

DISSERTATION

IR-spektroskopische Charakterisierung der Struktur und Reaktivität chemisorbierter Monoschichten

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften

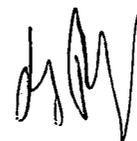
unter der Leitung von
Prof. Dr. Helmuth Hoffmann
am Institut für Angewandte Synthesechemie (E163)

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von

Dipl.-Ing. Thomas Lummerstorfer
Matr. Nr. 9625980
Hamberg 29, 4201 Gramastetten

Wien, im Mai 2005



1 Kurzfassung

Die chemische Oberflächenmodifizierung und Funktionalisierung von Festkörpern durch Abscheidung monomolekularer Adsorbatschichten über den self-assembly-Prozess erlaubt das Design maßgeschneiderter Oberflächen für verschiedenste Anwendungen auf molekularem Level. Dabei wird ein Substrat in eine verdünnte Lösung eines geeigneten Precursormoleküls getaucht, wo sich durch spontane Anordnung und Ausrichtung der Moleküle ein extrem dünner, hochgeordneter organischer Film auf der Substratoberfläche bildet (self-assembled monolayer, SAM). Werden Filmmoleküle ausgewählt, die neben einer Ankergruppe, die für die Chemisorption an das Substrat sorgt, eine reaktive, terminale funktionelle Gruppe besitzen, können durch chemische Reaktionen Sekundärschichten an die abgeschiedenen Filme angebunden werden, womit sich das Anwendungsspektrum dieser Schichten entscheidend vergrößert.

Die Forschung an reaktiven Adsorbatfilmen auf SiO_2 -Substraten (pulverförmiges SiO_2 , oxidierte Siliziumwafer), an die durch Sekundärreaktionen weitere Moleküle angebunden werden können, war in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich durch die Vision eines Waferbonding-Prozesses durch Zusammenpressen zweier Wafer mit reaktiven Adsorbatschichten, die bei niedrigen Temperaturen und moderaten Drücken miteinander reagieren sollen, motiviert. Ein derartiges „low-temperature-waferbonding“ könnte gegenüber dem aktuellen state-of-the-art-Verfahren, bei dem aktivierte Siliziumwafer bei hohen Drücken und Temperaturen miteinander verbunden werden, entscheidende Vorteile bieten.

Um allerdings Bonding-Prozesse zwischen Festkörpern auch wissenschaftlich dokumentieren zu können, ist die Verfügbarkeit entsprechender analytischer Methoden eine essentielle Voraussetzung. Viele etablierte Oberflächenanalyseverfahren scheiden dafür aus, da die verwendeten Techniken die Oberfläche von Si-Wafern (mit einer Dicke um 0,5mm) nicht durchdringen können. Im Gegensatz dazu eignet sich Infrarotspektroskopie ganz besonders für die Charakterisierung derartiger Prozesse, da Silizium über weite Bereiche IR-transparent ist, und so ein vergleichsweise einfaches und billiges Analyseverfahren auch zur in-situ Verfolgung des Bondingprozesses zur Verfügung steht.

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, durch Weiterentwicklung von IR-spektroskopischen Analyseverfahren deren große Empfindlichkeit für die Untersuchung von chemisorbierten Adsorbatschichten nachzuweisen. Bei den dafür nötigen speziellen Messanordnungen wird die zu untersuchende Schicht zwischen 2 hochbrechenden Materialien – dem Silizium- oder Goldsubstrat, auf dem die Probe adsorbiert ist, einerseits und einem Germanium- oder Siliziumkristall als Umgebungs- und Einfallmedium andererseits – eingebettet, indem diese mit variierendem Drücken zusammen gepresst werden. Aufgrund der sprunghaften Änderung des Brechungsindex in dieser Sandwichstruktur kommt es zu einer drastischen Verstärkung des elektrischen Feldes und zu einer Verstärkung der IR-Absorptionen

von bis zu 2 Größenordnungen im Vergleich zu anderen Messmethoden wie Transmission, Externe Reflexion oder Interne Reflexion. Das daraus resultierende analytische Potential eröffnet interessante Perspektiven. Diese reichen von der Charakterisierung von Monoschichten mit bis dato unerreichter Empfindlichkeit unter Einbeziehung von möglichen druckinduzierten Strukturänderungen der Filme hin zu Wechselwirkungen und Reaktionen an und zwischen Grenzflächen bei Zusammenpressen der beiden Medien.

