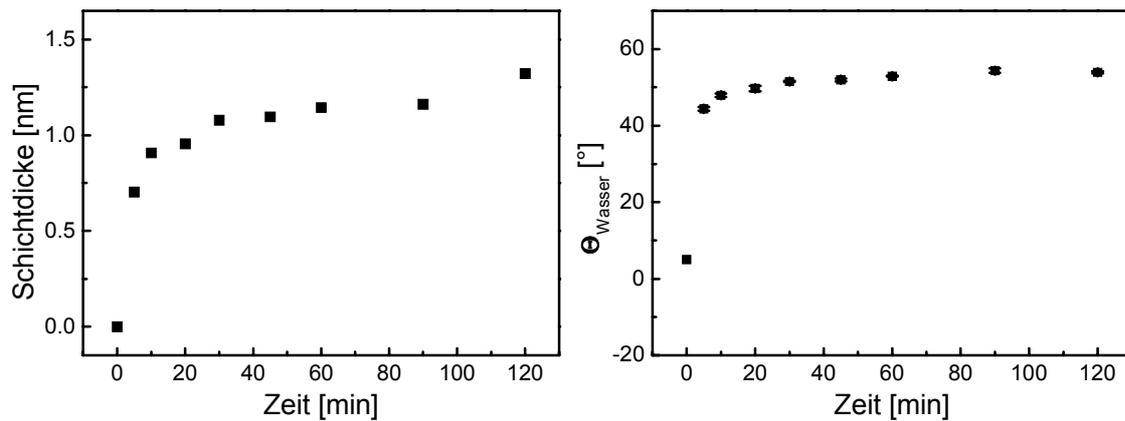


Abb. 4.3: Silanisierung von Silizium mit GOPTS

Zur Funktionalisierung wurden BK7-Gläser mit unterschiedlichen Silanen modifiziert, um eine möglichst große Bandbreite der Polarität abzudecken. Neben den unpolaren Silanen, welche keine funktionellen Gruppen tragen, wurden auch Silane mit Amino-, Chlor- und Epoxygruppen eingesetzt.

Zusätzlich zu den silanisierten Oberflächen wurde auch die Oberflächenenergie des kommerziell erhältlichen Haftvermittlers *Pyralin* [23] bestimmt. Es wurde eine Abweichende Präparationstechnik angewandt, bei der die Glassubstrate mit einer Lackschleuder mit 40 µl Haftvermittler bei 9000 Hz beschichtet wurden. Anschließend wurden eventuell vorhandenes Lösungsmittel auf einer Heizplatte bei etwa 200°C ausgetrieben. Bei beschichteten Siliziumwafern ergab bereits die Sichtprüfung, daß ein inhomogener Film gebildet wurde. Dementsprechend schwankten auch die ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken zwischen 10 nm und 30 nm.

4.1.3 Oberflächenspannung silanmodifizierter Gläser

Die Oberflächenspannung von Festkörpern wurde nach der Methode von Owens-Wendt-Rabel und Kaelble [24] bestimmt. Als Testflüssigkeiten wurden 5 Substanzen mit bekanntem polaren und dispersen Anteil der Oberflächenspannung wurden gewählt.

Flüssigkeit	σ [mN/m]	σ^P [mN/m]	σ^D [mN/m]
Decalin	31,5	0	31,5
Benzylalkohol	39	8,7	30,3
1,2-Ethandiol	47,7	21,3	26,4
Wasser	72,8	46,8	26
Formamid	58,2	29,5	28,7

Tab. 4.1: Polarer (σ^P) und disperer (σ^D) Anteil an der Gesamtoberflächenspannung (σ) der Testflüssigkeiten

Die Oberflächenspannung lassen sich aus den gemessenen Kontaktwinkeln durch graphische Methoden bzw. durch lineare Regression berechnen.

Für Ordinate und Abszisse der in Abb. 4.4 gezeigten Meßergebnisse gilt:

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} \quad \text{und} \quad y = \frac{1 + \cos \Theta}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_s^D}}$$

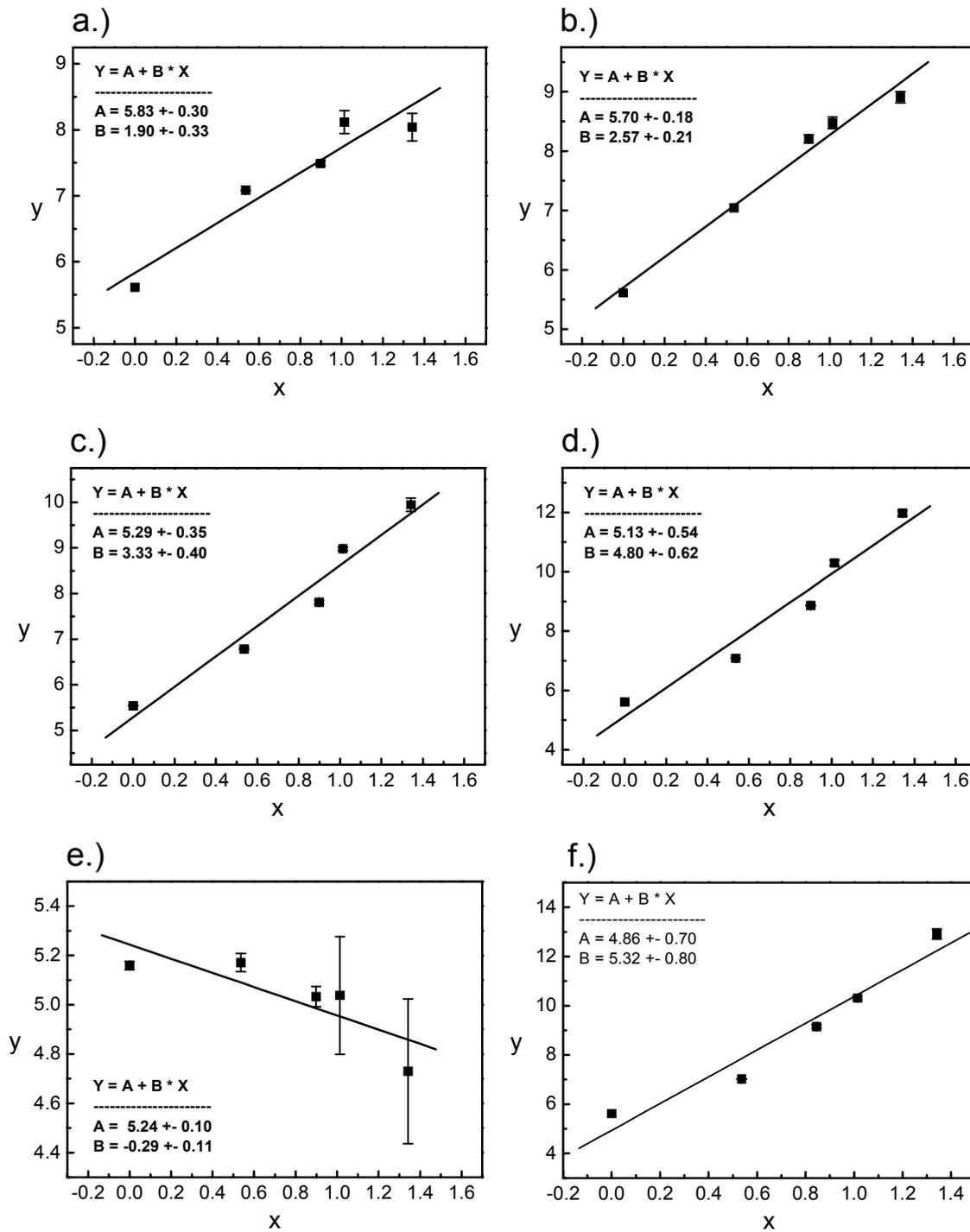


Abb. 4.4: Bestimmung der Oberflächenspannung von Phenyltrichlorosilan (a.), 3-Chlorpropyltrichlorosilan (b.), 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan (c.), 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (d.), Octadecyltrichlorosilan (e.) und mit Pyralin (f) modifizierter BK7-Glasoberfläche nach der Methode von Owens-Wendt-Rabel und Kaelble.

Die aus Abb. 4.4 bestimmten Oberflächenspannungen sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt.

	Silan	σ	σ^P	σ^D
a.	Phenethyltrichlorosilan	38,3	3,6	34,7
b.	3-Chlorpropyltrichlorosilan	39,1	6,6	32,5
c.	3-Aminopropylmethyldiethoxysilane	39,1	11,1	28,0
d.	3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane	49,3	23,0	26,3
e.	n-Octadecyltrichlorosilan	27,6	0,1	27,5
f.	Pyralin	51,9	28,3	23,6

Tab. 4.2: *Oberflächenspannung verschiedener mit Silanen und mit Pyralin modifizierter Gläser*

Der disperse Anteil an der Oberflächenspannung der in Tab. 4.2 aufgeführten Gläser ist sehr ähnlich, während sich für den polaren Anteil große Abweichungen ergeben. Besonders auffällig sind d und f, welche die größten polaren Anteile besitzen, als auch die größte Gesamtoberflächenspannung aufweisen, während e die unpolare Beschichtung darstellt.

Als Haftvermittler für Polymerfilme wurde Pyralin und 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan gewählt, da dieses Silan neben GOPTS den höchsten polaren Anteil an der Oberflächenspannung hat. Des weiteren kann die Glycidylgruppe hydrolysieren, was zu einer Veränderung der Oberflächenspannung führt.

4.1.4 Hydrolyse der Glycidylgruppe von GOPTS

Die Glycidylgruppe ist gegenüber Nucleophilen reaktiv. Bei der Reaktion mit Wasser handelt es sich um eine Additionsreaktion, bei der der Dreiring geöffnet wird. Nach Addition eines Wassermoleküls und einer Protonenumlagerung entsteht ein Diol.

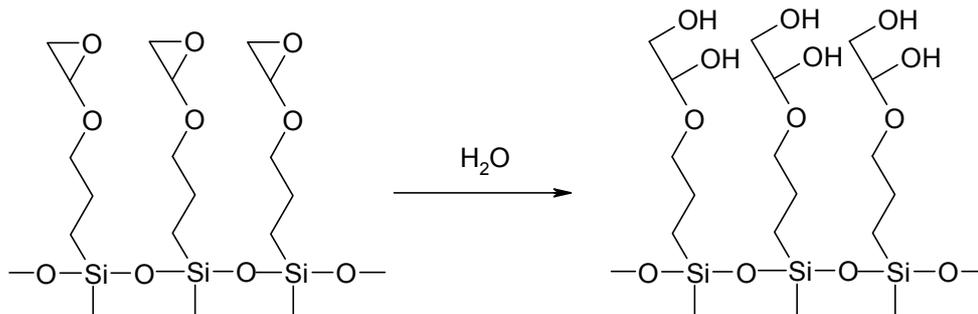


Abb. 4.5: Hydrolyse von GOPTS

Die Abnahme des Kontaktwinkels von GOPTS modifiziertem BK7-Glas in Wasser bzw. 0,1 n HCl wurde verfolgt, die Ergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt. Während die Hydrolyse in 0,1 n HCl innerhalb der ersten 10 min zu einer Abnahme des Kontaktwinkels von etwa 8° führt, verläuft die Hydrolyse in Wasser erheblich langsamer. Wegen den großen Standardabweichungen ist es nicht möglich, den genauen Zeitpunkt zu bestimmen, an dem die GOPTS-Schicht vollständig hydrolysiert ist.

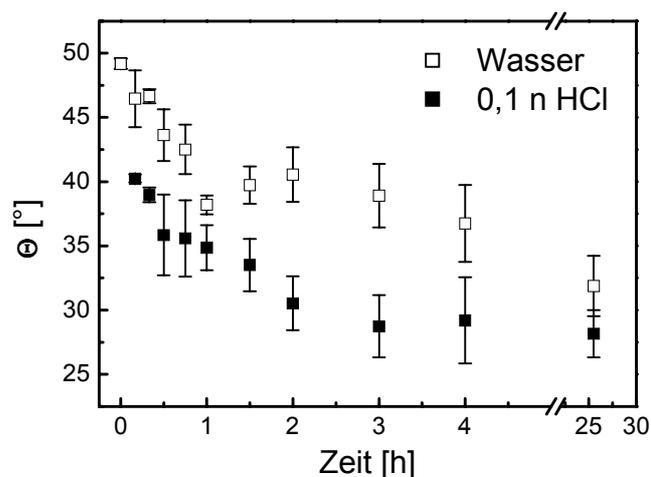


Abb. 4.6: Veränderung des Kontaktwinkels einer mit GOPTS modifizierten Oberfläche durch Hydrolyse der Glycidylgruppe

4.2 Polymere

Für die Synthese von Polymeren steht eine Vielzahl von Monomeren zur Verfügung, wodurch eine nahezu grenzenlose Vielfalt an verschiedenen Polymeren synthetisierbar ist. Die physikalischen Eigenschaften lassen sich dabei durch die Wahl der Ausgangskomponenten und des eingeschlagenen Synthesewegs weitgehend steuern [25][26]. Additive wie Weichmacher und Füllstoffe verleihen den Polymeren weitere, dem jeweiligen Einsatzgebieten entsprechende, Eigenschaften. In der Analytik waren Polymere lange Zeit lediglich als stationäre Phasen in der Reversed-Phase Chromatographie beheimatet. Mit dem Aufkommen von elektrischen Wandlerprinzipien (z.B. QMB [26], SAW, kapazitive Sensoren) und optischer Methoden (z.B. RfS [17], IO, SPR [10]) wurden Polymerefilme als sensitive Schicht interessant. Die Sorption von Analytmolekülen in einen Polymerfilm hat Auswirkungen auf seine physikalischen Eigenschaften. Je nach eingesetztem Wandlerprinzip werden die Änderung der Schichtdicke durch Quellung, des Brechungsindex, der kapazitiven Eigenschaften oder der Masse bestimmt.

4.2.1 Mikroporöse Polymere und freies Volumen

Mikroporöse Polymere zeichnen sich durch ihre Molekularsieb Eigenschaften aus. Da ihre Glasübergangstemperatur über der Raumtemperatur liegt, sind die Polymerketten starr, weshalb sich eine Porenstruktur mit definierter Porengrößenverteilung ausbilden kann. Im Vergleich dazu besitzen die gummiartigen Polymere mit Glasübergangstemperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur eine flexible Hohlraumstruktur. Das Gesamtvolumen V eines Polymerfilms setzt sich also aus dem mit Polymerketten besetzten Volumen V_0 und dem Volumen der zwischenmolekularen Hohlräume V_f zusammen. V_f wird als das freie Volumen bezeichnet.

Der Stofftransport in mikroporösen Membranen geschieht durch das freie Volumen [27], [28]. Das Aufnahmevermögen und die Diffusion der Analytmoleküle wird daher durch die Größe der Analytmoleküle, sowie durch die Anzahl und Größenverteilung der Poren im Polymer bestimmt. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung kann durch Positronenlebensdauer-

spektroskopie (PALS) [29][30] oder durch BET-Verfahren [31][32] geschehen.

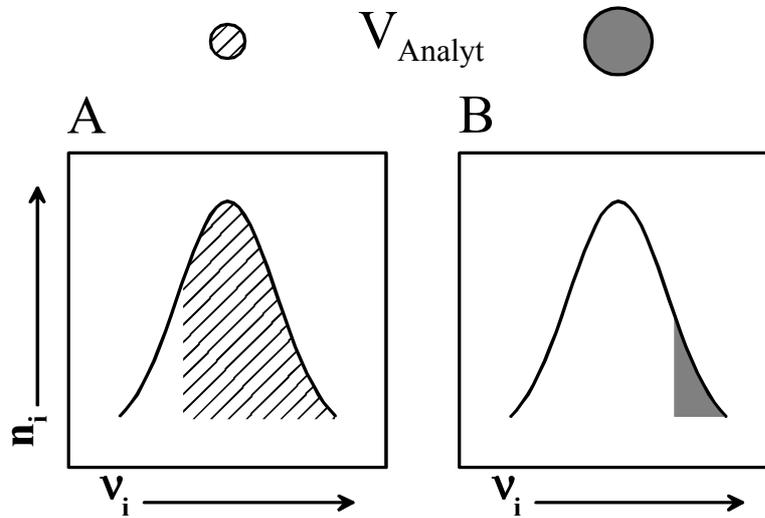


Abb. 4.7: Schematische Darstellung des Einflusses der Porengrößenverteilung auf die Sorption von Analyten unterschiedlicher Größe. Dabei ist n_i die Anzahl der Poren mit dem Volumen v_i , die unterlegte Fläche symbolisiert das besetzte Volumen.

Die mittlere Porengröße der eingesetzten Polymere wurde durch PALS-Messungen ermittelt, die Werte in Tab. 4.3 stammen aus [33].

Polymer	V_0 [nm ³]	N_0 [nm ⁻³]
PI2566	0,134	0,86
PI2611	0,058	0,33
PI2540	-	-
UE2010	0,080	1,11
C183	0,038	4

Tab. 4.3: Mittleres Porenvolumen v_0 und Porendichte N_0 .

Wegen der nicht nachgewiesenen Zerfallskomponenten des ortho-Positroniums wurde kein Porenvolumen für PI2540 bestimmt.

4.2.2 Schichtdicke und Dispersion des Brechungsindex

Für die Bestimmung von Schichtdicke und Brechungsindex der Polymerfilme wurden diese in eine mit trockener Luft gespülte Gasmeßzelle eingebaut und im Wellenlängenbereich 400 - 800 nm bei 70° Einstrahlwinkel ellipsometrisch vermessen. Für das Schichtsystem wurde ein 2-Schichtmodell angenommen.

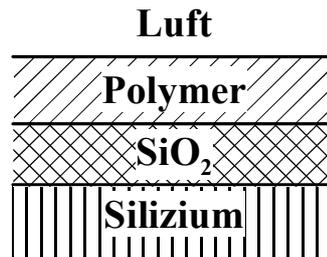


Abb. 4.8: Schichtmodell für die Anpassung an die gemessenen Werte.

Zur Verifizierung der ellipsometrisch bestimmten Polymerschichtdicke wurden Oberflächenprofilmessungen durchgeführt. Die Abweichungen von den ellipsometrisch bestimmten Dicken lagen dabei im Bereich von wenigen Nanometern bzw. 1 – 5 % der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicke.

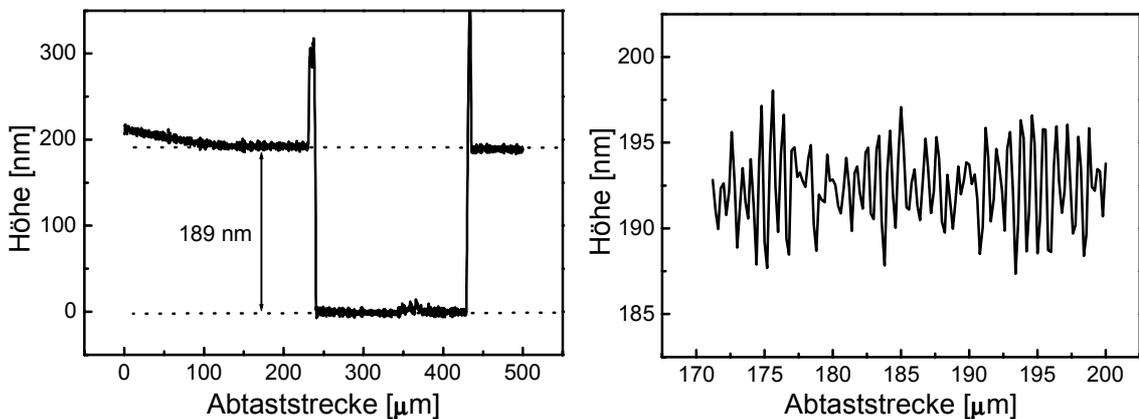


Abb. 4.9: Oberflächenprofilmessung einer getemperten UE2010-Schicht. Die Vertiefung (links) wurde durch Abkratzen des Polymerfilms mit einer Nadel erhalten. Die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke liegt bei 191 nm. Der rechte Graph zeigt die Oberflächenrauigkeit, welche mit dem Profilometer nicht aufgelöst werden konnte.

Zur Verfeinerung des Schichtmodells bietet sich die Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit an. Wie aus Abb. 4.9 ersichtlich ist, konnte die Oberflächenrauigkeit nicht durch Oberflächenprofilmessungen bestimmt werden. Das gemessene Höhensignal (rechts) ist gerätebedingt durch eine Schwebung überlagert. Aus den Messungen wurde gefolgert, daß die Oberflächenrauigkeit < 5 nm beträgt.

Die Ergebnisse aus den Oberflächenprofilmessungen wurden in ein Schichtmodell übernommen und versucht, durch eine effektive Medien Approximation einer Polymer-Luft-Schicht (bzw. Rauigkeit), eine Verbesserung der Anpassung zu erreichen. Wegen der geringen Dicke der EMA-Schicht wurden allerdings nur korrelierte Parameter erhalten, auch war die Verbesserung der Anpassung unbedeutend, weshalb schließlich auf die Berücksichtigung einer ggf. vorhandenen Oberflächenrauigkeit verzichtet wurde. Für die Datenauswertung wurde das Schichtmodell gemäß Abb. 4.8 eingesetzt.

Die Anpassung des Schichtmodells ist exemplarisch in Abb. 4.10 gezeigt.

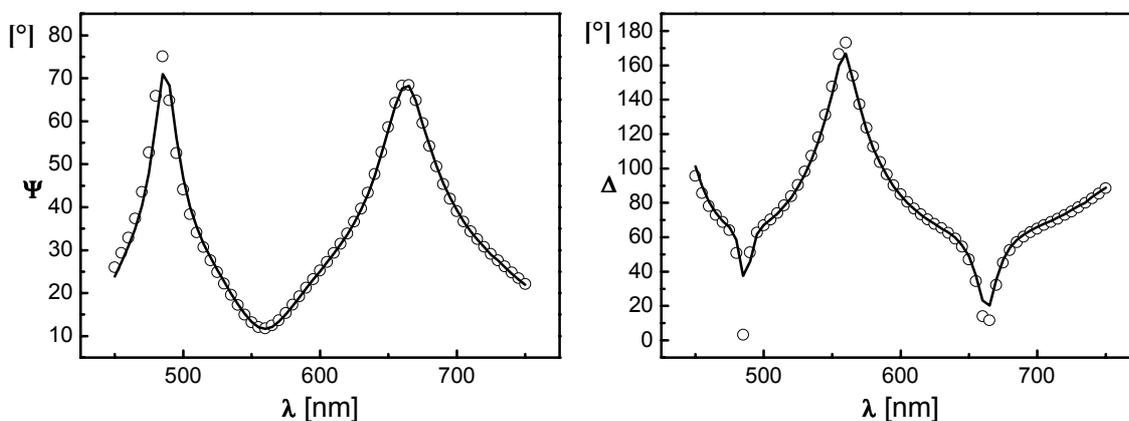


Abb. 4.10: Gemessene (—) und simulierte (o) ellipsometrische Winkel einer getemperten UE2010-Schicht auf Siliziumsubstrat. Die Schichtdicke beträgt 606 nm.