Um tatsächlich adsorbatschichtbasierte Bonding-Reaktionen zwischen Festkörpern zu realisieren, müssen die aufgetragenen Filme hinsichtlich ihrer wechselseitigen Reaktivität genau definierte Eigenschaften aufweisen, die das Spektrum der potentiell in Betracht kommenden Reaktionstypen stark einschränkt. Barry Sharpless (Nobelpreis Chemie 2001) stellt in seinem berühmten Click-Chemie-Konzept eine Gruppe leistungsfähiger, gut funktionierender und selektiver Reaktionen vor, die den Aufbau modularer Baueinheiten ermöglichen sollen, die bei Synthesen mit hoher Zuverlässigkeit verwendbar sein müssen und die in vielen Fällen auch vielversprechend hinsichtlich adsorbatschichtbasiertem Wafer-Bonding erscheinen. Zwei Clickreaktionen wurden hinsichtlich ihres dahingehenden Potentials untersucht, wobei ein Reaktand immobilisiert vorlag und mit der zweiten, gelösten Komponente zur Reaktion gebracht wurde. Sowohl die Michaelreaktion von acrylsäureterminierten Monoschichten mit Aminen und ganz besonders die Huisgen 1,3-dipolare Cycloaddition eines azidterminierten Films mit Acetylenen zeigten hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens vielversprechende Ergebnisse, wobei zur Charakterisierung des Reaktionsgeschehens auf Si-Wafern auf die entwickelten verstärkten IR-spektroskopischen Messmethoden zurückgegriffen werden musste.

Abschließend erfolgte eine Charakterisierung von Monoschichten mit einer polaren, wechselwirkungssensitiven Esterfunktionalität als Endgruppe, die als molekularer Sensor für die Qualität des erreichten Kontaktes der beiden angepressten Medien dienen sollte. Aus den IR-spektroskopischen Ergebnissen ergab sich ein überwiegend atomarer Kontakt der beiden Oberflächen, wobei das Wechselwirkungsverhalten der Esterschicht durch Manipulation der Oberflächeneigenschaften des angepressten Mediums (Germanium oder Silizium) über weite Bereiche variiert werden konnte. Dieses Ergebnis stärkt einerseits die Perspektive des Waferbondings über reaktive Adsorbatschichten, wo die beiden Filme ebenfalls in atomarem Kontakt treten müssen, um Grenzflächenreaktionen zu ermöglichen, und die einhergehende chemische Reaktion der beiden Filme in-situ verfolgt werden soll. Andererseits bilden organische Moleküle in vielen neueren Forschungsarbeiten einen molekular dimensionierten Kontakt zwischen elektronischen Bauteilen und fungieren als deren aktives Element. Direkte spektroskopische Information von Molekülen an der Grenzfläche zweier Festkörper könnte die komplexen Zusammenhänge zwischen molekularen Eigenschaften der kontaktierenden Schicht und den elektronischen Charakteristika des Bauteils klären helfen.

Danksagung

Ganz besonders möchte ich mich beim Betreuer meiner Arbeit, *Prof. Dr. Helmuth Hoffmann*, bedanken. Er unterstütze meine Arbeit in schwierigen Situationen durch fachlichen Rat und hat durch das freundschaftliche Verhältnis zusätzlich für angenehme wissenschaftliche Lehrjahre gesorgt.

Dank auch an *Prof. Dr. Gernot Friedbacher* und *DI Christian Sohar* für ausgezeichnete wissenschaftliche Kooperation

Großen Dank auch an *Dr. Thomas Leitner*, an dem ich neben seinem Humor und seiner Hilfsbereitschaft bei Computerproblemen auch seine Fussballfachkenntnis und seine genial zubereiteten Süßspeisen schätzen gelernt habe.

Ein Dankeschön auch an meine Mutter und an meine Geschwister für ihre Unterstützung.

Mariann Lovonyák bin ich für die schönen gemeinsamen Jahre sehr dankbar.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Danksagung	iii
Inhaltsverzeichnis	iv
1 Einleitung	1
1.1 Bildung und Struktur chemisorbierter Monoschichten (self - assembled monolayers).....	1
1.1.1 Substrate für SAMs.....	2
SAMs auf Gold.....	3
SAMs auf Silizium.....	4
1.2 Reaktionen von selbstorganisierten Monoschichten.....	8
1.3 Waferbonding.....	9
2 Messmethoden	14
2.1 IR-Spektroskopie chemisorbierter Monoschichten.....	14
2.1.1 Reflexions-Absorptions-IR-Spektroskopie von SAMs.....	15
RAIRS von SAMs auf Metallsubstraten.....	16
RAIRS von SAMs auf dielektrischen Substraten.....	18
2.1.2 Interne Reflexions-IR-Spektroskopie von SAMs.....	19
2.1.3 Methoden zur Empfindlichkeitsverbesserung der IR-spektroskopischen Untersuchung von SAMs.....	23
Multiple Interne Transmission.....	23
Germanium-Silizium-ATR (Ge-Si-ATR).....	24
Metall-Overlay-ATR.....	26
2.2 Computerunterstützte Spektrensimulation.....	26
2.2.1 Berechnung von Reflexionsspektren und Bestimmung der Oberflächenorientierung adsorbierter Moleküle.....	27
2.3 Ellipsometrie.....	28

3 Experimentelle Methoden	30
3.1 Chemikalien und Substrate.....	30
3.2 Oberflächenmodifikation von Silicapulver.....	32
3.3 Oberflächenmodifikation von Siliziumwafern.....	32
3.4 Oberflächenmodifikation von Goldsubstraten.....	33
3.5 Oberflächenreaktionen von beschichtetem Silica.....	33
3.5.1 Michaelreaktionen von AcTms- und AcTcs-modifiziertem Silica.....	33
3.5.2 Nukleophile Substitution von BrUTS-modifiziertem Silica.....	34
3.5.3 1,3-dipolare Cycloadditionen mit azidterminiertem Silica.....	34
3.6 Oberflächenreaktionen von beschichteten Si-Wafern.....	34
3.6.1 Michaelreaktionen von AcTcs-modifizierten Si-Wafern.....	34
3.6.2 Nukleophile Substitution von BrUTS-modifizierten Si-Wafern.....	34
3.6.3 1,3-dipolare Cycloadditionen mit azidterminierten Si-Wafern.....	34
3.7 Infrarotspektroskopie.....	35
3.7.1 Transmissionsmessungen mit KBr-Presslingen.....	35
3.7.2 Externe Reflexionsmessungen (RAIRS) mit Si-Wafern.....	35
3.7.3 Germanium-Silizium-ATR (Ge-Si-ATR).....	36
3.7.4 Interne Transmission (IT).....	37
3.7.5 Externe Reflexionsspektren von Goldsubstraten mit Germanium als Einfallsmittel.....	38
3.7.6 Computerunterstützte Spektrensimulation.....	38
3.7.8 Peakdekonvolution.....	38
3.8 Ellipsometrie.....	39
<hr/>	
4 Ergebnisse und Diskussion	40
4.1 Entwicklung neuer infrarotspektroskopischer Untersuchungsmethoden für chemisorbierte Monoschichten.....	40
4.1.1 Verstärkte interne Reflexionsmessungen an der Grenzschicht Ge-Si (Ge-Si-ATR).....	40
Wichtige Parameter für Ge-Si-ATR-Messungen.....	47
Vergleich von Ge-Si-ATR mit konventionellen IR-Methoden zur Monoschichtuntersuchung....	49
4.1.2 Verstärkte externe Reflexionsmessungen an Goldsubstraten.....	51
4.1.3 Interne Transmission.....	57
4.2 Abscheidung und Oberflächenreaktivität chemisorbierter Monoschichten auf SiO ₂ -Substraten.....	61