Um den Einfluß der Temperung auf die Polymerschichten zu untersuchen, wurden Polymerfilme unterschiedlicher Dicke hergestellt und die Schichtdicke, sowie der Brechungsindex vor und nach der Temperung bestimmt. Dabei kam es zu drastischen Veränderungen der Ψ - und Δ -Werte, was auf eine nicht vernachlässigbare Veränderung der Schichtdicke und des

Brechungsindex hindeutet. In Abb. 4.11 ist der Verlauf der Meßwerte einer UE2010-Schicht vor und nach einer Temperung gezeigt. Wegen der Abnahme der Schichtdicke kommt es zu einer Verschiebung der gemessenen Kurven. So verschiebt sich z.B. das Maximum von Ψ von 580 nm nach 480 nm, das von Δ von 680 nm nach 580 nm.

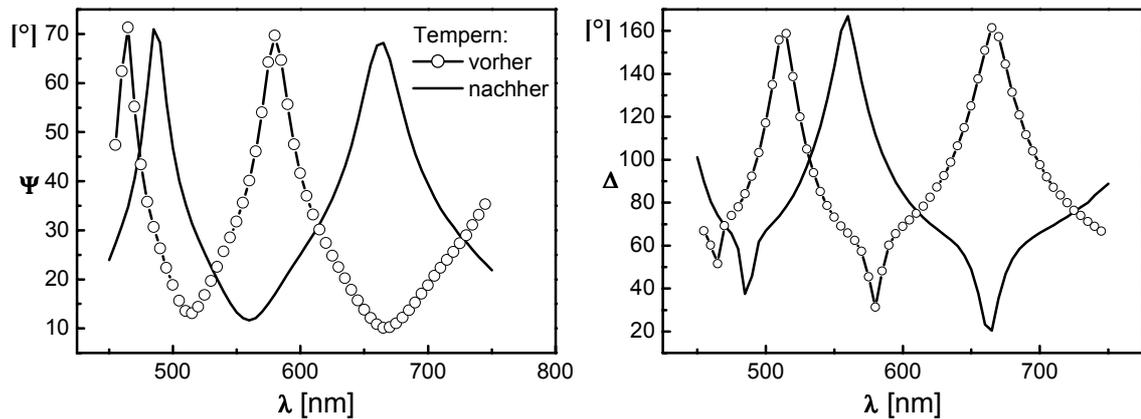


Abb. 4.11: Einfluß der Temperung auf die ellipsometrischen Winkel einer UE2010-Schicht.

Die Ergebnisse der Schichtdickenabnahme und der Veränderung des Brechungsindex sind in Tab. 4.4 zusammengefaßt. Durch das Tempern kam es zu einer Schichtdickenabnahme von $20 \pm 3 \%$, während der Brechungsindex nur um $0,02 \pm 0,01$ zunahm.

Probe Nr.	vor Tempern		nach Tempern	
	Dicke [nm]	$n_{633 \text{ nm}}$	Dicke [nm]	$n_{633 \text{ nm}}$
1	750	1.639	606	1.646
2	351	1.631	290	1.657
3	134	1.624	99	1.648

Tab. 4.4: Einfluß der Temperung auf UE2010-Schichtdicke und Brechungsindex

Daraus kann geschlossen werden, daß es beim Temperprozeß nicht nur zu einer Volumenrelaxation in Folge von dichter gepackten Polymerketten gekommen ist, sondern zusätzlich Lösungsmittelreste aus dem Polymer ausgetrieben wurden. Die Dispersion des Brechungsindex einer UE2010-Schicht ist in Abb. 4.12 gezeigt.

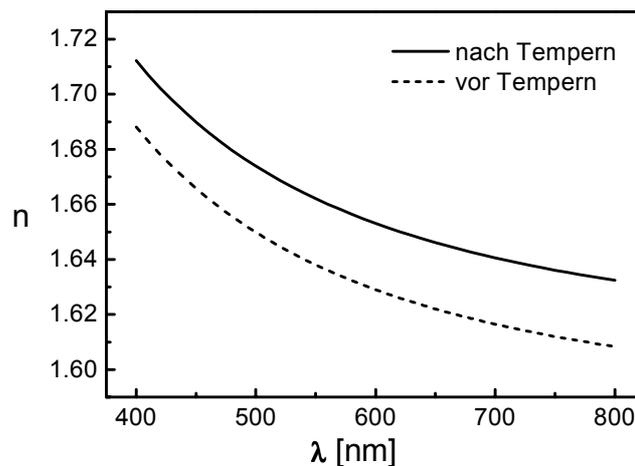


Abb. 4.12: *Einfluß der Temperung auf den Brechungsindex einer UE2010-Schicht*

4.2.3 Der Einfluss der Polymerkonzentration auf die Schichtdicke

Beim Spin Coating kann die Schichtdicke der Polymerfilme durch geeignete Wahl der Prozeßparameter weitgehend beeinflusst werden. Ausschlaggebend ist die Viskosität der verwendeten Polymerlösung, welche eine Funktion der Konzentration des gelösten Polymers, des Lösemittels und der Temperatur ist.

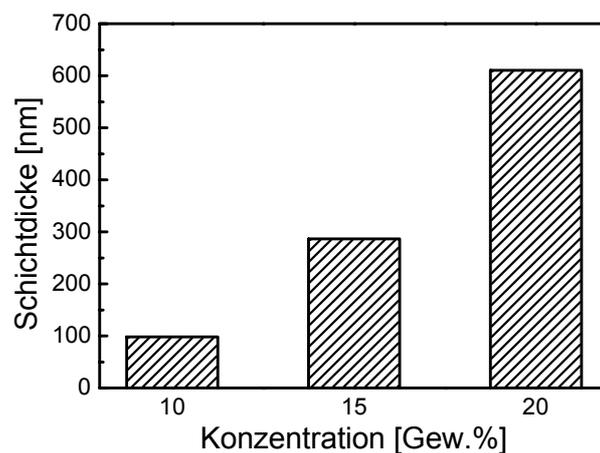


Abb. 4.13: *Einfluß der Polymerkonzentration auf die Schichtdicke von UE2010 beim Belackungsprozeß (in NMP gelöstes Polymer, Schleuderfrequenz 6000 Umin^{-1} , Schleuderzeit 60 s)*

Experimente mit Polysiloxanen haben gezeigt, daß die Schleuderfrequenz und die Schleuderzeit weniger Einfluß auf die Schichtdicke haben [17][34]. Die in

Abb. 4.13 aufgeführten Polymerfilmdicken wurden nach Soft Baking und anschließendem Tempern gemessen.

4.2.4 Einfluß des Lösemittels auf die Schichtqualität

Die Präparation der Polymerfilme geschah mit einer Lösung von Polymer in NMP. Um den Einfluß des Lösemittels auf die Morphologie von UE2010-Schichten zu untersuchen, wurden zusätzlich Schichten aus einem Gemisch von NMP:DMP = 1:1 aufgeschleudert. Dabei zeigte sich, daß der Brechungsindex nicht von der Wahl des Lösungsmittels beeinflusst wird. Anhand des kleineren Fehlers bei der Brechungsindexbestimmung (siehe Abb. 4.15) bei den aus NMP/DMP präparierten Schichten und der sehr guten Anpassung des Schichtmodells in Abb. 4.14 läßt sich ableiten, daß die Schichtqualität gegenüber den aus reinem NMP präparierten Schichten besser ist.

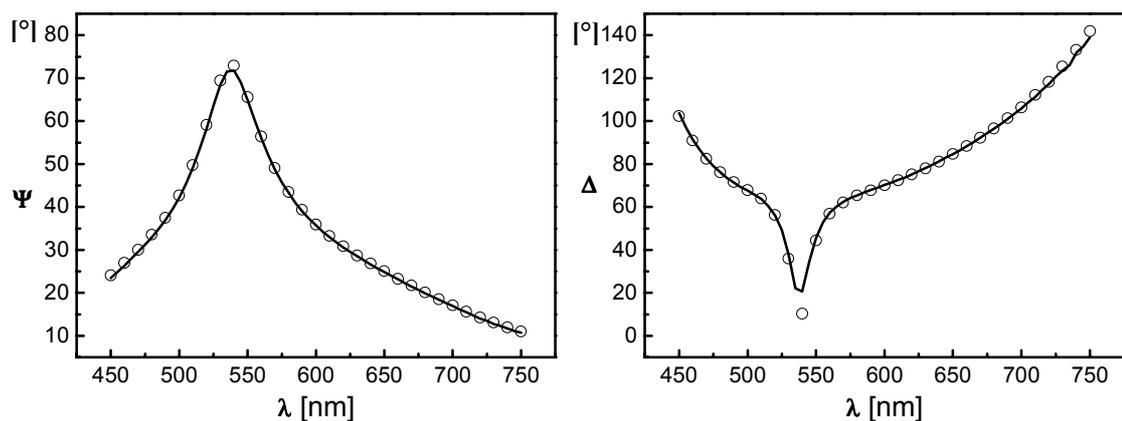


Abb. 4.14: Ellipsometrische Winkel einer 291 nm dicken UE2010-Schicht, welche aus NMP/DMP aufgeschleudert wurde. Gemessen (—) und simulierte (o) Werten.

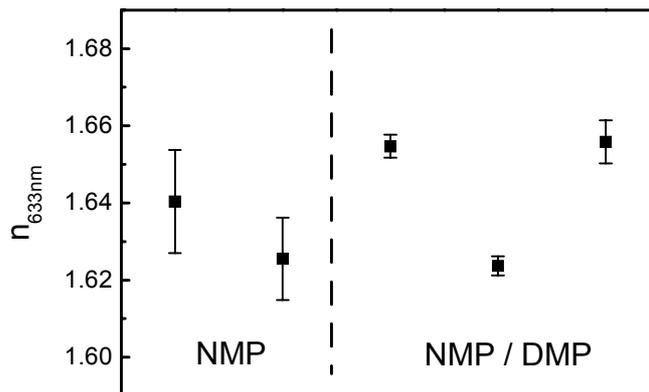


Abb. 4.15: Einfluß des Lösemittels bei der Präparation auf den Brechungsindex von UE2010-Schichten.

4.2.5 Polymerquellung unter Analyteinfluß

Die Quellung von Polymerfilmen auf Siliziumwafern wurde unter dem Einfluß verschiedener Konzentrationen von Wasser, Methanol, Ethanol und 2-Propanol untersucht. Die Volumina der Analytmoleküle wurde aus Dichte und Molmasse der kondensierten Phase berechnet.

Analyt	Wasser	Methanol	Ethanol	2-Propanol	CO ₂
$v_{\text{Analyt}} [\text{nm}^3]$	0,030	0,068	0,096	0,124	0,037

Tab. 4.5: Volumina der eingesetzten Analyten

Nach Präparation der Polymerfilme wurde zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex eine ellipsometrische Messung unter Raumluft (21°C, ca. 40% rel. Feuchte) durchgeführt. In Abb. 4.16 ist das Resultat einer Messung, sowie der Anpassung des zwei-Schichten-Modells (Luft / Polymer / SiO₂ / Si) zu sehen. Die bei der Messung erhaltenen Werte dienen zur Kontrolle der Positionierung der Probe in der Meßkammer für Messungen unter Analyteinfluß, was wegen der zusätzlichen Meßkammerfenster im Strahlengang sehr sorgfältig geschehen muß.

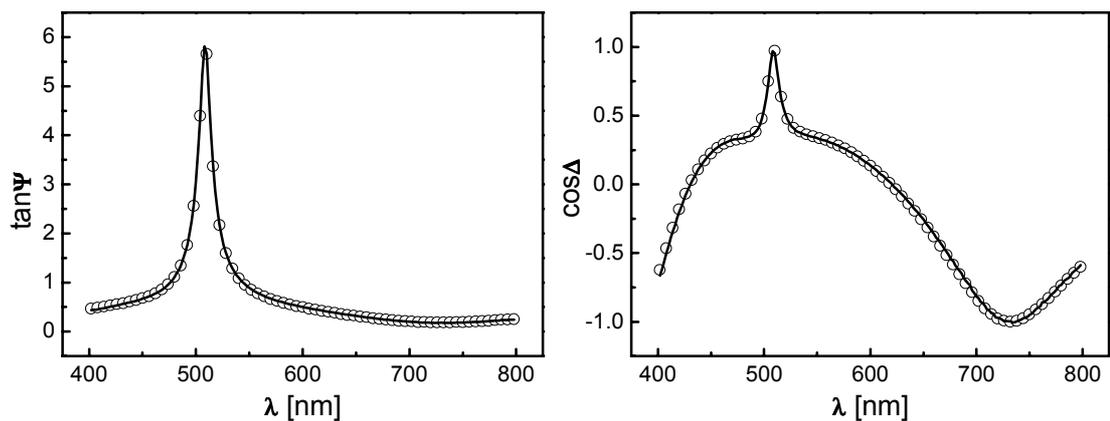


Abb. 4.16: Gemessene ellipsometrische Winkel einer 60 nm dicken C183-Schicht auf oxidiertem Silizium (—) und simulierte (o) Werten.

Da für kleine Schichtdickenänderungen die Änderung der ellipsometrischen Winkel näherungsweise proportional ist, kann durch die zeitaufgelöste Bestimmung von $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ die Quellung verfolgt werden. Aus technischen Gründen mußte bei dem eingesetzten Ellipsometer bei zeitaufgelösten Messungen die Wellenlänge unverändert bleiben. Geeigneter Weise wählt man eine Wellenlänge, bei der die Steigung der Kurven für $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ besonders groß ist. Gleichzeitig darf man nicht außer Acht lassen, daß die Empfindlichkeit gerätebedingt von Δ abhängt. Bei RAE-Geräten sind Meßpunkte, welche nahe den $\cos\Delta$ -Werten 1 und -1 (bzw. Δ nahe 0° oder 180°) liegen, stark verrauscht.

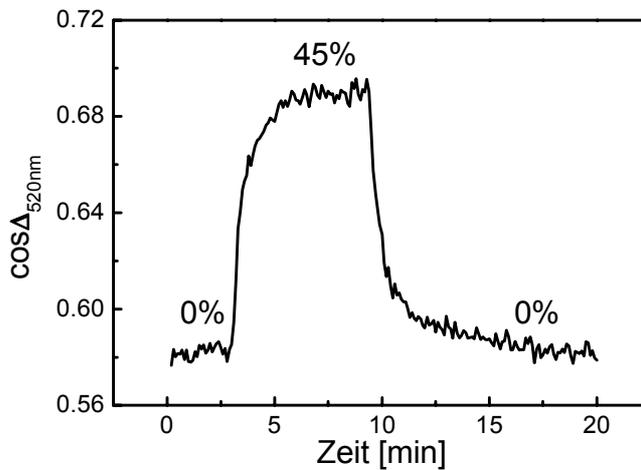


Abb. 4.17: Verlauf von $\cos\Delta$ bei der Quellung einer 60 nm dicken C183-Schicht. Die Luftfeuchtigkeit wurde von 0 auf 45% rel.F. erhöht, nach Erreichen der Sättigung wurde mit trockener Luft gespült.

Die Quellung der 60 nm dicken C183-Schicht in Abb. 4.17 ist durch Wasseraufnahme aus Luft mit 45% relativer Feuchte innerhalb von 7 min abgeschlossen. Nach Umschalten auf trockene Luft wurde für den Rückgang auf den Ausgangswert 10 min benötigt. Für dickere Schichten wurden entsprechend längere Ansprechzeiten beobachtet. Die vorherige Bestimmung der benötigten Quellzeiten ist wichtig, da bei dem eingesetzten Steuerprogramm für das Ellipsometer beim Wechsel in einen anderen Meßmodus jeweils neu initialisiert werden mußte.

Zur Bestimmung der Polymerquellung wurde nach dem Spülen der Meßkammer mit der gewünschten Analytkonzentration und dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes eine Ellipsometriemessung im Wellenlängenbereich von 350–850 nm durchgeführt.

Wie bereits im Theorieteil angesprochen, ist die Änderung von Ψ und Δ näherungsweise proportional zur Schichtdickenänderung, sofern die Quellung nicht zu groß ist. In diesen Fällen kann bei der Verfolgung des Quellprozesses das Wellenlängenintervall reduziert werden. Das gewählte Wellenlängenintervall wurde so gewählt, daß mindestens ein Extremum von $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ erfaßt wurde.

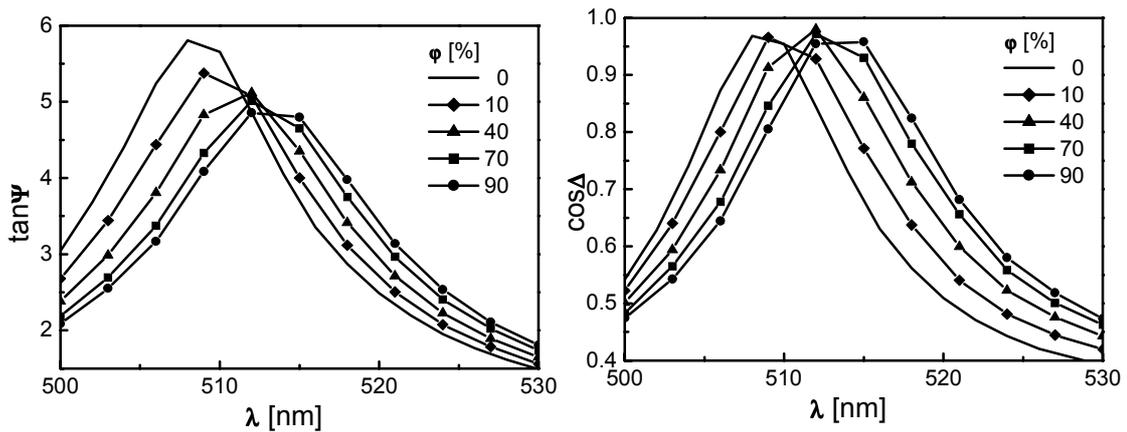


Abb. 4.18: Verlauf der ellipsometrischen Winkel einer 60 nm dicken C183-Schicht auf oxidiertem Silizium bei Quellung unter Feuchtigkeit.

Wie man in Abb. 4.18 sieht, lassen sich auch Quellprozesse sehr dünner Polymerfilme beobachten. Die ausgeprägten Maxima sind in diesem Beispiel auf eine 258 nm dicke SiO_2 -Schicht des Siliziumsubstrates zurückzuführen. Die zusätzliche Oxidschicht dient der Steigerung der Empfindlichkeit der Messung. Bei der Präparation dickerer Polymerfilme kann auf diese zusätzliche Schicht verzichtet werden.

Prinzipiell sollte bei der Quellung auch eine Veränderung des Brechungsindex eintreten, welche mit einer Bruggemann-Medien-Approximation beschrieben werden kann. Der Einfluß der Polymerquellung auf den Brechungsindex von UE2010 mit Methanoleinfluß ist in Abb. 4.19 gezeigt.

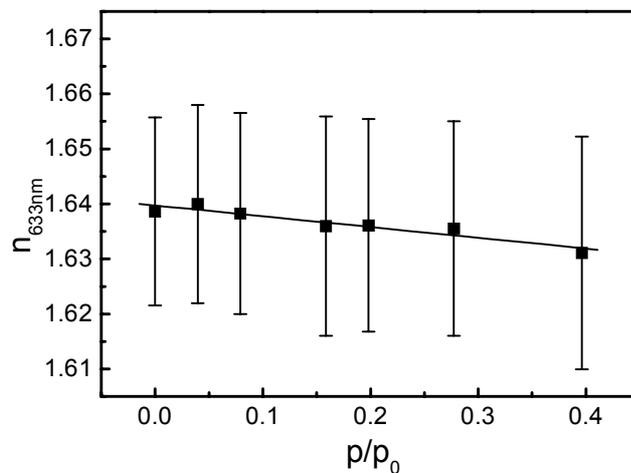


Abb. 4.19: Veränderung des Brechungsindex einer UE2010-Schicht durch Quellung unter Methanoleinfluß.

Während bei den gummiartigen Polymeren (z.B. Polysiloxanen) bereits bei kleinen Analytkonzentrationen Schichtdickenzunahmen von bis zu 10% gemessen wurden [2], kam es bei den untersuchten rigiden Polymeren selbst bei Konzentrationen bis hin zum Sättigungsdampfdruck des Analyten zu Quellungen von max. 7%. Aufgrund der geringen Analytkonzentration im Polymer war es daher nicht möglich, im Rahmen der Meßgenauigkeit einen Einfluß der Polymerquellung auf den Brechungsindex festzustellen.

Die sich in Abb. 4.19 abzeichnende Abnahme des Brechungsindex läßt sich dadurch erklären, daß bei der Polymerquellung das Volumen zunimmt und der abnehmende Brechungsindex eine Folge der geringeren Dichte des Polymerfilms ist. Dies steht im Widerspruch zur Theorie, daß bei der Besetzung der Mikroporen die niedrigbrechende Luft durch Methanol mit einem höheren Brechungsindex verdrängt wird, also insgesamt ein Anstieg des Brechungsindex zu erwarten ist. In wieweit sich diese Prozesse überlagern, kann nicht gesagt werden, da wegen der großen Standardabweichung keine signifikante Änderung des Brechungsindex eingetreten ist. Aus diesem Grund wurde der Brechungsindex zu Beginn eines Experiments durch eine ellipsometrische Messung unter trockener Luft ermittelt und bei der Auswertung der gequollenen Schichten als konstant angesehen.

4.2.5.1 Quellung der Polymerfilme durch Wasseraufnahme

Der in der Umgebungsluft vorhandene Wasserdampf ist in der Lage, zum Teil auch wasserabweisende Stoffe zu durchdringen. Während dieser Vorgang bei bestimmten Anwendungen und Artikeln erwünscht ist, z.B. atmungsaktive Membranen für Kleidungsstücke, kann er sich auch nachteilig auf das Substrat auswirken, z.B. bei der Korrosion von beschichtetem Metall.

Die Kenntnis der möglichen Wasseraufnahme und damit die Kenntnis einer möglichen Dehnung und Spannung innerhalb der Polymerfilme ist wegen ihres Einsatzes in der Halbleiterindustrie von Interesse [35][37]. Gleichzeitig werden damit Erkenntnisse gewonnen, welche für einen Einsatz dieser Polymere als sensitives Beschichtungsmaterial für optische und elektronische Gassensoren hilfreich sind (siehe Kapitel 4.2).