4.2.1 Acrylsäurepropyltrimethoxysilan und Acrylsäurepropyltrichlorsilan auf SiO ₂ -Substraten.....	61
Adsorption von Acrylsäurepropyltrimethoxysilan (AcTms) auf pulverförmiges SiO ₂ (Silica).....	61
Variation des Bedeckungsgrades von AcTms-funktionalisiertem Silica.....	63
Adsorption von Acrylsäurepropyltrichlorsilan und Acrylsäurepropyltrimethoxysilan auf Si-Wafer.....	65
Variation des Bedeckungsgrades von AcTcs-funktionalisierten Si-Wafern.....	67
Oberflächenreaktionen von AcTms-funktionalisiertem Silica.....	68
Oberflächenreaktionen von AcTcs-funktionalisierten Si-Wafern.....	71
4.2.2 1,3-dipolare Cycloadditionen auf SiO ₂ -Substraten.....	74
1,3-dipolare Cycloadditionen auf pulverförmigem SiO ₂ (Silica).....	74
1,3-dipolare Cycloadditionen auf Si-Wafern.....	79
4.3 IR-Spektroskopische Untersuchung der Wechselwirkung von SAMs mit angepressten Festkörperoberflächen	82
4.3.1 Wechselwirkung von esterterminierten Monoschichten mit angepressten Festkörperober- flächen.....	82
4.3.2 Wechselwirkung von esterterminierten Submonoschichten mit angepressten Festkörperober- flächen.....	89
<hr/>	
5 Ausblick	97
<hr/>	
6 Referenzen	98
<hr/>	
Abbildungsverzeichnis	A
<hr/>	
Tabellenverzeichnis	E
<hr/>	
Lebenslauf	F

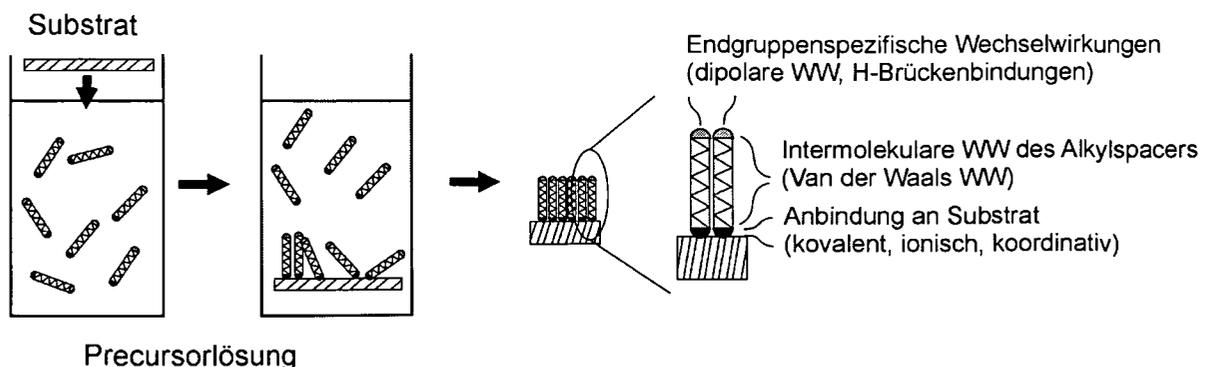
1 Einleitung

1.1 Bildung und Struktur chemisorbierter Monoschichten (self - assembled monolayers)

Die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Festkörperoberflächen stellt ein wichtiges und intensiv bearbeitetes Feld der Oberflächenwissenschaft dar. Eines der erstaunlichsten und faszinierendsten Phänomene ist die spontane Anordnung von langkettigen, amphiphilen Molekülen auf Festkörperoberflächen in hochgeordneten Strukturen [91ULM] [96ULM] [01SCHW]. Diese als selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled-monolayers, SAMs) bekannten dünnen Filme auf unterschiedlichsten Substraten stellen ein Beispiel für das in der Natur wichtige Auftreten von Selbstorganisationsprozessen dar, wobei komplexe Anordnungen wie z.B. Micellen oder Vesikel in Flüssigkeiten oder die Doppellipidschichtstruktur der Zellmembranen entstehen.