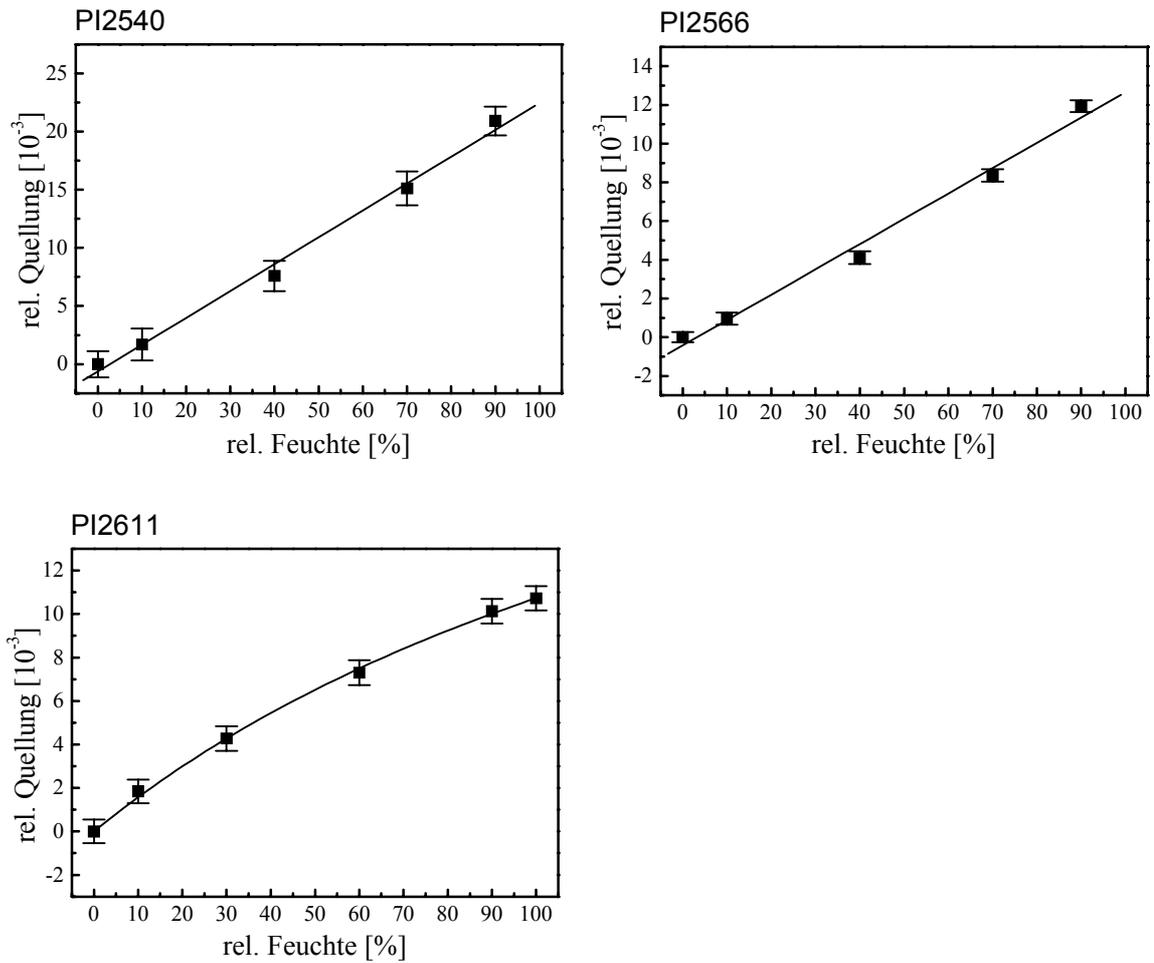


Abb. 4.20: Kalibrierung der Polyimide mit Luftfeuchtigkeit.

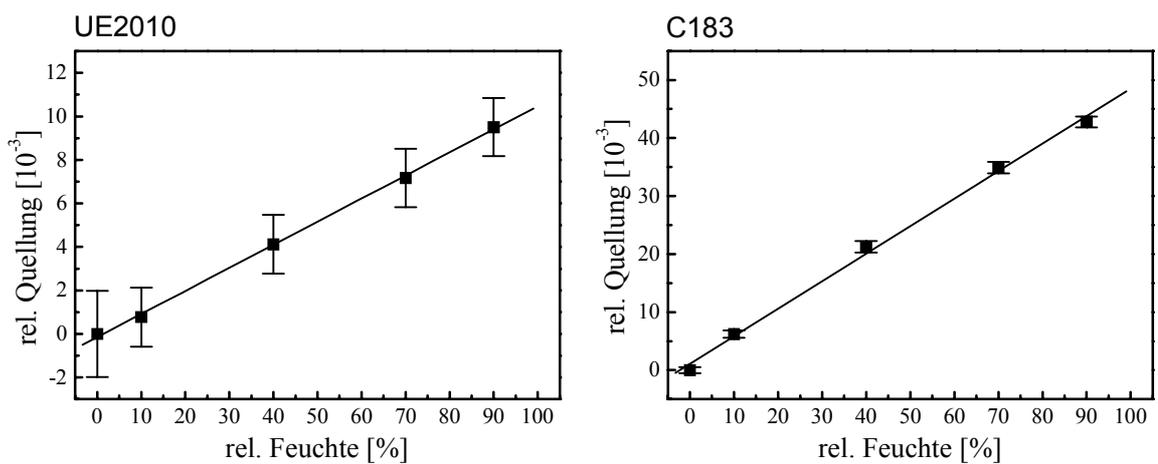


Abb. 4.21: Kalibrierung von UE2010 und C183 mit Luftfeuchtigkeit.

Die Quellung der Polymere fand unter 0, 10, 40,70 und 90% rel. Feuchtigkeit statt. Aufgrund der Standardabweichung und der geringen Anzahl von Stützpunkten kann keine Aussage über den Sorptionstyp gemacht werden. Lediglich das Polymer PI2611 zeigt andeutungsweise einen Signalverlauf, welcher für ein Sorptionsverhalten nach Langmuir-Henry typisch ist. Dieses Ergebnis überrascht, da bei den mikroporösen Polymeren aufgrund der begrenzten Anzahl von Sorptionsplätzen ein Quellverhalten nach Langmuir erwartet wurde.

Die Empfindlichkeit der Polymerschichten gegen Feuchtigkeit wurden durch eine lineare Regression ermittelt. Die Empfindlichkeit von PI2611 wurde im Anfangsbereich 0-30% rel. Feuchte ebenfalls durch lineare Regression genähert.

Polymer	Empfindlichkeit [10^{-3} / % _{rel.} Feuchte]	sdv
C183	0,481	0,015
PI2540	0,230	0,011
PI2611	0,147	0,009
PI2566	0,131	0,008
UE2010	0,106	0,002

Tab. 4.6: *Empfindlichkeit der Polymerschichten gegenüber Feuchte.*

Zum Vergleich der Polarität wurden Kontaktwinkelmessungen mit Wasser auf polymerbeschichteten Gläsern durchgeführt und in Abb. 4.22 mit der Empfindlichkeit. Es wurde eine bessere Benetzung des Polymers bei großer Sensitivität erwartet und für kleinere Sensitivitäten entsprechen größere Kontaktwinkel. Während die Werte für C183 die Erwartungen erfüllen, entsprechen die Meßergebnisse von PI2540 und PI2611 nicht dem erwarteten Trend. Dieses Verhalten zeigt, daß für die Quellung nicht alleine die Polarität des Polymer ausschlaggebend ist.

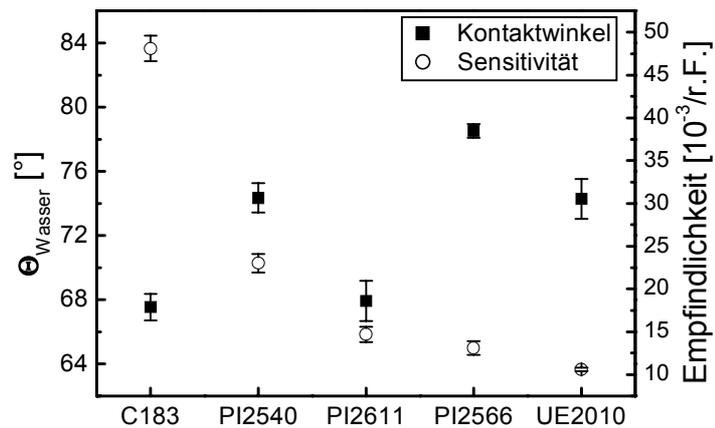


Abb. 4.22: Kontaktwinkel von Wasser auf verschiedenen Polymeroberflächen

Während Schichtdickenbestimmungen durch ellipsometrischen Messungen nur im Gleichgewichtszustand des gequollenen Polymers durchgeführt wurden, kann mit RfS die Quellungen zeitaufgelöst beobachtet werden. Zu diesem Zweck wurden etwa 2 μm dicke Polymerschichten auf BK7-Gläsern präpariert und im Konzentrationsbereich von 0% - 80% relative Feuchte vermessen.

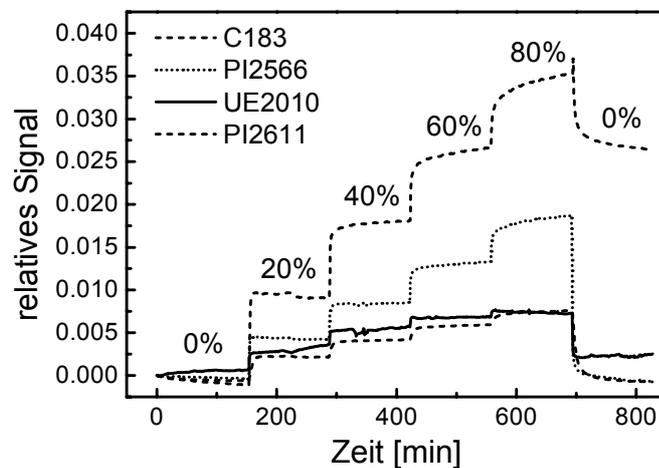


Abb. 4.23: RfS-Messung¹ des Quellverhaltens verschiedener Polymerfilme auf BK7-Glas unter dem Einfluß von 0% bis 80% relativer Feuchte.

Wiederum zeigt die C183-Schicht die größte relative Quellung, während die Quellung für PI2566 im Vergleich mit den Ergebnissen der Ellipsometriemes-

¹ freundlicherweise von Dr. Frank Rathgeb durchgeführt.

sungen zu groß ausfällt. UE2010 und PI2611 zeigen ein sehr ähnliches Quellverhalten, hier wird die Abnahme der Stufenhöhe im Bereich größerer Feuchten beobachtet. Wegen der langen Quellzeiten und der noch längeren Zeit bis zum Rückgang des Sensorsignals auf den Ausgangswert wurde die Feuchtigkeit in einem Stufenprofil erhöht. Auch deutet die zu Beginn abfallende Basislinie darauf hin, daß die Polymerschichten nicht ausreichend getrocknet wurden und es daher beim Spülen mit trockener Luft zu einem Schrumpfen der Schicht kam.

4.2.5.2 Quellung der Polymerfilme durch Alkohole

Im Folgenden werden Messungen mit den homologen Alkoholen Methanol und Ethanol, sowie eine Messung mit 2-Propanol gezeigt. Da Wasser als Analyt mit seinem kleinen Molekularvolumen von $0,030 \text{ nm}^3$ stets kleiner als das Porenvolumen der Polymere ist, kam es bei der Quellung nicht zu einem ausgeprägten Sorptionsverhalten nach Langmuir. Geht man zu größeren Analyten über, sollte das mittlere Porenvolumen einen Einfluß auf die Quellung der Polymerschicht haben. Ausgehend von den in Tab. 4.1 aufgeführten Porenvolumina wird bei Methanol ($v = 0,068 \text{ nm}^3$) eine stärkere Quellung von PI2566 und UE2010 erwartet, während bei den Polymeren PI2611 und C183 aufgrund der kleineren Poren geringere Mengen Analyt aufgenommen werden sollten. Dieser Effekt sollte sich bei Messungen mit Ethanol ($v = 0,096 \text{ nm}^3$) weiter fortsetzen, da bei diesem Analyten nur noch PI2566 ein ausreichend großes mittleres Porenvolumen besitzt. Gleiches gilt für 2-Propanol ($v = 0,124 \text{ nm}^3$).

Die Polymerschichten wurden bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes unterschiedlichen Konzentrationen von Alkoholen ausgesetzt. Da der Diffusionskoeffizient für Methanol größer ist als der für Ethanol, verwundert es nicht, daß der Quellvorgang der Polymerschichten erst nach mehreren Stunden beendet ist. Daher wurden die Messungen mit dem Analyt Methanol (Ethanol) auf 4 (3) Konzentrationen beschränkt.

Für PI2566 wurde das Quellverhalten für Ethanol im Konzentrationsbereich $0 - 7800 \text{ ppm}$ bei 9 verschiedenen Konzentrationen durchgeführt.

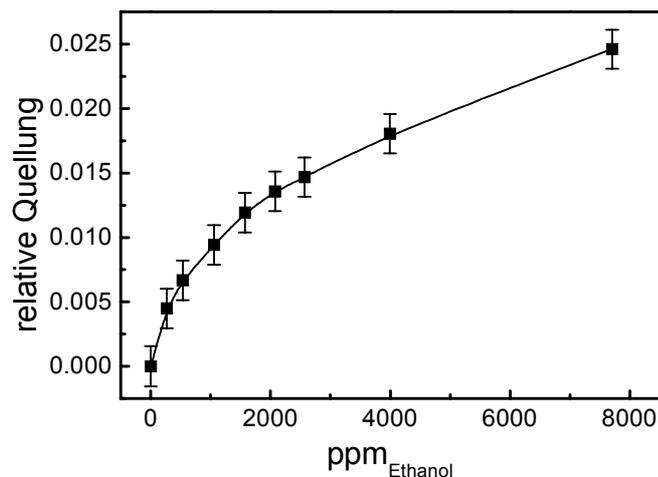


Abb. 4.24: Kalibrierung einer PI2566-Schicht mit Ethanol.

Wie man in Abb. 4.24 sieht, verläuft die Sorption erwartungsgemäß nach Langmuir-Henry.

Das gleiche Sorptionsverhalten findet man bei den übrigen Polymeren (siehe Abb. 4.26). Die relative Quellung ist im Vergleich zu PI2566 etwas geringer. Bei C183 ist der Wert für 60.000 ppm zu klein, vermutlich war bei dieser Messung die Quellung noch nicht vollständig abgeschlossen. Das überraschende Ergebnis dieser Experimente ist, daß die Schichtdickenzunahme bei Quellung mit Ethanol größer ist als bei Methanol. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist in Abb. 4.25 dargestellt.

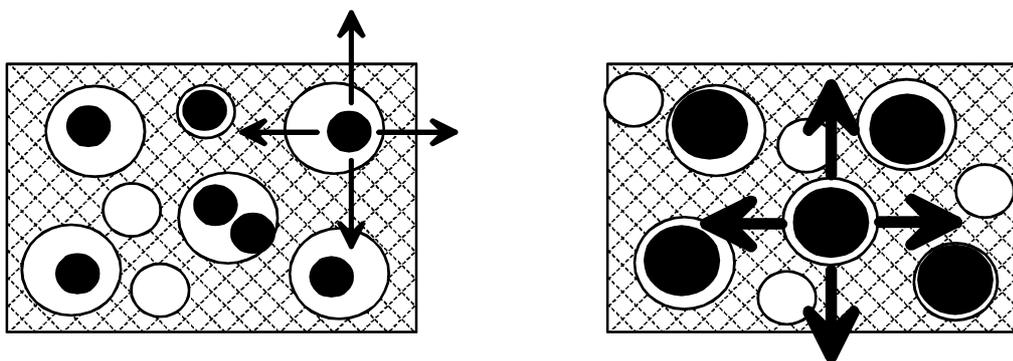


Abb. 4.25: Polymerquellung durch kleine (links) und große (rechts) Analytmoleküle.

Obwohl mehr kleine Moleküle im Polymer Platz finden, ist wegen der großen Poren die Polymer-Analyt-Wechselwirkung geringer als bei größeren Analytmolekülen. Diese füllen zwar weniger Poren aus, wegen der größeren Wechselwirkung resultiert dennoch eine größere Quellung. Die Größe der

Quellung eines mikroporösen Polymerfilms läßt deshalb nicht unmittelbaren Rückschluß auf Menge und Größe des aufgenommenen Analyten zu.

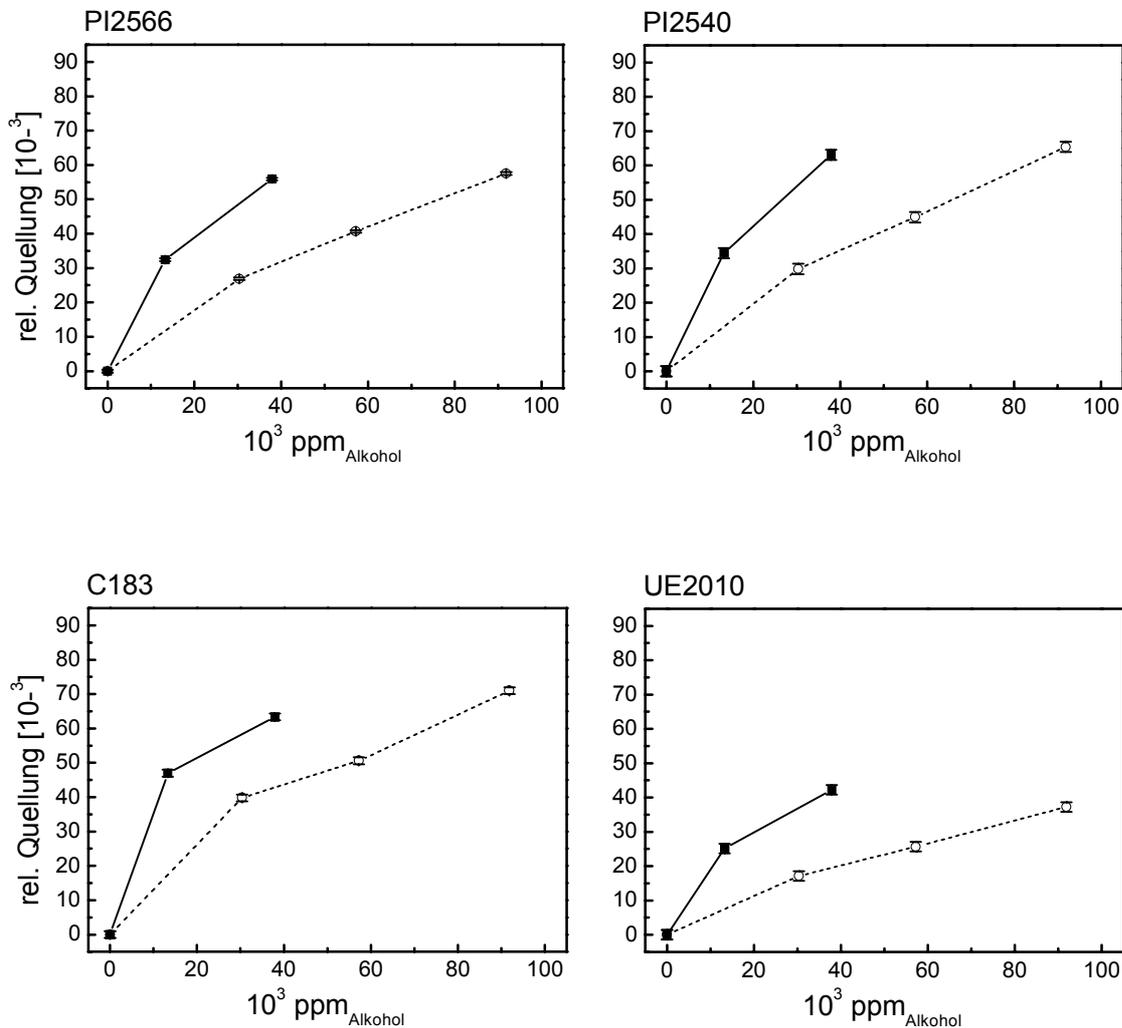


Abb. 4.26: Quellverhalten verschiedener Polymerschichten unter Methanol- (- - -) und Ethanoleinfluß (—).

Als größter Analyt wurde 2-Propanol eingesetzt. Dabei zeigte sich, daß eine Vollständige Quellung der Polyimidschichten auch nach mehreren Stunden oder Tagen nicht beobachtet werden konnte. Da die Desorption des Analyten aus den unvollständig gequollenen Polymerschichten ebenfalls sehr langsam verlief, konnten keine auswertbaren Messungen an den Polyimidschichten durchgeführt werden.

Die Quellung einer UE2010-Schicht mit 2-Propanol konnte dagegen erfolgreich durchgeführt werden. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß auch dieser vergleichsweise große Analyt eine deutliche Quellung der Schicht verursacht. Der Verlauf der Meßpunkte in Abb. 4.27 zeigt im Anfangsbereich eine Sorption nach Henry, lediglich der Wert bei 7800 ppm deutet auf eine Sättigung der Schicht hin. Die erwartete Sorption nach Langmuir wurde nicht beobachtet. Als eine mögliche Ursache dafür kann eine nicht vollständige Quellung bei den ersten Meßpunkten und die damit verbundene zu geringe Schichtdickenzunahme angenommen werden.

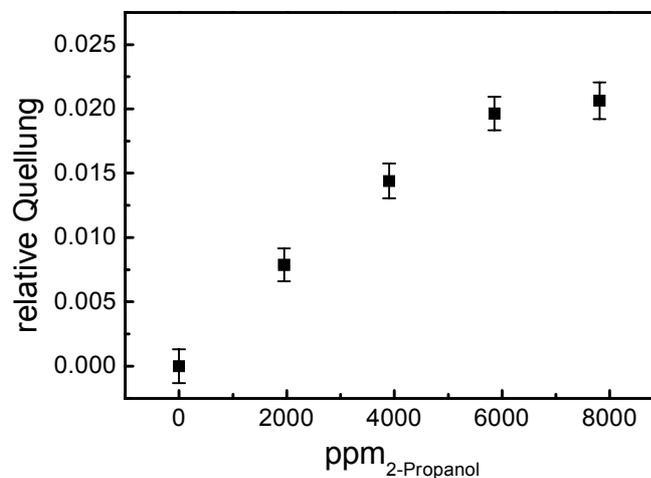


Abb. 4.27: Kalibrierung einer UE2010-Schicht mit 2-Propanol.

Quellung unter CO₂

Die Sorption von CO₂ wurde bereits zur Untersuchung des Einflusses der Strukturvariation dreier sehr ähnlicher Polyimide eingesetzt [36]. Darüberhinaus wurden Untersuchungen durchgeführt, ob aminofunktionalisierte Polymere als sensitives Beschichtungsmaterial für die Detektion von CO₂ mit QMB-Sensoren einsetzbar sind [38]. Wegen des kleinen Molekylvolumens von CO₂ ($v = 0,037 \text{ nm}^3$) wurde ein ähnliches Quellverhalten wie bei den Experimenten mit Feuchtigkeit gefunden. Im Gegensatz zu diesen, war die Quellung beim Übergang von synthetischer Luft zu 100% CO₂ innerhalb von 30 s abgeschlossen.

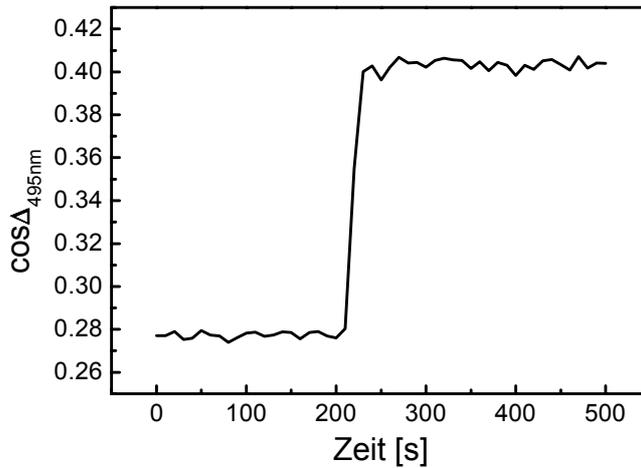


Abb. 4.28: Quellung einer PI2566-Schicht unter dem Einfluß von CO₂.

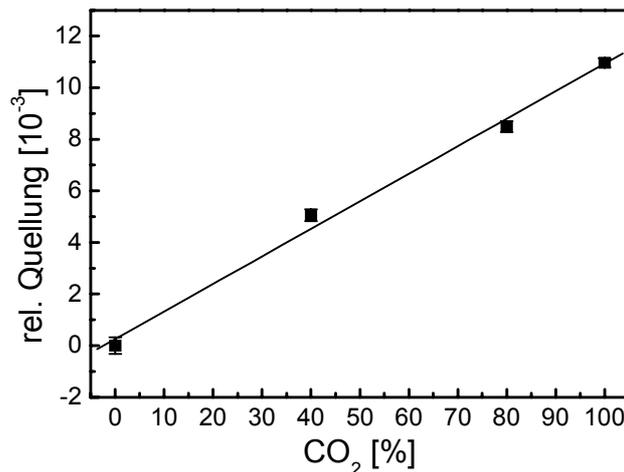


Abb. 4.29: Kalibrierung von PI2566 mit CO₂.

Vergleicht man die Schichtquellung (s) der CO₂-Messungen mit denen der Feuchtemessungen und berücksichtigt dabei die Molekylvolumina der Analyten (v), so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$v_{H_2O} \cdot s_{H_2O} \approx v_{CO_2} \cdot s_{CO_2} \quad (72)$$

Obwohl das CO₂-Molekül ein um 23% größeres Volumen als das Wassermolekül hat, ist die Quellung um 22% geringer. Dies kann ein Indiz für eine geringere Anzahl besetzbarer Poren sein. Eine weiterführende Interpretation dieses Ergebnisses ist aber nicht möglich, da keine Vergleichsmessungen mit den übrigen Polymeren durchgeführt wurden.

4.2.6 Anisotropie in Polymerfilmen

Beim Belackungsprozeß kann es zu einer Ausrichtung der Polymerketten parallel zur Oberfläche kommen. Besonders bei langkettigen Polymeren, höher viskosen Lösungen und den damit für dünne Filme notwendigen großen Schleuderfrequenzen wird dieser Effekt beobachtet.

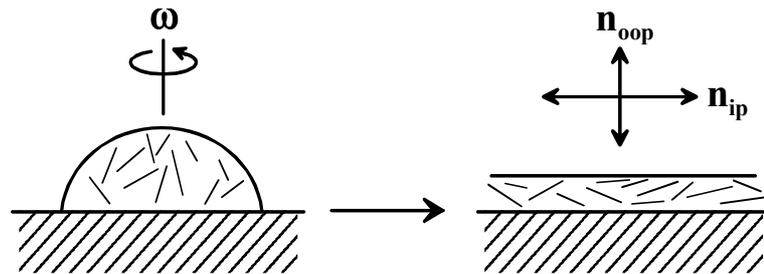


Abb. 4.30: Ausrichtung von Polymerketten beim Belackungsprozeß

Die Indizes in Abb. 4.30 und Tab. 4.7 stehen für out-of-plane (oop, senkrecht zur Substratoberfläche), bzw. in-plane (ip, parallel zur Substratoberfläche).

Die Ausrichtung der Polymerketten hat einen Einfluß auf mikromechanische [39][40] und optische Eigenschaften des Polymerfilms. Da der Brechungsindex entlang der Molekülachse einer Polymerkette von dem Brechungsindex senkrecht zur Molekülachse verschieden ist, kann eine uniaxiale optische Anisotropie über ellipsometrische Messungen bestimmt werden. Dabei wird der Brechungsindex der Polymerschicht durch zwei voneinander unabhängige Brechungsindizes senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche (out-of-plane, bzw. in-plane) beschrieben.

Polymer	n_{ip}	n_{oop}	Δn
PI2540	1,78	1,70	0,08
PI2566	1,66	1,65	0,01
PI2611	1,85	1,62	0,23
UE2010	1,58	1,56	0,02

Tab. 4.7: Brechungsindizes für einige anisotrope Polymerfilme²

² Messungen mit einem Woolam M-44 Ellipsometer, Institut für Polymerforschung Dresden.

Bei der Quellung von Polymeren werden die aufgenommenen Analytmoleküle zwischen den Polymerketten eingelagert, weshalb die Dehnung immer senkrecht zur Molekülachse erfolgt. Bei Polymerschichten, welche keine Vorzugsrichtung aufweisen, ist die Quellung in alle Raumrichtungen gleich groß, wobei die Quellung in der Ebene durch das Substrat unterdrückt wird. Bei rigiden und ausreichend dicken Polymerfilmen kann es bei hinreichend dünnen Substraten allerdings zu einer meßbaren Verbiegung des Substrates kommen, was eine direkte Folge der verhinderten Quellung ist [33]. Werden die optischen Eigenschaften und das Quellverhalten von dicken und dünnen anisotropen Polymerfilmen verglichen, so erwartet man voneinander abweichende Eigenschaften. Da bei der Präparation von dünneren Polymerfilmen die Schleuderfrequenz erhöht werden muß, sollte infolge der größeren Kräfte eine höhere Ordnung bzw. Ausrichtung der Polymerketten parallel zur Oberfläche erfolgen. Wegen der kürzeren optischen Wegstrecken in den dünneren Polymerfilmen bereitet die ellipsometrische Bestimmung der Anisotropie allerdings große Probleme.

Um den Einfluß der Schichtdicke auf den Quellprozeß zu ermitteln, wurde das Quellverhalten zweier unterschiedlich dicker PI2611-Filme untersucht.

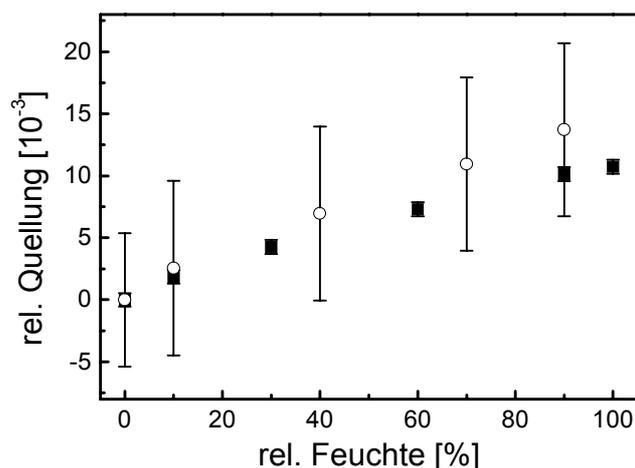


Abb. 4.31: Quellverhalten einer dünnen ($\circ = 102 \text{ nm}$) und einer dickeren ($\blacksquare = 3154 \text{ nm}$) PI2611-Schicht unter dem Einfluß von Feuchtigkeit.

Die Interpretation der Meßergebnisse in Abb. 4.31 ist schwierig. Die bereits vermutete Tendenz, nämlich daß dünnere Polymerfilme eine größere relative out-of-plane Quellung aufweisen, scheint sich zu bestätigen. Wegen des

großen Fehlers konnte der erwartete Trend aber letztlich nicht bewiesen werden.

Die Untersuchung des Quellverhaltens dickerer Polymerschichten (2-5 μm) zeigten einen Zusammenhang zwischen Anisotropie des Brechungsindex und anisotropen Quellverhalten [41].

4.3 Modifikation von Titanoberflächen

Für die Verbesserung der Biokompatibilität dentaler Titanimplantate gibt es eine Vielzahl verschiedener Ansätze, wobei bisher die Variation der Oberflächenrauigkeit im Vordergrund steht. Die zum Einsatz kommenden Techniken reichen vom einfachen Sandstrahlen, Säureätzen bis hin zur Titan-, Plasma- und Hydroxylapatitbeschichtung [42-45]. Die Substrate bestehen dabei meist aus technisch reinem Titan in verschiedenen Qualitätsstufen. Seltener kommen Titanlegierungen zum Einsatz, obwohl diese verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen. Der Einbau eines Titanimplantats ist in Abb. 4.32 skizziert.

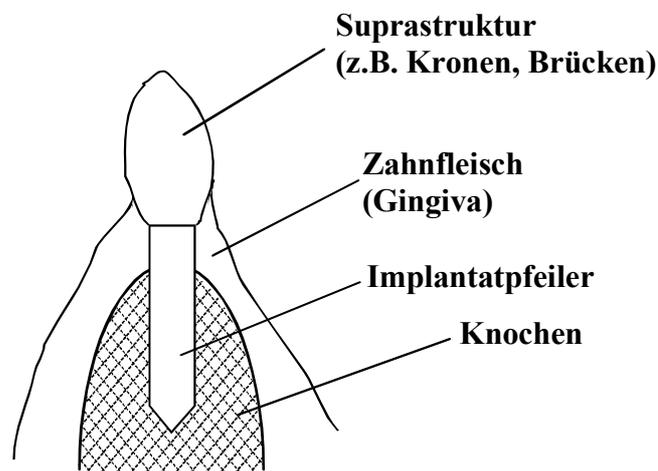


Abb. 4.32: Transgingivales Titanimplantat im Kiefer.

Eine weitere Möglichkeit, die Titanoberfläche für die initiale Phase der Zellanbindung günstig zu modifizieren, ist das Immobilisieren von Proteinen oder Proteinfragmenten, welche die für die Zelladhäsion erforderliche Sequenzen enthalten. Eine weitere Möglichkeit der Immobilisierung steht durch die elektrochemische Oxidation von Titan zur Verfügung. So wird z.B. eine Einlagerung von Kollagen in die Titanoxidoberfläche durch elektrochemischen Oxidation von Titan in einer kollagenhaltigen Lösung erreicht [46].

Im Folgenden werden die auf Silizium- und Glassubstraten präparierten Titan- und Titandioxidfilme hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften charakterisiert. Für die Oberflächenmodifikation mit Silanen für eine späteren Anbindung von Proteinen werden verschiedene Reinigungs- und

Aktivierungsmethoden untersucht. Die Qualität der abgeschiedenen Silanschichten werden dabei durch Schichtdickenbestimmung und die Benetzbarkeit der Oberfläche [47] bewertet.

4.3.1 Charakterisierung aufgedampfter Titanschichten

Die Charakterisierung der Titanschichten erfolgte durch Ellipsometrie, REM, AFM und Kontaktwinkelmessungen.

Die Auswertung der Ellipsometriemessung gestaltete sich wegen der Vielzahl unbekannter Parameter schwierig. Titan bildet bei Luftkontakt eine Oxidschicht unbekannter Dicke und Stöchiometrie aus, auch ist die Oberflächenrauigkeit nicht bekannt. Beim Aufdampfen können Hohlräume gebildet werden (sogenannte *Voids*), weshalb die optischen Eigenschaften aufgedampfter Metallschichten von denen der Einkristalle abweichen. Abb. 4.33 zeigt ein mögliches Schichtmodell.

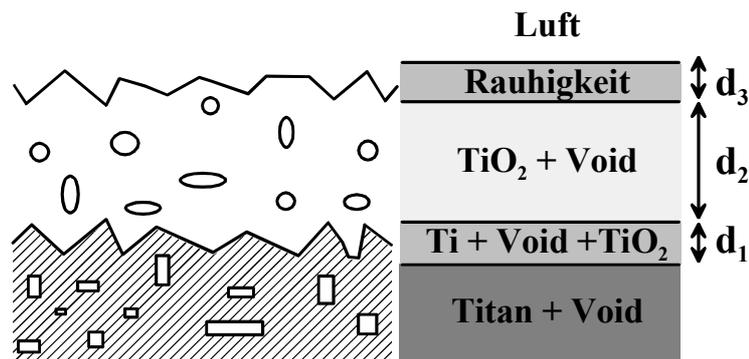


Abb. 4.33: Schichtmodell von oxidiertem Titan.

Mikroskopische Mischungen von Stoffen können durch die effektive Medien Approximation beschrieben werden. Rauigkeiten können ebenfalls als eine Mischung von Schichtmaterial und Luft behandelt werden. Die unbekanntenen Größen des Schichtsystems sind in Tab. 4.8 zusammengefasst.

Schicht	Unbekannte Größen
Oberflächenrauigkeit	d, n
TiO ₂	d, n
Mischschicht Ti/TiO ₂	d, n, k
Titan	n, k

Tab. 4.8: Schichtsystem und unbekanntene Größen je Wellenlänge

Neben der getrennten Bestimmung des Brechungsindex der Schichten besteht zum Teil auch die Möglichkeit, Mischungsmodelle einzusetzen. Mischungsmodelle verringern die Anzahl der Unbekannten erheblich, ergeben aber unter Umständen eine schlechte Anpassung der Simulation an die gemessenen Daten. Desweiteren können Schichten, welche wenige nm dick sind, nur schlecht über Parametrisierungsmodelle (z.B. Cauchy) beschrieben werden. Meist werden dabei physikalisch unsinnige Parameter erhalten. Bei Metallen ist zum Teil eine Parametrisierung per Drude-Modell möglich, oft wird aber n und k für jede Wellenlänge einzeln berechnet. Letztlich steht der Summe der Unbekannten (in Tab. 4.8 sind es 9) nicht die adäquate Menge gemessener Größen gegenüber (3 Ψ - Δ -Wertepaare je Wellenlänge bei einer Ellipsometriemessung unter 3 Winkeln). Trotzdem können auch bei unterbestimmten Systemen, durch gewisse Vereinfachungen, plausible Ergebnisse erhalten werden.

Bei der Charakterisierung aufgedampfter Titanschichten wurde unter mehreren Einstrahlwinkeln (bei VASE 65° , 70° und 75°) gemessen. Der Spektralbereich wurde von 400 - 800 nm gewählt. Bei kleineren Wellenlängen kommt wegen der Absorption von TiO_2 eine unbekannte Größe ($k_{\text{TiO}_2} > 0$) hinzu, bei größeren Wellenlängen nimmt die Intensität der Lichtquelle ab, was zu einer längeren Meßzeit, bzw. zu einem größeren Signal zu Rausch Verhältnis führt.

In Abb. 4.34 wurde unter Vernachlässigung der Oxidschicht das Titan durch ein EMA-Modell angepaßt, wobei in der Literatur tabellierte Brechungsindizes verwendet wurden. Der Titanfilm besteht demnach aus 82% Titan, 5% TiO_2 und 13% Hohlräume (*Voids*).

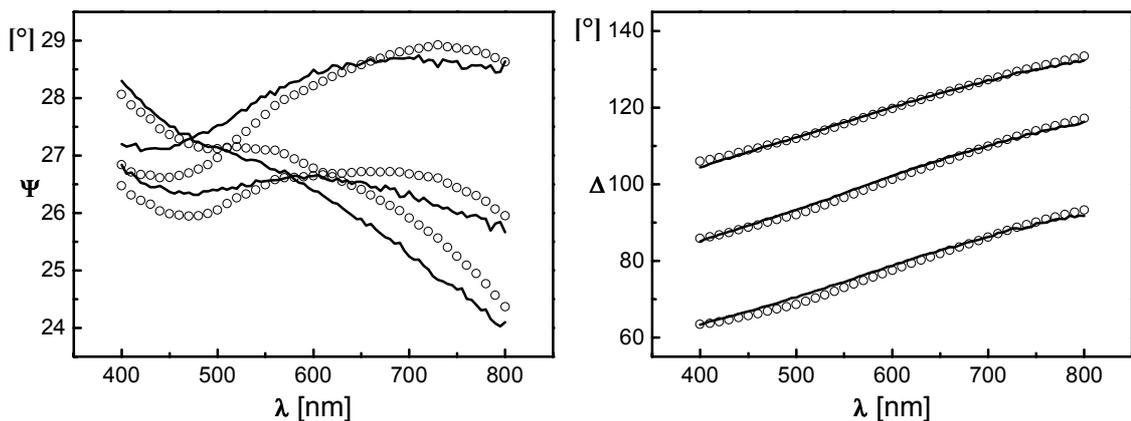


Abb. 4.34: Gemessene (—) und durch ein EMA-Modell simulierte (o) ellipso-metrische Winkel einer 250 nm dicken Titanschicht auf BK7-Glas 82% Ti, 5% TiO₂, 13% Void.

Die erhaltenen Brechungsindizes werden in die Schichtmodelle eingesetzt und verringern die Zahl der unbekannt Parameter. Erst durch diese vorangegangenen Messungen kann überhaupt nach einer Oberflächen-modifikation die Schichtdicke der organischen Schicht bestimmt werden.

Um die Anpassung der Ψ -Werte zu verbessern, wurde ein für Metalle geeignete Parametrisierung nach Drude durchgeführt. Die Anpassung nur eines Oszillators ergab keine nennenswerte Verbesserung, weshalb schließlich ein Modell mit insgesamt 4 Oszillatoren aufgestellt wurde (siehe Abb. 4.35). Wieder wurde die vorhandene native Oxidschicht vernachlässigt. In diesem Modell ist die geringere Abweichung der Ψ -Werte mit einer schlechteren Anpassung der Δ -Werte verbunden.

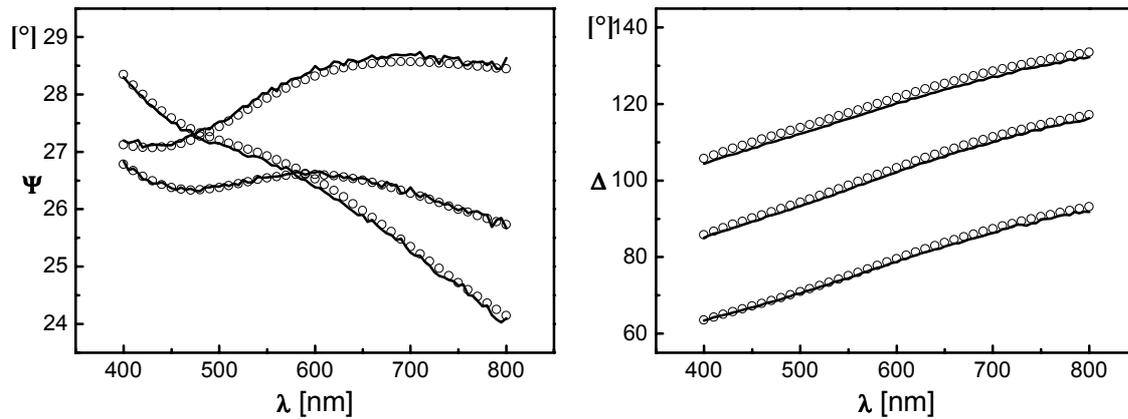


Abb. 4.35: VASE-Messung (—) und durch ein Drude-Modell mit 4 Oszillatoren simulierte (o) ellipsometrische Winkel einer 250 nm dicken Titanschicht auf Silizium

Um einen Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit zu bekommen, wurden REM- und AFM-Aufnahmen angefertigt.

Die REM-Aufnahme in Abb. 4.36 wurde zur Hervorhebung von Inhomogenitäten (helle Formen) mit einem Bildbearbeitungsprogramm nachbearbeitet.

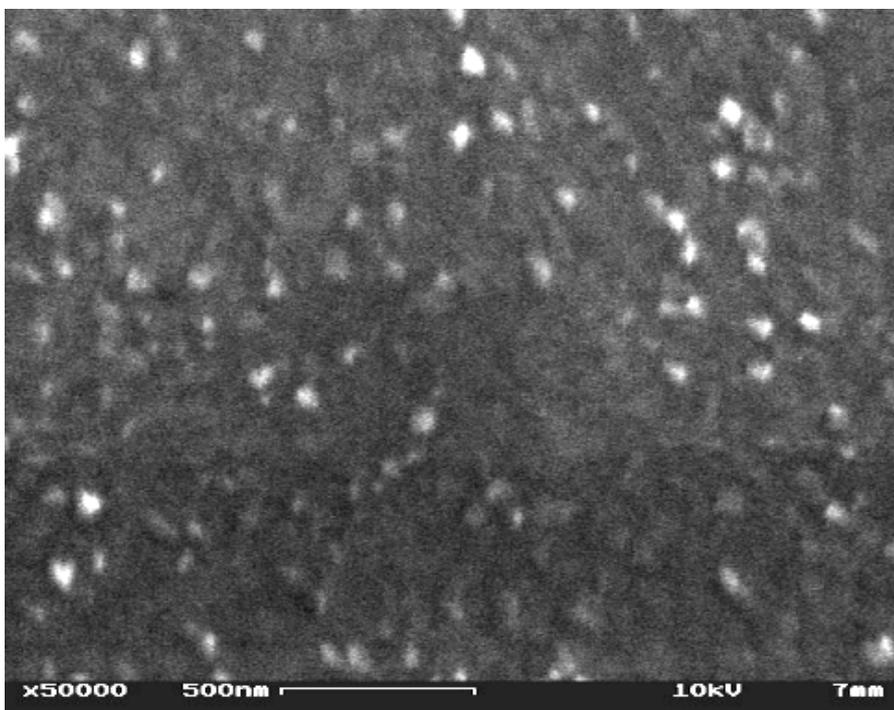


Abb. 4.36: REM-Aufnahme einer aufgedampften Titanschicht.