Die Herstellung von SAMs gelingt durch Eintauchen eines geeigneten Substrats in eine Lösung einer oberflächenaktiven Verbindung (Abb.1.1). Typische Precursormoleküle besitzen eine Ankergruppe mit ausreichender chemischer Affinität zur Substratoberfläche, gefolgt von einer Kohlenwasserstoffkette und einer über weite Bereiche variierbaren Endgruppe. Der Ordnungsgrad der entstehenden Schichten ist bedingt durch das komplexe Zusammenwirken der chemischen Bindung an die Substratoberfläche, intermolekularen Wechselwirkungen des Kohlenwasserstoffgerüsts sowie chemischen Wechselwirkungen der Endgruppe (Wasserstoffbrückenbindungen, dipolare Wechselwirkungen).

Abbildung 1.1 Bildung einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM)



Während für klassische SAMs neben der Ankergruppe zusätzliche funktionelle Gruppen meist nur als Endgruppe auftreten, werden diese heute vermehrt auch in den Alkylspacer eingebaut oder verteilt. Diese „eingegrabenen“ Funktionalitäten erweitern das Spektrum dieser Monoschichten weiter.

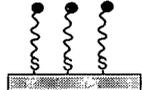
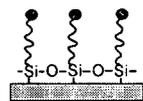
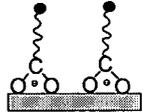
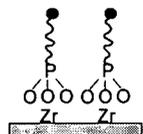
Durch Variation dieser Parameter und der Substrate können Anordnungen mit unterschiedlichsten Eigenschaften zugänglich gemacht werden, die als Modellsysteme für zahlreiche Studien Eingang in die Wissenschaft gefunden haben.

Diese reichen von grundsätzlichen Untersuchungen über die Natur von Grenzflächenphänomenen, Elektronentransfer durch Dünnschichten [04MCC], Struktur-Wirkungsbeziehungen [96MRK], Modellierung von Transportmechanismen durch Biomembranen [95PID] hin zu praktischen Anwendungen wie Korrosionsschutz [03MA] [92LAI] [98ZAM] [04WHE], Optimierung von Benetzungseigenschaften [89COL], Katalysatorsystemen, (biologischen) Sensoren [01NIR] [97WIN] und der Herstellung von elektronischen Bauteilen [03VUI].

1.1.1 Substrate für SAMs

Heute sind SAMs auf einer Reihe unterschiedlicher Substrate bekannt, womit sich so eine Klassifizierung anbietet (Abb.1.2), wobei Gold und Silizium vom technologischen und wissenschaftlichen Standpunkt wohl als die wichtigsten einzustufen sind.

Abbildung 1.2 Klassifizierung von SAMs anhand der Substrate

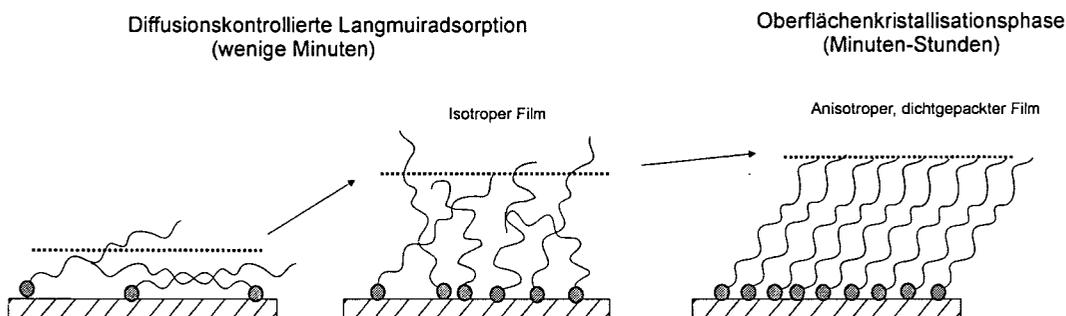
Ankergruppe	Substrat	Film-Substrat-Bindung	
			