Die Oberfläche zeigt keine größeren Strukturen. Die hellen Unebenheiten konnten mit REM nicht aufgelöst werden, da die Abmessungen in der Größenordnung von 50 - 80 nm liegen. Es handelt sich dabei vermutlich um Titan-Cluster.

Die Oberflächenrauigkeit wurde durch AFM-Messungen ermittelt und liegt im Bereich von 2 – 4 nm. In Abb. 4.37 sind plättchenförmige Strukturen ohne erkennbare Orientierung sichtbar.

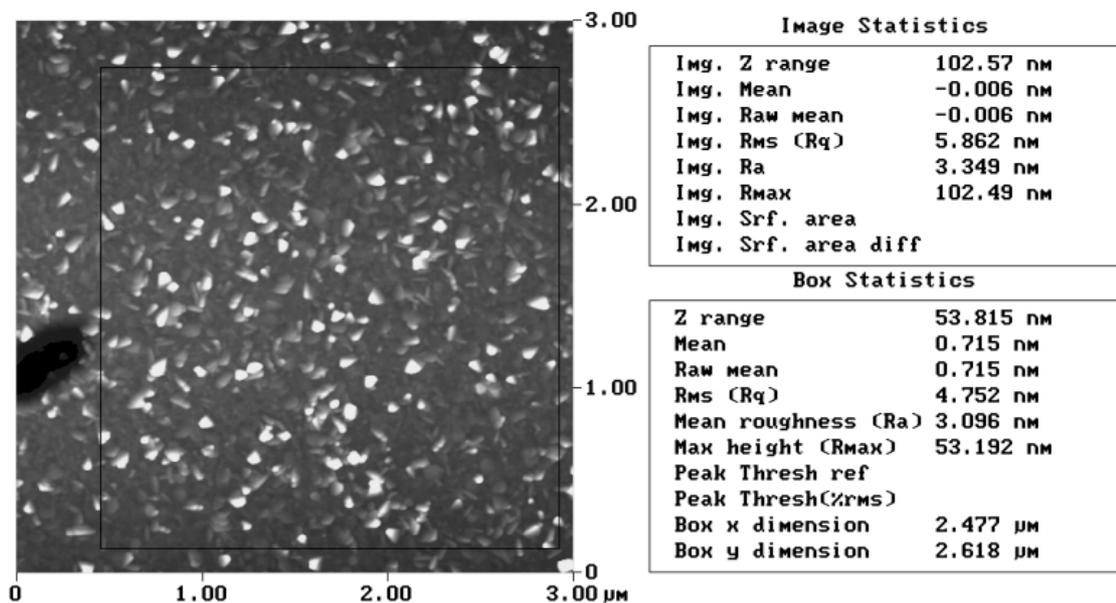


Abb. 4.37: AFM-Aufnahme einer aufgedampften Titanschicht.

Ob diese Strukturen vornehmlich auf durch Luftsauerstoff gebildetes TiO_2 zurückzuführen sind oder das Produkt des Aufdampfprozesses sind, ist nicht bekannt.

Die erhaltenen Werte der Oberflächenrauigkeit wurden in ein Schichtmodell eingefügt und es wurde versucht, damit die Ellipsometriemessungen anzupassen. Letztlich wurde kein Modell gefunden, welches die Bestimmung der nativen Oxidschicht und der Oberflächenrauigkeit ermöglichte. Für spätere Experimente wurde der Titanfilm wegen seiner großen Dicke als Substrat (d.h. als unendlicher Halbraum) angenommen und für jede Wellenlänge n und k getrennt berechnet. Die so erhaltenen Werte weichen deutlich von den Literaturwerten [48][49] ab.

In Abb. 4.38 sind die Literaturwerte des Brechungsindex von Titan und die Ergebnisse der Anpassung aus Abb. 4.34 und Abb. 4.35 gezeigt. Da beim Aufdampfprozeß die Substrate nicht kugelförmig um die Titanquelle angeordnet waren und auch der Massenfluß nicht in alle Raumrichtungen gleich ist, wurden für verschiedene Proben geringe Abweichungen der Brechungsindizes gefunden.

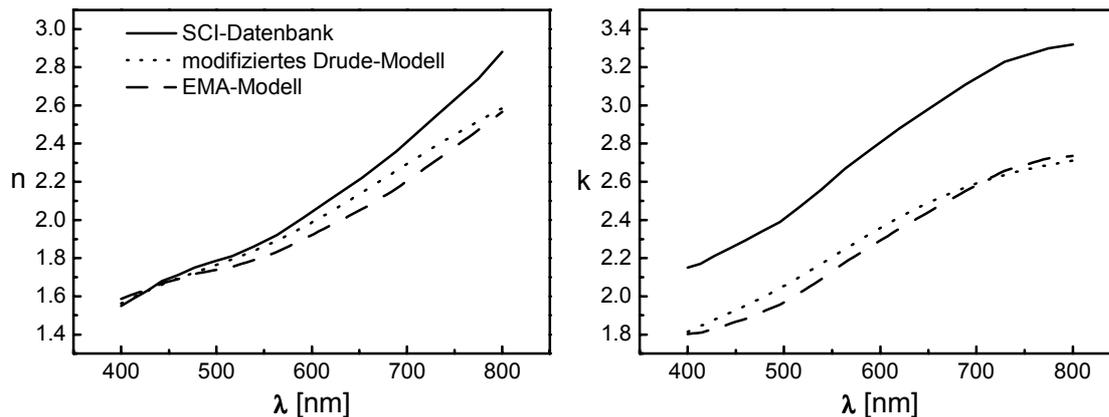


Abb. 4.38: Brechungsindex von aufgedampftem Titan durch Anpassung verschiedener Modelle

Um den daraus resultierenden Fehler bei späteren Experimenten zu eliminieren, wurden alle Substrate einzeln vermessen und auf die Einführung eines einzigen Brechungsindexprofils verzichtet.

4.3.2 Oberflächenvorbereitung von Titan

Für eine kovalente Anbindung von Organosilanen muß die Oberfläche von organischen Verunreinigungen befreit und eine maximale Anzahl von Oberflächenhydroxylgruppen erzeugt werden. Für die Reinigung stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung: z.B. können die Substrate durch Bestrahlung mit intensivem UV-Licht in einer Sauerstoffatmosphäre [50], durch Plasma [22] oder durch naßchemische Methoden aktiviert werden. Die frisch gereinigten Oberflächen zeichnen sich durch eine hohe Oberflächenenergie aus, die Benetzungsfähigkeit mit Wasser ist sehr gut. Der Oberfläche haftet immer ein dünner Wasserfilm an, sofern die Oberflächen nicht unter Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt werden. Dieser Wasserfilm ist für die Silanisierung von Oberflächen nötig und beeinflusst Homogenität, Beladung und Stabilität der abgeschiedenen Silanschicht [51][52].

Titan ist wegen seiner passivierenden Oxidschicht gegenüber verdünnter, kalter Salz- und Schwefelsäure, sowie Ammoniak stabil. Heiße Säuren lösen jedoch die Oxidschicht auf und führen schließlich zu Oxidation von Titanmetall. Eine Bestimmung der Ätzrate von TiO_2 in heißer Piranha-Lösung findet sich in 4.4.2. Aus diesem Grund wurde der Reinigung in einem Sauerstoffplasma der Vorzug gegeben. Für die Oberflächenmodifikation von Titan wurden die Substrate vorher in einem Sauerstoffplasma bei einem Sauerstoffdruck von 0,8 mbar und 300 W Radioleistung 5 min lang gereinigt. Dabei werden nicht nur die organischen Verunreinigungen oxidativ entfernt, sondern auch eine Vergrößerung der Oxiddicke erreicht. Durch Ellipsometriemessungen konnte die Dicke der gebildeten Oxidschicht bestimmt werden.

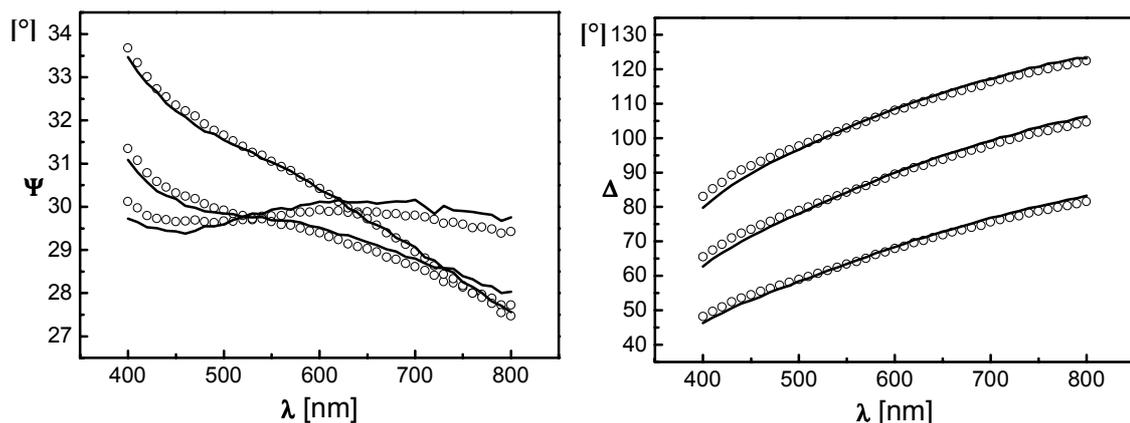


Abb. 4.39: VASE-Messung (—) und durch ein EMA-Modell simulierte (o) ellipsometrische Winkel einer im Sauerstoffplasma gebildeten Oxidschicht.

Während der Sauerstoffplasmareinigung steigt die Substrattemperatur auf etwa 180°C an. Die Oxiddicke nimmt dabei im Verlauf von 2 h um etwa 12 nm zu. Durch ein EMA-Modell wurde ein hoher Hohlraumanteil der Oxidschicht von 45% bestimmt. Die Zunahme der Oxiddicke bei der thermischen Oxidation von Metallen und Halbleitern kann durch eine Wurzelfunktion beschrieben werden. Auch bei Titan wird eine rasche Zunahme der Oxidschicht innerhalb der ersten Stunde gefunden, welche danach deutlich abflacht. In Abb. 4.40 sind die Ergebnisse einer ex-situ-Messung gezeigt.

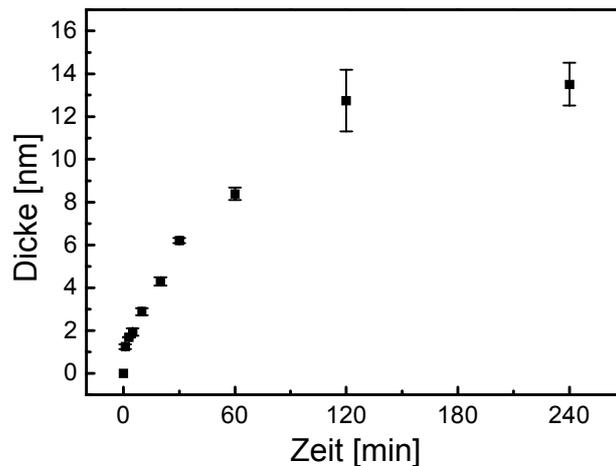


Abb. 4.40: *TiO₂-Schichtdickenzunahme durch Sauerstoffplasmabehandlung*

Bei einer 5 min Reinigung nimmt die Oxiddicke um $1,9 \pm 0,2$ nm zu.

Um den Einfluß von UV-Bestrahlung auf die Oxiddicke zu ermitteln, wurden Titanfilme mehrere Stunden lang mit einer Quecksilberdampf Lampe bestrahlt und anschließend ellipsometrisch vermessen.

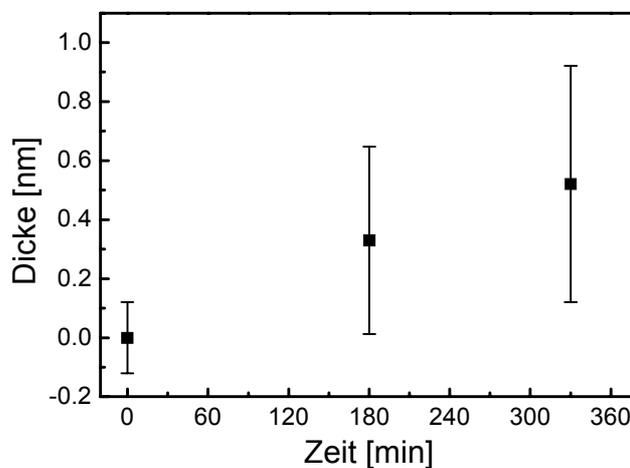


Abb. 4.41: *TiO₂-Schichtdickenzunahme durch Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf Lampe*

Die Schichtdickenzunahme in Abb. 4.41 ist wegen der hohen Standardabweichung schwierig zu interpretieren. Zum einen kann tatsächlich eine Oxidation von Titan stattgefunden haben, eine Verfälschung des Meßergebnisses durch Schmutzablagerung ist wegen der geringen Schichtdickenzunahme ebenfalls denkbar.

Die Ergebnisse der Schichtdickenzunahme sind in Tab. 4.9 zusammengefaßt.

Probe	Oxiddicke	Farbe
natives Oxid [46]	ca.5-6 nm	Silber
5 h UV-bestrahlt	ca. 6 nm	Silber
4 h Sauerstoff-plasma	ca. 17 nm	Bronze

Tab. 4.9: Oxiddicke und Farbe von Titanfilmen nach unterschiedlicher Behandlung

Neben den ellipsometrischen Messungen wurden die Titanfilme auch auf ihre Benetzungsfähigkeit mit Wasser getestet. Frisch präparierte und frisch gereinigte Oberflächen zeichnen sich durch eine hohe Oberflächenenergie und eine damit verbundene gute Benetzbarkeit aus. Der gemessene Kontaktwinkel von Wasser lag bei den in Tab. 4.9 aufgeführten Proben bei $< 5^\circ$ bzw. es wurde ein Spreiten des Tropfens beobachtet. Diese Oberflächeneigenschaft änderte sich drastisch, nachdem die Proben 15 h lang einer Temperatur von 105°C ausgesetzt wurden. Bei den unterschiedlich gereinigten Proben wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ein unterschiedlicher Kontaktwinkel von Wasser bestimmt. Die Kontaktwinkelmessung sind in Abb. 4.42 zusammengefaßt.

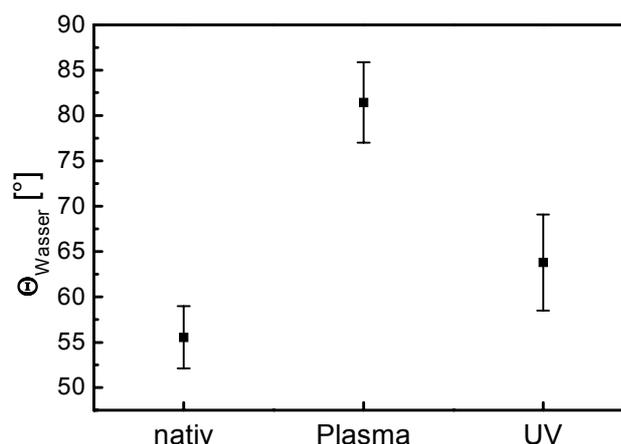


Abb. 4.42: Kontaktwinkel von Wasser nach 15 h Ausheizen der Titanschichten bei 105°C

Die Änderung des Benetzungsverhaltens wird auf eine Verringerung der Anzahl von Hydroxylgruppen an der Oberfläche zurückgeführt. Ähnliche

Effekte wurden bereits bei SiO₂ beobachtet [53]. Da Oberflächenhydroxylgruppen und Spuren von Wasser für die Silanisierung wichtig sind, wurden nur frisch gereinigte Titanfilme für Immobilisierungsexperimente eingesetzt.

4.3.3 Modifikation von Titanoberflächen

Für die Modifikation der Titanoberfläche wurden die Organosilane Octadecyltrichlorosilan (ODTS) und 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (GOPTS) eingesetzt.

Um den Einfluß der unterschiedlichen Probenvorbereitung zu ermitteln, wurden frisch aufgedampfte, plasmaoxidierte und UV-bestrahlte Titanschichten jeweils 15 min mit 0,2%igem ODTS in Toluol silanisiert. Auf den 22 x 10 mm² großen Proben wurden an jeweils 5 unterschiedlichen Stellen ellipsometrische Messungen (minsearch Ellipsometer) durchgeführt, und der Kontaktwinkel von Wasser bestimmt. Wegen des größeren Meßflecks des spektroskopischen Ellipsometers von etwa 4 x 7 mm² wurde je Probe nur eine Messung durchgeführt. Die dabei bestimmten Silandicken liegen in derselben Größenordnung wie bei silanisiertem Silizium (siehe Abb. 4.2). Die unterschiedlichen Schichtdicken, welche durch zwei verschiedene Ellipsometertypen bestimmt wurden, sind auf das einfache Schichtmodell zurückzuführen. Die Unterschiede der Mittelwerte bei den minsearch und spektroskopischen Messungen ist jedoch gering.

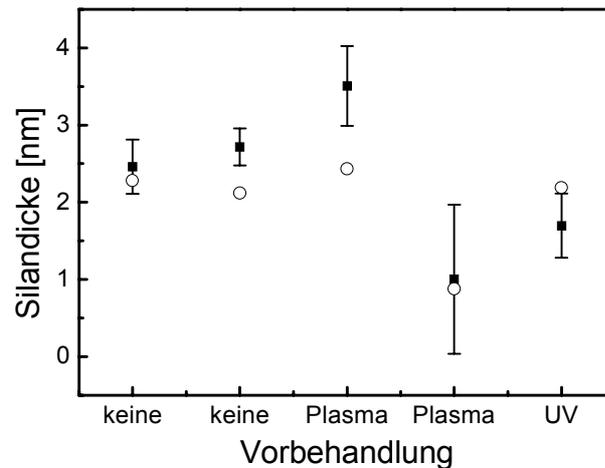


Abb. 4.43: OTDS-Silandicke auf Titan mit unterschiedlicher Vorbehandlung (■) Messungen mit Einwellenlängenellipsometer, (○) spektroskopisches Ellipsometer

Ein Einfluß der Probenvorbehandlung kann aus dem Silanisierungsexperiment nicht abgeleitet werden. Auffällig ist die große Standardabweichung bei den mit Sauerstoffplasma gereinigten Proben. Die gemessene Dicke der Silanschicht schwankt zwischen 50% bis 150% der entsprechenden Monolage.

Die Kontaktwinkelmessungen ergaben für alle Proben außerordentlich hohe Werte von etwa 115° und deutet auf eine vollständige Abschirmung der Titanoberfläche hin. Ein Einfluß der unterschiedlichen Schichtdicken auf das Benetzungsverhalten läßt sich nicht feststellen.

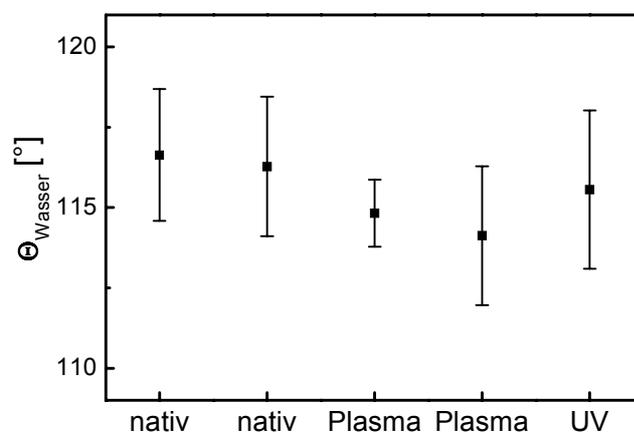


Abb. 4.44: Hydrophobierung der Titanoberfläche durch Modifikation mit ODTS.

Die Ergebnisse aus Abb. 4.43 und Abb. 4.44 führen zu dem Schluß, daß die abgeschiedenen Silanschichten aus Bereichen mit homogener Belegung und Bereichen mit geringerer Belegung bestehen. Wegen des hohen Kontaktwinkels sind Bereiche, welche überhaupt nicht belegt wurden, unwahrscheinlich. Abb. 4.45 zeigt die Modellvorstellung einer unvollständig belegten Oberfläche.

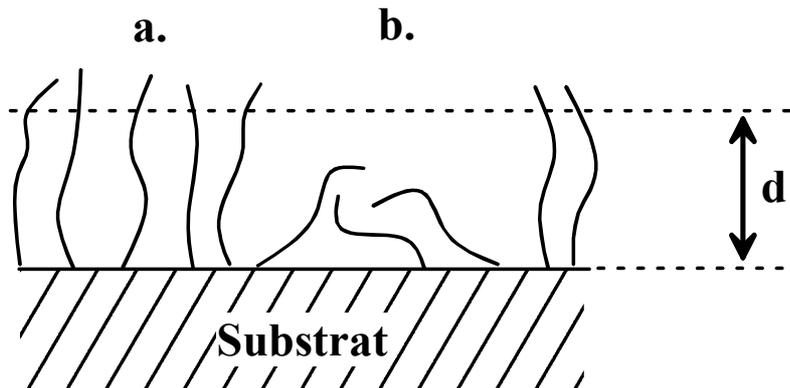


Abb. 4.45: Modell einer silanisierten Oberfläche mit homogener (a.) und inhomogener (b.) Belegung der Oberfläche und die daraus resultierende Schichtdicke d .

Da bei der Ellipsometrie über die Größe des Meßflecks gemittelt wird, können die Bereiche (a.) und (b.) nicht getrennt vermessen werden. Festkörper-NMR-Messungen an TTS-modifizierten Kieselgelen, sowie parallel dazu durchgeführte Schichtdickenbestimmungen an Triacetyltrichlorosilan modifizierten Siliziumwafern bestätigen dieses Modell [54].

Für die Immobilisierung von Peptiden wurden Titanschichten mit Sauerstoffplasma gereinigt und anschließend mit GOPTS silanisiert. Als Spacermolekül wurde Dicarboxypolyethylenglycol DC-PEG durch eine nucleophile Öffnung des Glycidylrings angebunden. Die Schichtdickenzunahme wurde nach den einzelnen Reaktionsschritten ellipsometrisch gemessen und der Kontaktwinkel von Wasser bestimmt. Da bei einer kleinen Dicken- bzw. Brechungsindexänderung sich die ellipsometrischen Winkel linear ändern (siehe. 2.2.5), sollten alle Meßwerte im Ψ - Δ -Diagramm auf einer Geraden liegen. Dieses Verhalten wurde aber nicht immer gefunden (siehe Abb. 4.46). Proben mit abweichendem Verhalten ergaben bei der Auswertung sinnlose

Ergebnisse. Auch der Versuch, die ellipsometrischen Winkel durch ein aufwendigeres Modell anzupassen, schlug fehl.

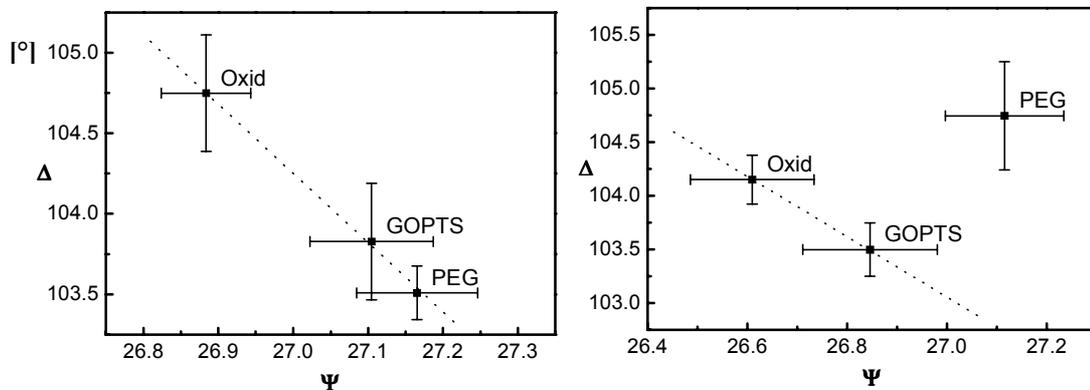


Abb. 4.46: Ψ - Δ -Diagramm für auswertbare (links) und nicht auswertbare (rechts) Messung einer Oberflächenmodifikation von Titan

Die Auswertung der Schichtdickenzunahme wurde nur mit Messungen, welche auf einer Geraden im Ψ - Δ -Diagramm lagen, durchgeführt. Dabei wurde eine mittlere GOPTS-Schichtdicke gefunden, welche einer etwa 80%igen Belegung der Oberfläche entspricht. Die Anbindung von PEG ergab nicht reproduzierbare Schichtdickenzunahmen, ein Teil der Proben konnte nicht ausgewertet werden. Aus der in Abb. 4.46 (links) gezeigte Messung wurde die GOPTS-Schicht zu $0,83 \pm 0,27$ nm, die PEG-Schicht zu $0,29 \pm 0,17$ nm bestimmt.

Bei der Bestimmung des Kontaktwinkels von Wasser auf PEG modifizierter Titanoberfläche traten Probleme bei der Auswertung aufgrund einer unregelmäßigen Tropfenform auf. Dieses ungewöhnliche Verhalten muß im Zusammenhang mit einer inhomogenen Oberflächenmodifikation stehen. Eine unregelmäßige Tropfenform wurde in der Literatur für spreitende Tropfen auf UV-bestrahltem TiO_2 berichtet [55]. Dies ist ein Indiz für die Photoaktivität von TiO_2 und einer bei der Bestrahlung auftretenden inhomogenen Verteilung der Oberflächenenergie. Da die für die PEG-Modifizierung eingesetzten Ti-Substrate weder direkter Sonneneinstrahlung noch einer UV-Quelle ausgesetzt wurden, können diese Ergebnisse nicht verglichen werden.

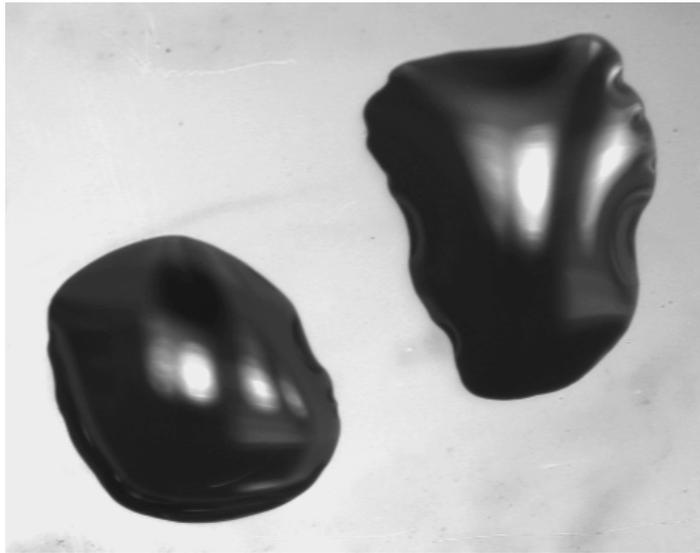


Abb. 4.47: Aufsicht auf zwei Wassertropfen bei der Kontaktwinkelmessung auf $\text{PEG}(\text{COOH})_2$ modifiziertem Titan. Der Tropfendurchmesser beträgt ca. 2 mm.

Für die Auswertung des Kontaktwinkels von Wasser wurden nur solche Tropfen vermessen, welche eine möglichst kreisförmige Basisfläche hatten (z.B. linker Tropfen in Abb. 4.47). Diese Methode führte bei den Messungen zu einer vergleichsweise hohen Standardabweichung. Eine andere Möglichkeit der Kontaktwinkelbestimmung (z.B. mit Wilhemy-Waage) schied wegen der Probengeometrie mit einseitiger Titanbeschichtung aus.

Da die mit Sauerstoffplasma gereinigten Proben wegen ihrer hohen Oberflächenenergie eine hohe Affinität gegenüber allen Arten von Molekülen haben, wurden unbeschichtete Titanschichten für 2 h in Toluol gegeben. Wie erwartet kam es zu einer drastischen Änderung des Kontaktwinkels und einer Schichtdickenzunahme. Die Zunahme des Kontaktwinkels ist auf eine Hydrophobierung der Titanoberfläche durch Physisorption von Toluol zurückzuführen. Die Schichtdickenzunahme von etwa 0,5 nm stimmt gut mit den erwarteten Werten überein, da die Molekülgröße zu 0,7 nm berechnet wurde. Zwar liegen die Kontaktwinkel der mit GOPTS modifizierten Oberfläche in derselben Größenordnung wie die der in reines Toluol gelegten Titanschichten, jedoch wird eine Anbindung von GOPTS und PEG durch die Schichtdickenzunahme und dem Verhalten bei der Kontaktwinkelmessung an PEG-Schichten bestätigt.

Die Ergebnisse der Immobilisierung sind in Tab. 4.10 zusammengefaßt.

Oberfläche	Schichtdicke [nm]	Θ_{Wasser} [°]
GOPTS	$0,90 \pm 0,26$	65 ± 3
DC-PEG	$2,45 \pm 2,53$	52 ± 7
2 h Toluol	$0,50 \pm 0,23$	60 ± 2

Tab. 4.10: *Schichtdickenzunahme und Kontaktwinkel von Wasser nach Oberflächenmodifikation*

Wegen der geringen Dicke der PEG-Schicht muß davon ausgegangen werden, daß die Molekülketten nicht all-trans-ständig senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, sondern unregelmäßig auf der Oberfläche liegen (ähnlich Abb. 4.45).

Die Anbindung von Peptiden an PEG modifizierte Titanoberflächen wurde wegen der großen Standardabweichung der Messungen an PEG-Schichten nicht durchgeführt.

4.4 Titandioxid

Für die präparation von TiO_2 -Schichten werden in der Literatur verschiedene Techniken beschrieben. Die gebräuchlichsten sind die Elektronenstrahlverdampfung oder das Sputterverfahren von TiO_2 . Daneben gibt es noch das reaktive Aufdampfverfahren von TiO unter O_2 -Restdruck, oder die Beschichtung mit einem Sol-Gel und die anschließende Temperung [56]. Beim metallischen Titan kann die Oxiddicke, ähnlich wie beim Aluminium-Eloxal-Verfahren, durch elektrochemische Verfahren vergrößert werden. Die Oberflächenrauigkeiten liegen dabei im Bereich weniger nm, was durch XPS-Untersuchungen gezeigt wurde [57].

Es überrascht nicht, daß die optischen Eigenschaften der präparierten TiO_2 -Schichten zum Teil erheblich von den tabellierten Werten des Einkristalls abweichen. Dies hat mehrere Ursachen:

- bedingt durch die Synthesemethoden sind die Filme amorph oder polykristallin
- bei der Präparation kommt es zur Bildung einer porösen Struktur [58], welche sich negativ auf die Schichtqualität auswirken (z.B. Drifteffekte durch Feuchteinfluß bei Interferenzfiltern [59]).

Die angesprochene Problematik des Feuchtigkeitseinfluß zeigte sich auch bei dem Einsatz von TiO_2 beschichteten Glassubstraten für die Reflektometrische Interferenzspektroskopie. Hier kam es zu unvermeidbaren Drifteffekten aufgrund von eindiffundierender Feuchtigkeit, wodurch erst nach mehreren Stunden eine konstante Basislinie erreicht wurde.

4.4.1 Charakterisierung der TiO₂-Oberflächen

Dünne TiO₂-Schichten wurden durch Elektronenstrahlverdampfung von zu Tabletten gepreßtem TiO₂ präpariert. Als Substrate dienten entweder frisch gereinigte BK7-Gläser oder nativ oxidierte Siliziumwafer. Die Charakterisierung erfolgte über Spektrale Ellipsometrie, REM, AFM und RIFS.

Die ellipsometrischen Messungen wurden im Wellenlängenbereich 400 – 800 nm durchgeführt. Es wurden verschiedene Modelle angepaßt, darunter auch eines zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit. Die Absorption von TiO₂ bei Wellenlängen < 450 nm wurde durch einen exponentiellen Term in der Cauchy-Parametrisierung des Brechungsindex von TiO₂ berücksichtigt.

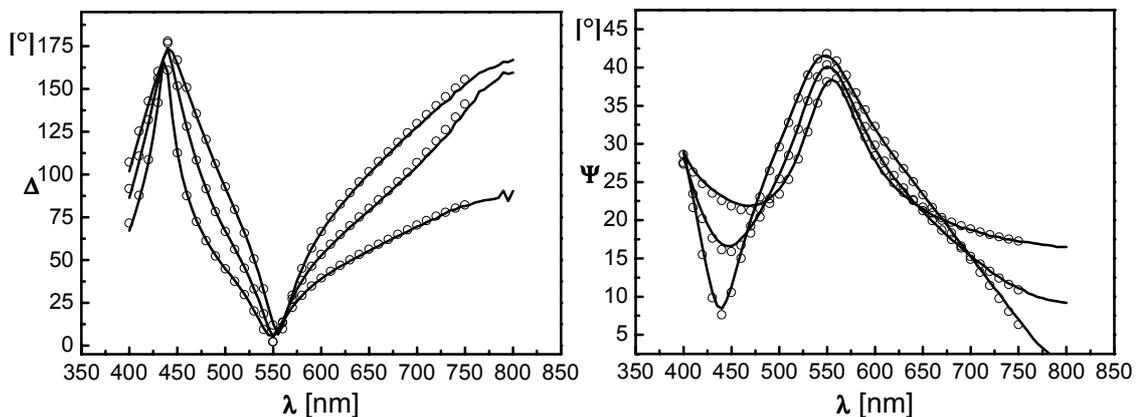


Abb. 4.48: VASE-Messung (—) und durch ein Cauchy-Modell simulierte (o) ellipsometrische Winkel einer 216nm dicken TiO₂-Schicht auf Silizium. Auf eine Anpassung der Meßwerte für $\lambda > 750$ nm wurde wegen des schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnisses verzichtet.

Die Oberflächenrauigkeit der TiO₂-Schicht in Abb. 4.48 wurde durch eine EMA-Schicht zu 4 nm bestimmt. Allerdings muß gesagt werden, daß die Verbesserung der Anpassung nur geringfügig war. Meßwerte im Wellenlängenbereich > 750 nm wurden nicht ausgewertet, da die Intensität der Lichtquelle in diesem Wellenlängenbereich nur gering ist. Während die geringe Intensität der Lampe durch entsprechend längere Meßzeiten auszugleichen ist, kommt es bei Ellipsometern mit rotierendem Polarisator gerätebedingt zu Meßungenauigkeiten, wenn Δ nahe 0° oder nahe 180° liegt. Da der Verlauf der Meßwerte für Δ durch das Schichtsystem bestimmt wird,

müssen für jede Probe die individuell besten Parameter für die Anpassung gefunden werden.

Um die Auswertung der Ellipsometriemessungen möglichst einfach zu gestalten, wurde ein Einschicht-Cauchy-Modell eingesetzt. Die Oxiddicke der Siliziumwafer wurden in vorherigen Messungen zu 1,7 nm bestimmt.

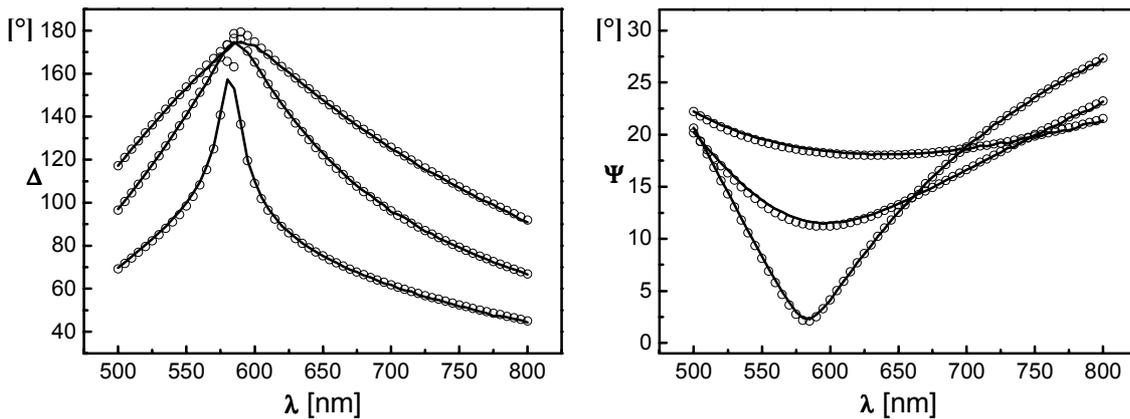


Abb. 4.49: VASE-Messung (—) und durch ein Cauchy-Modell simulierte (o) ellipsometrische Winkel einer 157 nm dicken TiO_2 -Schicht auf Silizium

Vergleicht man die Brechungsindizes der Aufdampfschichten mit Literaturwerten, so stellt man eine erhebliche Abweichung gegenüber kristallinen [49] [60] [61] Proben fest. Dieses Verhalten kann durch eine unvollständige Packung der Schicht während des Aufdampfprozesses zurückgeführt werden. Deshalb wurde die Schicht durch ein EMA-Modell angepaßt und die optischen Parameter von TiO_2 aus der Literatur übernommen. Für die TiO_2 -Schicht wurde bei allen Proben ein hoher Void-Anteil von 37 - 38 % gefunden. Die Dispersion der Brechungsindizes für zwei Proben ist zusammen mit den Literaturwerten in Abb. 4.50 zusammengefaßt.

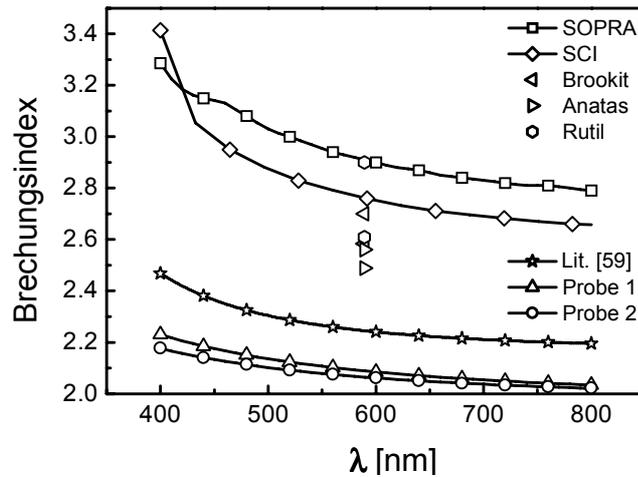


Abb. 4.50: Dispersion des Brechungsindex für Titandioxid sowie die in der Literatur tabellierten Brechungsindizes für die verschiedenen TiO_2 -Modifikationen..

Um eine eventuell beim Aufdampfprozeß gebildete Rauigkeit bzw. Oberflächentopographie zu untersuchen, wurden REM- und AFM-Aufnahmen angefertigt. In der REM-Aufnahme in Abb. 4.51 sind runde bzw. kugelförmige Objekte mit einem Durchmesser < 200 nm sichtbar, welche möglicherweise beim Aufdampfprozeß gebildet wurden. Da das bei der Elektronenstrahlverdampfung eingesetzte TiO_2 Gaseinschlüsse aufweist, kann es zu einem Verspritzen von Aufdampfmaterial kommen, wenn sich Gaseinschlüsse ins Vakuum entleeren. Eine weitere Möglichkeit ist, daß es sich bei den runden Gebilden um Staub handelt, da die Probe für die REM-Aufnahme nicht unter Reinraumbedingungen gehandhabt wurden.

Da die nichtleitende Probe für REM mit einem etwa 50 nm dicken Platinfilm besputtert wurden, können kleinere Strukturen möglicherweise überdeckt worden sein. Trotzdem handelt es sich hier um eine vergleichsweise glatte Oberfläche.

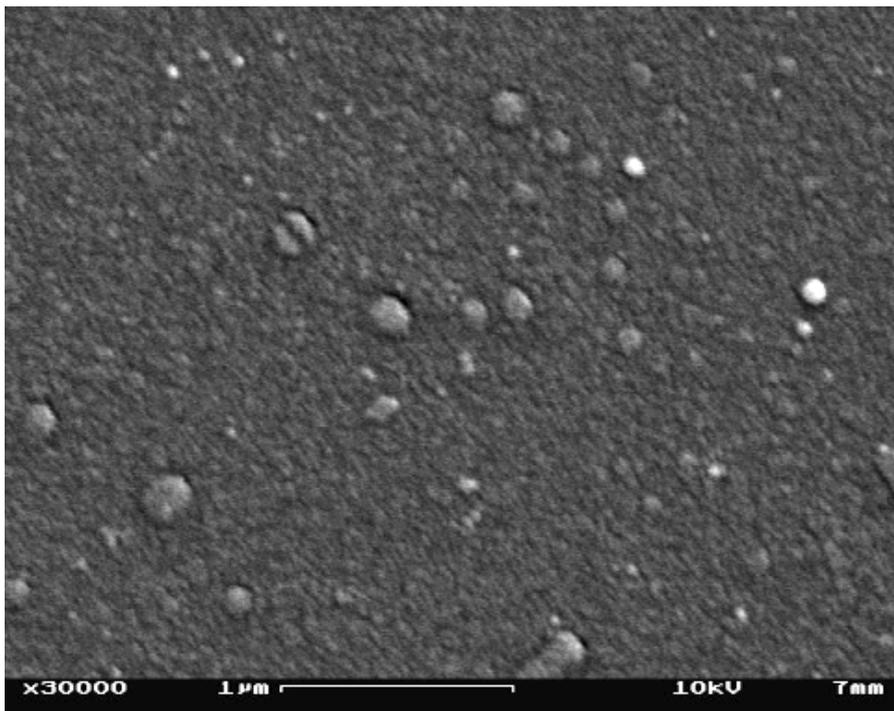


Abb. 4.51: REM-Aufnahme einer aufgedampften TiO_2 -Schicht. Für die Messung wurden 50 nm Platin aufgesputtert.

Um die geringe Oberflächenrauigkeit der Ellipsometriemessungen zu bestätigen, wurden AFM-Aufnahmen angefertigt. In Abb. 4.52 sieht man eine frisch aufgedampfte TiO_2 -Oberfläche. Der Durchmesser der kleinen, runden Strukturen kann zu ca. 20 nm abgeschätzt werden. Die Rauigkeit der Probe liegt bei 1,5 nm und ist somit geringer als ellipsometrisch bestimmt. Der hohe Void-Anteil läßt sich nun durch Hohlräume zwischen dem dicht gepackten, kugelförmigen TiO_2 erklären.

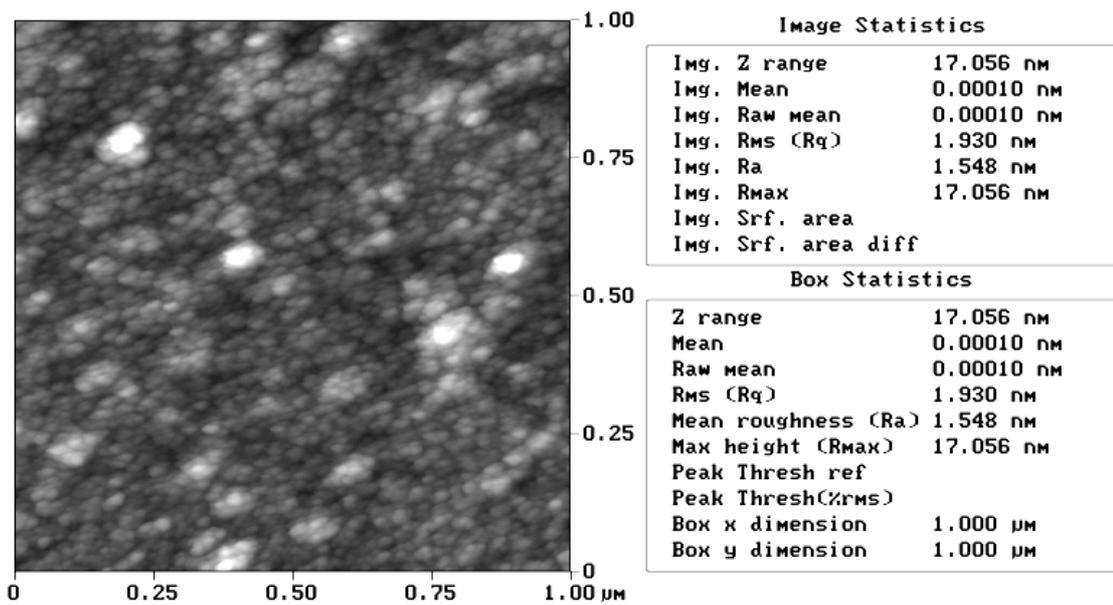


Abb. 4.52: AFM-Aufnahme einer frisch präparierten TiO₂-Schicht

4.4.2 Ätzrate von TiO₂ in heißer Säure

Die oxidative Entfernung von Verunreinigungen durch Behandlung der Proben in Piranha im Ultraschall ist eine Standardprozedur bei Gläsern und Siliziumsubstraten. Da TiO₂ gegenüber konzentrierten Säuren nicht stabil ist, wurde die Ätzrate ex-situ ellipsometrisch bestimmt, um ggf. durch eine Verkürzung der Expositionszeit doch eine Reinigung mit Piranha zu erwägen.

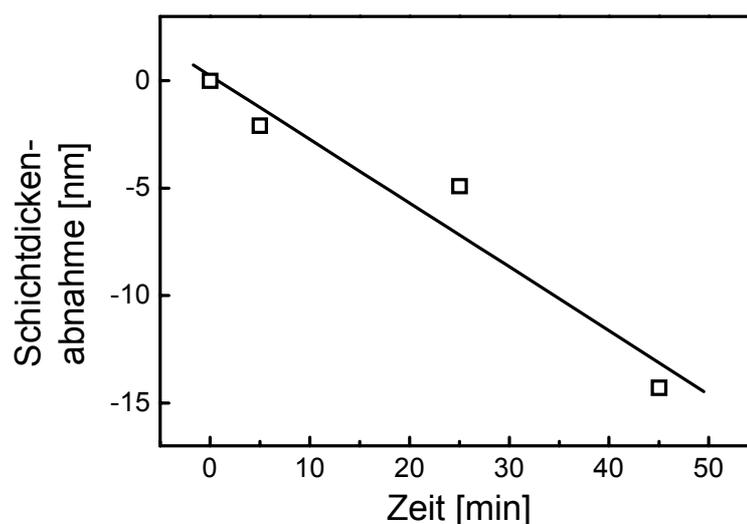


Abb. 4.53: Verringerung der TiO₂-Schichtdicke beim Reinigen in Piranha ohne Ultraschall. Die Ätzrate wurde zu 0,3 nm/min bestimmt.

Die bei der Reinigung der TiO₂-Schichten in Abb. 4.53 bestimmte Ätzrate beträgt 0,3 nm/min. Eine Reinigung im Ultraschallbad war nicht möglich, da sich die TiO₂-Schicht sofort vom Substrat löste. Eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit beim Ätzprozeß wurde nicht beobachtet. Da bei Silizium- und Glassubstraten für eine effektive Reinigung mindestens für 10 min im Ultraschallbad gereinigt werden muß, wurde vor der erstmaligen Beschichtung von TiO₂ mit GOPTS auf eine Reinigung in Piranha verzichtet. Statt dessen wurde im Sauerstoffplasma gereinigt.

4.4.3 Einfluß von Belegung und Regeneration mit Biomolekülen auf die TiO₂-Oberfläche

Zur Wiederverwendung des Transducers wurden die in vorherigen Experimenten immobilisierte Bio-Schichten durch kurzes Eintauchen in Piranha (ca. 30 s) gereinigt. In Abb. 4.54 ist die AFM-Aufnahme einer mehrfach verwendeten TiO₂-Schicht zu sehen. Die Oberfläche unterscheidet sich hinsichtlich der Topographie nicht von einer frisch aufgedampften Schicht. Auch die Rauigkeit ist mit etwa 2,7 nm nicht auffällig groß.

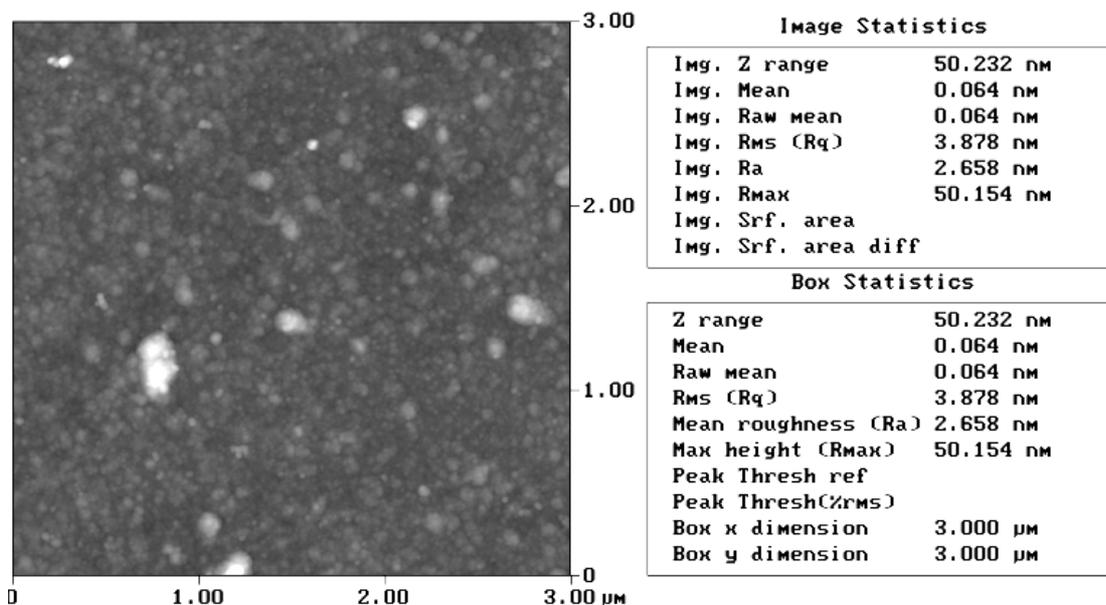


Abb. 4.54: AFM-Aufnahme einer verwendeten TiO₂-Schicht.

Die abgeätzte Schichtdicke errechnet sich für 4 Reinigungszyklen à 30 s zu 0,6 nm, was einer ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung zwar prinzipiell zugänglich ist, substratbedingt aber nicht durchführbar war (siehe 4.4.4).

Da der für RfS eingesetzte Transducer nach mehrfachen Regenerationszyklen ein zunehmend verändertes Verhalten während den RfS-Messungen aufwies [62], muß davon ausgegangen werden, daß die Reinigung unvollständig war und Proteine irreversibel an die Oberfläche gebunden haben. Von einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften für die Proteinadsorption wird auch in [63] berichtet.

4.4.4 Problem der inhomogenen Schichtdicke von TiO_2

Bedingt durch die asymmetrische Anordnung von Substraten und TiO_2 -Quelle ergab sich eine inhomogene Schichtdicke. Die Abstände von Substrat und Quelle sind in Abb. 4.55 (links) skizziert. Der Bedampfungskegel hat einen Öffnungswinkel von etwa 27° , für das einzelne Substrat ergibt sich ein Winkel von etwa 9° . Die TiO_2 -Schichtdicke wurde an 5 Stellen gemäß Abb. 4.55 (rechts) ellipsometrisch bestimmt

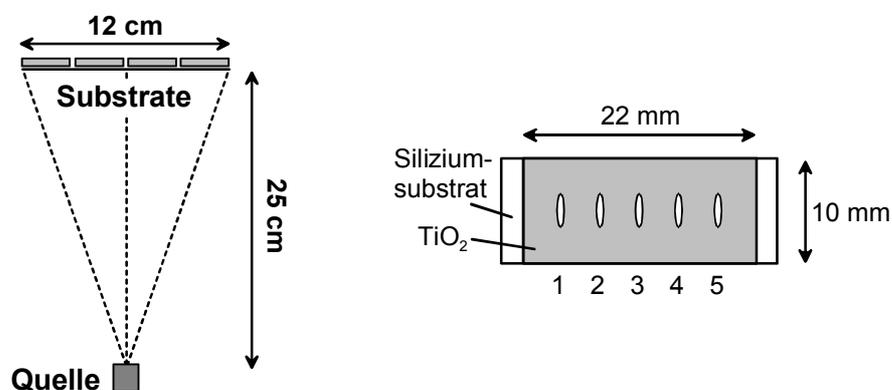


Abb. 4.55: Skizze der Abstände von Substrat und Quelle während des Aufdampfprozesses (links) und Lage der Meßpunkte auf einem beschichteten Siliziumwafer (rechts).

Der Schichtdickenunterschied in Abb. 4.56 beträgt 1,3 nm bzw. 0,6%. Bedenkt man, daß die erwarteten Schichtdickenzunahmen etwa 1 nm betragen, so muß die Probe nach den Immobilisierungsschritten jeweils an der gleichen Position vermessen werden.

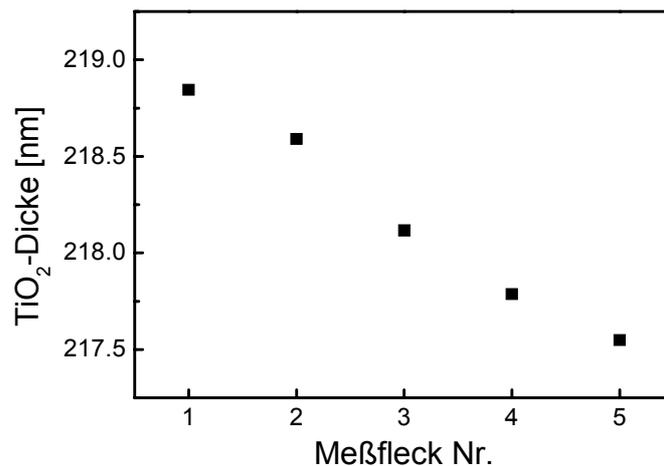


Abb. 4.56: *Inhomogene TiO₂-Schichtdicken durch ungleichmäßige Beschichtung des Siliziumsubstrates.*

Für die ellipsometrischen Messungen wurde die Schichtdickenänderung für jeweils 5 Positionen einzeln bestimmt und daraus der Mittelwert berechnet.

4.4.5 Modifikation von TiO₂-Substraten

Zur Kontrolle der Immobilisierungsschritte wurden parallel zu den TiO₂-Aufdampfschichten auch Siliziumwafer untersucht. Die polierten Siliziumwafer hatten eine native, homogene Oxidschicht von ca. 1,7 nm Dicke. Sie sind für ellipsometrische Messungen wegen des definierten Schichtsystems und der vergleichsweise großen Änderung in Δ als ideale Substrate für die Untersuchung molekularer Monolagen anzusehen.

In Abb. 4.57 ist die Zunahme der Schichtdicke durch die Immobilisierung von GOPTS und DC-PEG zu sehen. Für GOPTS wird eine Schichtdicke von 4,0 nm bzw. 4,5 nm gefunden, was für eine Monolage zu groß ist. Die Ursache dieser zu großen Schichtdicke sind Polymerisationsprodukte des Silans. Da das GOPTS bereits zuvor für andere Versuche genutzt wurde, konnte beim Öffnen des Gebindes Feuchtigkeit einkondensieren und eine Polymerisation von GOPTS bewirken.

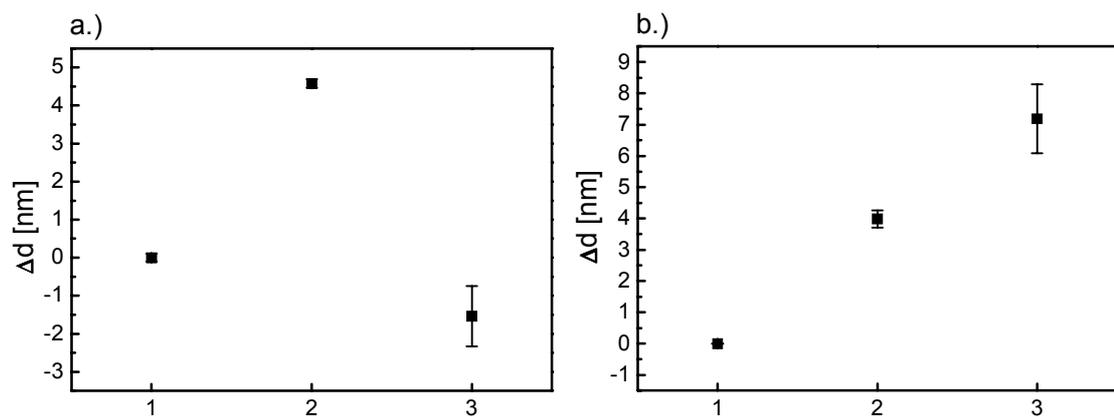


Abb. 4.57: Modifikation von a.) TiO₂ und b.) SiO₂. Gezeigt sind die Schichtdicken der unmodifizierten (1), mit GOPTS belegten (2) und mit DC-PEG (3) modifizierten Oberfläche.

Wie in Abb. 4.57 (b.) ersichtlich ist, fand eine Anbindung von DC-PEG an die mit GOPTS belegte Oberfläche statt. Wegen der hohen Molmasse von DC-PEG kann es sich hierbei aber nicht um eine Monolage handeln, sondern um eine unvollständige Belegung, bei der die PEG-Ketten ähnlich wie in Abb. 4.45 zum großen Teil parallel zur Oberfläche orientiert sind. Die Berechnung der Länge eines all-trans ständigen DC-PEG-Moleküls über die Kovalenzradien der Elemente ergab 17 nm.

Die DC-PEG Anbindung an die mit GOPTS modifizierte TiO₂-Oberfläche konnte mit ellipsometrischen Messungen nicht bestätigt werden. Statt der erwarteten Schichtdickenzunahme wurde überraschenderweise eine Abnahme von 1,5 nm gegenüber der reinen TiO₂-Schicht gefunden. Da eine Ablösung von TiO₂ unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen ist, muß ein Fehler im Schichtmodell vorliegen. Eine mögliche Ursache kann die Veränderung des Brechungsindex von TiO₂ durch Aufnahme von Lösemittel oder Wasser in oberflächennahe Poren sein. Dies wurde bereits wegen des ellipsometrisch bestimmten Void-Anteils der TiO₂-Schicht und der AFM-Aufnahmen vermutet (Vgl. Abb. 4.49, Abb. 4.50, Abb. 4.52). Es wurde versucht, die Daten mit einem aufwendigeren Schichtmodell anzupassen. Aufgrund der zu großen Anzahl unbekannter Parameter war dies allerdings nicht möglich.

4.4.6 RIfS-Messung

Obwohl die Ellipsometrie eine sehr empfindliche Meßtechnik für die Untersuchung dünnster Schichten darstellt, gelang es nicht, mit ihr den Einfluß der Oberflächenmodifikation auf die Proteinadsorption zu bestimmen. Der ausschlaggebende Grund hierfür liegt im geringeren Brechungsindexunterschied bei Messungen in wässriger Phase und der damit verbundenen geringeren Empfindlichkeit. Störend wirkte sich auch die Anisotropie der Meßkammerfenster und die nicht exakte Ausrichtung der Meßzelle im Strahlengang aus, was für Messungen im sub-Nanometerbereich keine auswertbaren Meßwerte ergab. Hingegen konnten mit Hilfe der RIfS Bindungsexperimente³ an modifizierten TiO₂-Substraten durchgeführt werden. Eine ausführliche Beschreibung des Meßaufbaus findet sich in [62]. Die TiO₂-beschichteten BK7-Gläser wurden in 12 x 12 mm² große Stücke gesägt und nach der Reinigung im Sauerstoffplasma und Wasser in eine Meßzelle eingebaut. Das Interferenzsignal wurde mit den aus ellipsometrischen Messungen erhaltenen optischen Parametern des Schichtsystems simuliert und mit der Messung in Abb. 4.58 verglichen.

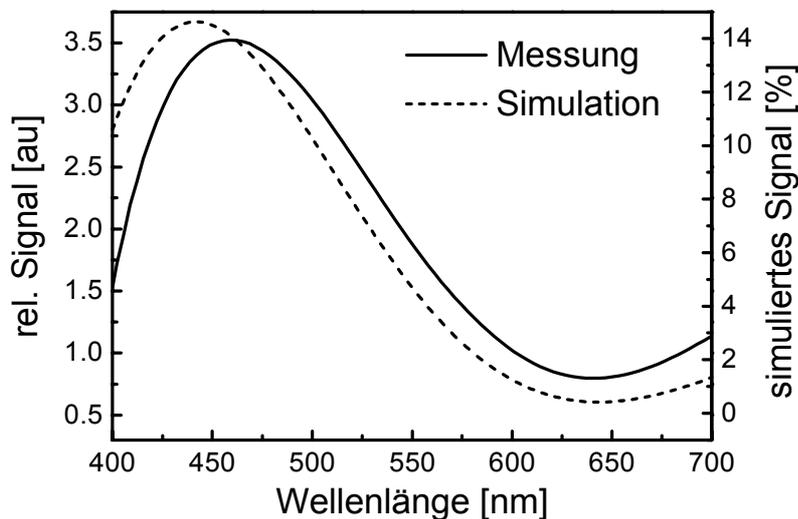


Abb. 4.58: Gemessenes RIfS-Signal und simuliertes Signal einer 157 nm dicken TiO₂-Schicht auf BK7-Substrat in Wasser.

³ freundlicherweise von Dr. Kerstin Länge durchgeführt

Tatsächlich ergaben sich nur geringe Abweichungen, was mit einer geringfügigen Variation in der Dicke erklärt werden kann (vgl. Abb. 4.55). Da das Interferenzsignal in den ersten 2 h driftete, kann auch hier auf einen zusätzlichen Effekt durch Wasseraufnahme in die TiO_2 -Schicht geschlossen werden.

Bei den RIfS-Messungen wurden DC-PEG beschichtete und unbeschichtete Interferenzplättchen eingesetzt. Die Änderung der optischen Schichtdicke, z.B. durch Adsorption von Proteinen, führte zu einer Verschiebung des Interferenzmusters. Für die Auswertung wurde die Verschiebung des Minimums bei 630 nm ausgewertet. Zwei Bindungsexperimente mit dem Protein Rinder-Albumin (BSA) auf TiO_2 -Substraten mit und ohne DC-PEG Beschichtung sind in Abb. 4.59 gezeigt.

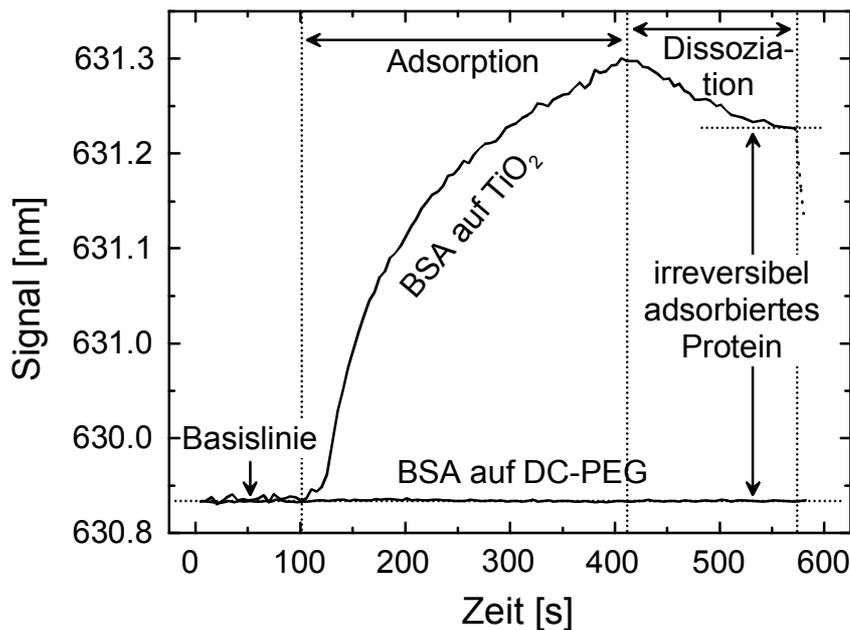


Abb. 4.59: RIfS-Messung der Adsorptionskinetik von BSA auf unbeschichtetem und auf DC-PEG belegtem TiO_2 .

In Abb. 4.59 erkennt man, daß BSA eine Affinität gegenüber der unbeschichteten TiO_2 -Oberfläche aufweist, während es bei der DC-PEG belegten Oberfläche zu keinerlei Adsorption von Protein kam. Die Abblockung der Oberfläche gegenüber unspezifischer Peptidadsorption durch Immobilisierung

hydrophiler Polymere wie AMD und PEG wurde bereits für SiO₂-Oberflächen erfolgreich durchgeführt [64].

Während eine Reaktionskontrolle durch ellipsometrische Messungen nicht möglich war, bestätigen die RIFs-Messungen, daß eine Immobilisierung von DC-PEG auf den TiO₂-Transducern stattgefunden haben muß. Die Transducer ließen sich für mehrere Meßzyklen regenerieren, zeigten aber nach einer gewissen Zeit ein abweichendes Bindungsverhalten. Vermutlich kam es bei der Regeneration der Substrate zu einer teilweisen Zerstörung der DC-PEG-Silan-Schicht.

Um die Immobilisierungsschritte für ellipsometrische Messungen zugänglich zu machen, muß die Dichte der TiO₂-Schicht erhöht werden. CVD, PECVD und die Sputter-Verfahren bieten sich als Alternativen zur Beschichtung durch Elektronenstrahlverdampfung von TiO₂ an. Allerdings muß auch hier auf die Optimierung der Prozeßparameter geachtet werden. Bei ersten Vorversuchen wurden gesputterte TiO₂-Schichten eingesetzt, welche wegen der Inhomogenität der Schichtdicke für ellipsometrische Messungen unbrauchbar waren. Ein weiterer Grund für den Einsatz der durch Elektronenstrahlverdampfung präparierten Proben war die Verfügbarkeit der Aufdampfanlage und damit die Möglichkeit, Proben mit erwünschter Schichtdicke bereitzustellen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Themen bearbeitet. Zum einen wurden Glastypoberflächen verschiedenartig modifiziert und der Einfluß der Oberflächenvorbehandlung auf die Oberflächeneigenschaft untersucht, zum anderen wurde das Quellverhalten rigider Polymerfilmen auf Siliziumsubstraten in Abhängigkeit der Analytgröße betrachtet.

In Kapitel 4.1 wurde der Einfluß von Temperatur und Lagerdauer auf gereinigte Siliziumsubstrate untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Benetzbarkeit der Oberfläche durch Lagerung bei Raumtemperatur nahezu unbeeinflusst bleibt, während es bei der Lagerung bei 90°C zu einer drastischen Veränderung der Benetzbarkeit kommt. Dieser Effekt wird durch die Kondensationsreaktion der bei der naßchemischen Reinigung gebildeten Silanolgruppen erklärt. Da die Oberflächensilane für die kovalente Anbindung der zur Oberflächenmodifikation eingesetzten Silane entscheidend ist, wurden die folgenden Silanisierungsexperimente mit frisch gereinigten Oberflächen durchgeführt.

Um die optimale Reaktionsdauer für die Silanisierung zu finden, wurden zeitaufgelöste Silanisierungsexperimente mit Methoxy- und Chlorosilane ermittelt. Dabei zeigte sich, daß für Methoxysilane 60 min und für Chlorosilane 10 min günstige Reaktionszeiten sind. Kürzere Reaktionszeiten resultieren in einer sub-Monolage, längere führen durch die Abscheidung von Kondensationsprodukten aus der Reaktionslösung zu dickeren Schichten.

Durch die Wahl verschieden funktionalisierter Silane ließen sich Oberflächen mit unterschiedlichen energetischen Eigenschaften präparieren. Die Oberflächenenergie konnte mit Kontaktwinkelmessungen bestimmt werden. Der Versuch, die Stabilität der Glycidylgruppe von GOPTS durch ein Hydrolyseexperiment zu bestimmen, schlug wegen der großen Standardabweichung der Meßwerte fehl. Allerdings kann davon ausgegangen werden, daß die Glycidylgruppe an Raumluft einige Stunden stabil ist.

Die optischen Eigenschaften und das Quellverhalten rigider Polymerfilme wurde in Kapitel 4.2 untersucht. In einem ersten Teil wurden mit einer Lackschleuder Polymerfilme auf Siliziumwafern präpariert und der Einfluß der Polymerkonzentration, des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Schichtdicke und Schichtqualität betrachtet. Dabei zeigte sich, daß sich die Schichtdicke der Polymerfilme durch Variation des Polymergehalts der Beschichtungslösung einstellen lassen. Die präparierten Polymerfilme zeigten eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit, welche weder mit einem Oberflächenprofilometer, noch mit den ellipsometrischen Messungen bestimmt werden konnte.

Zur Bestimmung der Polymerquellung wurden Analyte mit verschieden großem Molekülvolumen eingesetzt. Zeitaufgelöste Messungen zeigten, daß die Polymerquellung sehr langsam verlief und bei großen Analyten zum Teil auch nach Tagen keine Gleichgewichtseinstellung zu beobachten war. Bei Messungen mit Feuchtigkeit wurde beobachtet, daß die Größe der Quellung nicht mit der Polarität des Polymers bzw. deren Benetzbarkeit mit Wasser korreliert. Auch die größeren Analyten Methanol, Ethanol und 2-Propanol führten zu einer ähnlich großen Polymerquellung wie bei den Feuchtemessungen, obwohl die durch PALS bestimmte Porengrößenverteilung eine geringere Sorption und damit eine geringere Quellung erwarten ließ. Parallel an der TU Dresden durchgeführte Wiegeexperimente [33] zeigten, daß die Massenaufnahme tatsächlich geringer war als die Quellung vermuten läßt. Daraus läßt sich ableiten, daß es eine molekülspezifische Quellung gibt und daß es aufgrund der größeren Wechselwirkungskräfte großer Moleküle in kleinen Poren zu einer unerwartet großen Quellung kommt.

Für den Einsatz der rigiden Polymere als sensitives Material für optische Gassensoren nach dem RIfS-Prinzip bedeutet dies, daß ein Auswerteverfahren zur Signalbeurteilung herangezogen werden muß, welches die Molekülsiebeeigenschaften der Polymerfilme ausnutzt. Für Messungen in der Gasphase und in Flüssigkeiten konnten durch dieses Auswerteverfahren aufgrund der sehr unterschiedlichen Dynamik der Polymerquellung eine Diskriminierung verschiedener Alkohole erreicht werden [65][66]. Durch die

Auswertung der Gleichgewichtssignale konnte hingegen nicht zwischen den verschiedenen Analyten diskriminiert werden.

Die Präparation, Modifikation und Charakterisierung von Titan und Titandioxid wurde in den Kapiteln 4.3 und 4.4 beschrieben. Die durch Elektronenstrahlverdampfung dargestellten Schichten zeichneten sich durch Homogenität und geringer Oberflächenrauigkeit aus. Die ellipsometrisch bestimmten optischen Parameter weichen von den Literaturwerten der Einkristalle ab, da bei den TiO_2 -Schichten ein hoher Void-Anteil vorhanden ist.

Bei den Titansubstraten konnte aufgrund der großen Anzahl unbekannter Parameter die Dicke der nativen Oxidschicht nicht bestimmt werden. Wegen des ungenügenden Modells wurden von der Literatur abweichende optische Konstanten bestimmt, die Abweichung war aber gering. Mit den ermittelten Substratparametern war die Zunahme der Oxiddicke bei der Sauerstoffplasmareinigung bestimmbar. Der Einfluß der Probenvorbehandlung auf die Silanisierung wurde mit Octadecyltrichlorosilan durchgeführt. Dabei zeigte sich kein signifikanter Unterschied zwischen plasmagereinigter, UV-bestrahlter und unbehandelter Oberfläche. Um eine eventuelle Kontamination der Substrate auszuschließen und einheitliche Bedingungen zu schaffen, wurden die Substrate grundsätzlich vor der Silanisierung im Sauerstoffplasma gereinigt. Eine Reinigung durch naßchemische Methoden, ähnlich wie bei Silizium oder Quarz, schied wegen der Instabilität der TiO_2 -Schicht gegen konzentrierte Schwefelsäure aus.

Zur Verbesserung der Biokompatibilität dentaler Titanimplantate sollten Proteine und Proteinfragmente immobilisiert werden. Dazu wurde DC-PEG über GOPTS an die Titan- und TiO_2 -Substrate angebunden. Die ellipsometrische Bestimmung der Schichtdicke der GOPTS / DC-PEG Schicht mißlang. Bei den zu Kontrollzwecken gleichzeitig modifizierten Siliziumwafer konnte dagegen eine Schichtdickenzunahme von 3 - 4 nm gemessen werden. Daher ist davon auszugehen, daß auch bei den Titan- und TiO_2 -Substraten die Immobilisierung von DC-PEG geglückt ist. Da die Signale der bei RIfS-Messungen eingesetzten TiO_2 -Substrate nach dem Einbau in die Meßkammer mehrere Stunden drifteten, liegt die Vermutung

nahe, daß in die poröse TiO_2 -Schicht eingedrungenes Wasser und damit die Veränderung der optischen Eigenschaften für die mißglückte Schichtdickenbestimmung verantwortlich gemacht werden kann. Obwohl dieser Modifikationsschritt einer direkten Reaktionskontrolle durch ellipsometrische Messungen entzogen war, zeigten die RfS-Messungen eine Anbindung von DC-PEG an, da es bei diesen Oberflächen zu keiner unspezifischen Proteinadsorption kam.

6 Abkürzungen

A	Amplitude
A,B,C	Cauchy-, Hartmann-Parameter
AFM	Atomkraftmikroskopie
APMDS	Aminopropylmethyldiethoxysilan
B	magnetische Feldstärke
BK7	Glastyp
BSA	Albumin aus Rinderserum
d	Dicke
DC-PEG	Dicarboxypolyethylenglycol
DMP	1,3-Dimethyltetrahydro-2-pyrimidinon
E	elektrische Feldstärke, Energie
e	Elementarladung
EMA	Effektive Medien Approximation
GOPTS	3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan
I	Intensität, Volumenstrom
i	imaginäre Einheit
\tilde{n}	Komplexer Brechungsindex
n	Realteil des Brechungsindex
m_e	Elektronenmasse
k	Imaginärteil des Brechungsindex
k	komplexer Wellenzahlenvektor
k	Extinktionskoeffizient
n_e	Elektronendichte
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
ODTS	Octadecyltrichlorosilan
p	parallel
Piranha	heißes Gemisch aus 3 Teilen konz. Schwefelsäure und einem Teil 30%iger Wasserstoffperoxidlösung.
r	Reflexionskoeffizienten
\mathfrak{R}	Reflektivität eines Mehrschichtsystems

R	Reflexionsgrad
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIfS	Reflektometrische Interferenzspektroskopie
s	Orthogonal
T	Transmissionsgrad
t	Transmissionskoeffizienten
v	Geschwindigkeit
z	Eindringtiefe
x	Raupunkt
α	Absorptionskoeffizient
β	Filmphasendicke
Δ	ellipsometrischer Winkel
ϵ_{∞}	Dielektrische konstante eines Kristallverbandes
ϵ	Energie
ϵ	Dielektrizitätszahl
Θ	Kontaktwinkel
λ	Vakuumwellenlänge
λ_m	Wellenlänge im Medium m
ν	Frequenz
ν	Dämpfung
ν_n	Bandbreite des Lorentzoszillators
ξ	Phasenwinkel
ϕ	Winkel
ϕ_e	Einfallswinkel
ϕ_r	Reflexionswinkel
ϕ_B	Brewsterwinkel
Ψ	ellipsometrischer Winkel
σ	Oberflächenspannung
ω_p	Plasmafrequenz
ω	Kreisfrequenz

7 Literaturverzeichnis

- [1] Klein M. V., Furtak T.E., *Optik*, Springer-Verlag Berlin, **1988**.
- [2] Hehl K., *Untersuchung dünner polymerer Filme und deren Wechselwirkung mit Analyten mit spektraler Ellipsometrie*, Dissertation, Tübingen, **1998**.
- [3] Aspes, D.E., Theeten, J.B., Hottier, F., *Investigations of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*, Phys. Rev. B, 20, 3292, **1979**.
- [4] Bruggemann D.A.G., *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen: I Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Annalen der Physik, 24, 636, **1935**.
- [5] Hecht E., *Optik*, Addison_Wesley, Bonn, **1989**.
- [6] Azzam R.M.A., Bashara N.M., *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, **1989**.
- [7] Roeseler A., *Infrared Spectroscopic Ellipsometry*, Akademie-Verlag, Berlin, **1990**.
- [8] Tompkins H.G., *A user's guide to Ellipsometry*, Academic Press, Boston, **1993**.
- [9] Marquardt D.W., *An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters*, Soc. Ind. Appl. Math. J., 11, 431, **1963**.
- [10] Striebel C., *Charakterisierung von biologischen Schichtsystemen mit spektraler Ellipsometrie und Oberflächenplasmonenresonanz*, Dissertation, Tübingen, **1994**.
- [11] Schwuger M.J., *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1996**.
- [12] Dörfler H.-D., *Grenzflächen und Kolloidchemie*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **1994**.

-
- [13] Göpel W., Ziegler Chr., *Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1996**.
- [14] Naylor T.V., *Comprehensive Polymer Science, Vol. 2, Polymer Properties*, Pergamon Press, Oxford, **1989**.
- [15] Brdička R., *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**.
- [16] Kaspar S., *Thermodynamik und Kinetik der Quellung von Polymeren – Untersuchung mit RfS*, Dissertation, Universität Tübingen, **1997**.
- [17] Seemann J.W., *Charakterisierung der Wechselwirkung von Polymeren mit organischen Lösungsmitteln über die Reflektometrische Interferenzspektroskopie*, Dissertation, Universität Tübingen, **1997**.
- [18] Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K., *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [19] Rye R.R.; Nelson G.C.; Dugger M.T., *Mechanistic Aspects of Alkylchlorosilane Coupling Reactions*, *Langmuir*, 13, 2965-2972, **1997**.
- [20] Silberzahn P., Léger L., Ausserré D., Benatter J.J., *Silanation of silica surfaces. a new method of constructing pure or mixed monolayers*, *Langmuir*, 7, 1647-1651, **1991**.
- [21] Luzinov I., Julthongpiput D., Liebmann-Winson A., Cregger T., Foster M., Tsukruk V., *Epoxy terminated self assembled monolayers: the molecular glues for polymer layers*, *Langmuir*, 16, 504-516, **2000**.
- [22] Calistri-Yeh M., Kramer E.J., Sharma R., Zhao W., Rafailovich M.H., Sokolov J., Brock J.D., *Thermal stability of self-assembled monolayers from alkylchlorosilanes*, *Langmuir*, 12, 2747-2755, **1996**.
- [23] *Pyralin, VM-651 und VM-652 adhesion promoters*, Firmenschrift, DuPont Deutschland, Bad Homburg, **1995**.

-
- [24] Lechner H., *Die Kontaktwinkelmessung: Ein Verfahren zur Bestimmung der freien Grenzflächenenergie*, Krüss GmbH Rosenheim, **1984**.
- [25] Schierbaum K.D., Hierlemann A., Göpel W., *Modified polymers for reliable detection of organic solvents: thermodynamically controlled selectivities and sensitivities*, Sensors and Actuators B, 18-19. 448, **1994**.
- [26] Hierlemann A., *Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen*, Dissertation, Tübingen, **1996**.
- [27] Koros W.J., Fleming, G.K., *Membrane-based gas separation*, J. Membr. Sci., 83, 1-80, **1993**.
- [28] Maier G., *Polymermembranen zur Gastrennung*, Angew. Chem., 110, 3128-3143, **1998**.
- [29] Dulbek G., Stejny J., Alam M.A., *Effect of cross-linking on the free volume properties of diethylene glycol bis(allyl carbonate) polymer networks: a positron annihilation lifetime study*, Macromolecules, 31(14), 4574-4580, **1998**.
- [30] Tanaka K., Okamoto K.-I., Kita H., Ito Y., *Correlation between positron annihilation lifetime spectroscopy of CO₂ in glassy polymers*, Polymer Journal, 25, 577-584, **1993**.
- [31] Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption: Surface area and porosity*, 2nd ed. Academic Press, **1982**.
- [32] Dubinin M.M., *The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces*, Chem. Rev., 60, 235, **1960**.
- [33] Buchhold R., *Bimorphe Gassensoren*, Dissertation, Dresden, **1999**.
- [34] Schramm G., *Einführung in die praktische Viskosimetrie*, Firmenschrift Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe, **1981**.
- [35] Buchhold R., Nakladal A., Gerlach G, Sahre K, Müller M, Eichhorn K.-J., Herold M., Gauglitz G., *A study on the microphysical*

- mechanisms of adsorption in polyimide layers for microelectronic application*, J. Electrochem. Soc. 145, 4012 - 4018 (1998).
- [36] Kirchheim R., *Relevance of elastic energies during sorption of CO₂ molecules in glassy polymers demonstrated for two very similar polyimides*, Macromolecules, 31, 2349-2352, 1998.
- [37] Buchhold R., Nakladal A., Gerlach G., Sahre K., Müller M., Eichhorn K.-J., Herold M., Gauglitz G., *Influence of moisture-uptake on mechanical properties of polymers used in microelectronics*, Mat. Res. Soc. Proc. 511, 359-364, (1998).
- [38] Zhou R., Schmeißer D., Göpel W., *Mass sensitive detection of carbon dioxide by aminogroup-functionalized polymers*, Sensors and Actuators, B33, 188, 1996.
- [39] Hardaker S.S., Samuels R.J., *Quantitative characterization of anisotropic PMDA-ODA films*, in: Feger C., Khojasteh, Mollis, S. E., *Polyimides: Trends in Materials and Applications*. Society of Plastic Engineers, 267-285, 1996.
- [40] Willecke R., Ho P., *Study on the vertical thermo-mechanical properties of polyimide thin films*, Proceeding of MicroMat'97, Berlin, 721-724, 1997.
- [41] Buchhold R., Nakladal A., Gerlach G., Herold M., Gauglitz G., Sahre K., Eichhorn K.-J., *Swelling behavior of thin anisotropic polymer layers*, Thin Solid Films, 350, 178-185, 1999.
- [42] Wong M., Eulenberger J., Schenk R., Hunziker E., *Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone*, J. Biomed. Mater. Res., 29, 1567-1575, 1995.
- [43] Wennerberg A., Albrektsson T., Johansson C., Andersson B., *Experimental study of turned and grit-blasted screw-shaped implants with special emphasis on effects of blasting material and surface topography*, Biomaterials, 17, 15-22, 1996.

- [44] Bowers K.T., Keller J.C., Randolph B.A., Wick D.G., Michaels C.M., *Optimization of surface micromorphology for enhanced osteoblast response in vitro*, Int. J. Oral. Maxillofac. Implants, 7, 302-310, **1992**.
- [45] Buser D. *et al.*, Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants, A histomorphometric study in miniature pigs, J. Biomed. Mater. Res., 25, 889-902, **1991**.
- [46] Born R., Scharnweber D., Rößler S., Stözel M., Thieme M., Wolf C., Worch H., *Surface analysis of titanium based biomaterials*, Fresenius J. Anal. Chem., 361, 697-700, **1998**.
- [47] Rupp F., *Grenzflächenanalytische Untersuchungen des beschichteten und unbeschichteten dentalen Implantatwerkstoffs Titan*, Dissertation, Tübingen **1999**.
- [48] Johnson P.B., Christy R.W., Phys. Rev. Sect. B, 9, 5056, **1974**.
- [49] Raton B., *Handbook of Chemistry and Physics 82nd Edition*, CRC Press Inc., Florida, **1999**.
- [50] Silberzahn P., Léger L., Ausserré D., Benattar J.J., *Silanisation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers*, Langmuir, 7, 1647-1651, **1991**.
- [51] Rye R.R., Nelson G.C., Dugger M.T., *Mechanistic aspects of alkylchlorosilane coupling reactions*, Langmuir, 13, 2965-2972, **1997**.
- [52] Tripp C.P., Hair M.L., *Reaction of methylsilanols with hydrated silica surfaces: the hydrolysis of trichloro-, dichloro- and monochloromethylsilanes and the effect of curing*, Langmuir, 11, 149-155, **1995**.
- [53] Legrand A.P., *The surface properties of silicas*, Wiley, **1998**.
- [54] Raitza M., Herold M., Gauglitz M., Albert K., *Solid-State NMR and Ellipsometric Investigation of C30 Chains Bonded to SiO₂ Surfaces*, Macromol. Chem. Phys., 201, 825-829, **2000**.
- [55] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T., *Photogeneration of*

- highly amphiphilic TiO₂ surfaces*, Adv. Mater., 10, No. 2, 135-138, **1998**.
- [56] Imai H., Hirashima H., Awazu K., *Alternative modification methods for sol-gel coatings of silica, titania and silica-titania using ultraviolet irradiation and water vapor*, Thin Solid Films 351, 91-94, **1999**.
- [57] Parjadis de Larivière G., Frigerio J.M., Bridou F., Rivory J., *Modelling of ellipsometric data of inhomogeneous TiO₂ films*, Thin Solid Films, 234, 458-462, **1993**.
- [58] Vedam K., *Optical characterisation of real surfaces and films*, Academic Press, New York, **1994**.
- [59] Alvarez-Herrero A., Fort A.J., Guerrero H., Bernabeu E., *Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on TiO₂ layers optical properties*, Thin Solid Films., 349, 212-219, **1999**.
- [60] Jellison G.E. Jr., *Optical functions of GaAs, GaP, Ge determined by two channel polarisation ellipsometry*, Optical Materials, 1, 151-160, **1992**.
- [61] Römpp H., *Römpp Lexikon Chemie*, 10. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1999**.
- [62] Länge K., *Einsatz der Fließ-Injektions-Analyse in markierungsfreien Bindungsassays*, Dissertation, Tübingen, **2000**.
- [63] Thull R., *Naturwissenschaftlicher Aspekt von Werkstoffen in der Medizin*, Naturwissenschaften, 81 (11), 481-488, **1994**.
- [64] Piehler J., *Modifizierung von Oberflächen für die thermodynamische und kinetische Charakterisierung biomolekularer Erkennung mit optischen Transducern*, Dissertation, Tübingen **1997**.
- [65] Rathgeb F., *Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen in sensitiven Schichten*, Dissertation, Tübingen, **1999**.
- [66] Nopper D.C., *Charakterisierung neuartiger sensitiver Materialien für optische Sensoren in flüssiger Phase*, Dissertation, Tübingen, **2000**.

8 Anhang

8.1 Publikationsliste

R. Buchhold, A. Nakladal, G. Gerlach, K. Sahre, M. Müller, K.-J. Eichhorn, M. Herold, G. Gauglitz, *A study on the microphysical mechanisms of adsorption in polyimide layers for microelectronic application*, J. Electrochem. Soc. 145, 4012 - 4018 (1998).

R. Buchhold, A. Nakladal, G. Gerlach, K. Sahre, M. Müller, K.-J. Eichhorn, M. Herold, G. Gauglitz, *Influence of moisture-uptake on mechanical properties of polymers used in microelectronics*, Mat. Res. Soc. Proc. 511, 359-364, (1998).

D. Leipert, F. Rathgeb, M. Herold, J. Mack, G. Gauglitz, G. Jung, *Interaction between volatile organic compounds and cyclopeptides detected with Reflectometric Interference Spektroskopie*, Anal. Chim. Acta. 392, 213-221, (1999).

R. Buchhold, A. Nakladal, G. Gerlach, M. Herold, G. Gauglitz, K. Sahre, K.J. Eichhorn, *Swelling behavior of thin anisotropic polymer layers*, Thin Solid Films 350, 178-185 (1999).

M. Raitza, M. Herold, G. Gauglitz, K. Albert, *Solid-State NMR and Ellipsometric Investigation of C30 Chains Bonded to SiO₂ Surfaces*, Macromol. Chem. Phys. 201, 825-829 (2000).

F. Rathgeb, D. Reichl, M. Herold, O. Mader, T. Mutschler, *Dyeless optical detection of ammonia in the gaseous phase using a pH-responsive Polymer*, Fres. J. Anal. Chem. 368, 192-195, (2000).

B. Kieser, D. Nopper, M. Herold, D. Leipert, M. Elbs, G. Jung, G. Gauglitz, *Cyclopeptide derivatives for molecular recognition*, eingereicht (2000).

Poster

F. Rathgeb, M. Herold, R. Buchhold, A. Nakladal, G. Gerlach, G. Gauglitz, *Selektivitätssteigerung von Polymersensoren durch den Einsatz mikroporöser Membranen*, Anakon **1999**.

Vorträge

F. Rathgeb, M. Herold, G. Gauglitz, *Cyclopeptide als sensitive Schicht am Beispiel der molekularen Erkennung von Aminosäuren*, InCom, Düsseldorf, **1998**.

M. Herold, F. Rathgeb, G. Gauglitz, *Untersuchung des Quellverhaltens von Polymeren unter Analyteinwirkung mit Reflektometrischer Interferenzspektroskopie und Spektraler Ellipsometrie*, TU Dresden, **1998**.

M. Herold, K. Späth, G. Gauglitz, *Spectroscopic Ellipsometry – A tool for the characterization of (bio)chemical sensor coatings*, Workshop on Ellipsometry, Darmstadt, **1998**.

8.2 Akademische Lehrer

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel[†],
G. Häfelinger, H.P. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung,
S. Kemmler-Sack[†], A. Kovar, B. Koppenhöfer, D. Krug, E. Lindner,
U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann,
G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, A. Rieker, V. Schurig, F.F. Seelig, H.-
U. Siehl, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, C. Ziegler.

8.3 Lebenslauf

Name:	Martin Herold
Geburtsdatum:	03. Juli 1970
Geburtsort:	Esslingen am Neckar
Familienstand:	ledig
1990	Abitur am Theodor-Heuss-Gymnasium in Esslingen
1990 – 1991	Wehrdienst beim FmBtl 220 in Donauwörth
1991 – 1997	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
07.1997 – 12.1997	Diplomarbeit <i>Modifizierung von SiO₂-Oberflächen und ihre Charakterisierung durch Spektrale Ellipsometrie und FK-NMR-Spektroskopie, betreut von Prof. Dr. G. Gauglitz</i>
01.1998 – 09.2001	Promotion <i>Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre Charakterisierung durch Ellipsometrie, betreut von Prof. Dr. G. Gauglitz</i>