-S-H -S-S- -S-	Gold, Silber, Platin Kupfer, Quecksilber	Kovalent/ionisch	
-SiCl ₃ -Si(OR) ₃	Glas, Al ₂ O ₃ , SnO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂	Kovalent	
-COOH -SO ₃ H	Al ₂ O ₃ , CuO, AgO	Ionisch	
-PO ₃ H ₂	Beliebig, bedeckt mit M ⁺⁺ (M=Zr, Hf, Al, Cu)	Koordinativ	

SAMs auf Gold

Das wissenschaftliche Interesse an SAMs begann mit der Entdeckung der Adsorption von di-n-Alkyldisulfiden auf Gold durch Nuzzo und Allara [83NUZ]. Seitdem haben sich zahlreiche Studien mit der Bildung und Struktur dieser Schichten beschäftigt [05LOV]. Als oberflächenaktive Organoschwefelverbindungen nehmen die in Abb.1.2 illustrierten den größten Raum ein, wobei das Thiol-System (R-S-H) das am besten untersuchte und verstandene darstellt.

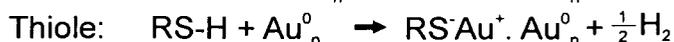
Taucht man ein Goldsubstrat in eine verdünnte Lösung eines Thiols, so bilden sich schnell Gold-Schwefel-Bindungen (Abb.1.3), deren Bindungsstärke im Bereich von 44 kcal/mol liegt [90NUZ]. Die Kinetik der SAM-Bildung kann als 2-Stufenprozess beschrieben werden [89BA11]. Innerhalb von wenigen Minuten erreicht die Dicke des entstehenden Filmes 80-90 % des Endwertes und der Kontaktwinkel liegt ebenfalls bereits nahe seinem Endwert. Diese Phase entspricht einer diffusionskontrollierten Langmuir-Adsorption. In den nächsten Minuten bis Stunden, bekannt als Oberflächenkristallisationsphase, entsteht die bekannte, dicht gepackte, hoch geordnete Anordnung von all-trans-Kohlenwasserstoffketten ($5 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm²) mit genau definierter Orientierung, vergleichbar einem zweidimensionalen Kristall. Die Moleküle sind ca. 30 ° relativ zur Oberflächennormale geneigt. Dieser Winkel ergibt sich aus der Packungsdichte der Ankergruppen auf dem Goldsubstrat und der Optimierung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffketten.

Abbildung 1.3 SAM-Bildung auf Gold(111)



Die Kinetik ist dabei abhängig von der Stärke der Schwefel-Gold-Bindung sowie Ketten-Ketten- und Endgruppenwechselwirkungen (Van-Der Waals- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen). Längere, lineare Kohlenwasserstoffketten wirken sich beschleunigend auf die Filmbildung aus [89BA11], vermutlich durch verstärkte Van-der Waals-Wechselwirkungen.

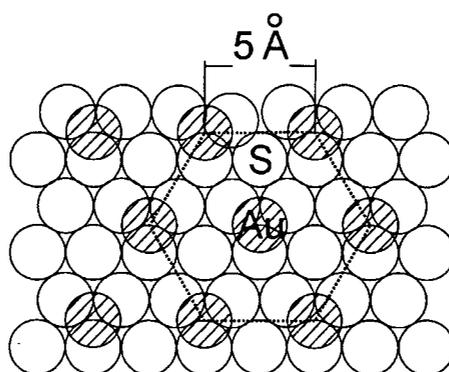
Die Anbindung der Organoschwefelverbindungen erfolgt über oxidative Addition unter Bildung von Thiolat-Spezies der Schwefel-Schwefel (Disulfide) bzw. der Schwefel-Wasserstoff-Bindung (Thiole) an das Gold.



Die absorbierende Spezies ist das Thiolat [87POR] [87NUZ1] [89BAI2] [87NUZ2] [90NUZ] [92LI] [91WID] [91BRY1] [91BRY2]. Basierend auf elektrochemischen Daten wurde für Thiole von Schlenoff [95SCH] eine schwach exotherme Adsorption von $-5,5$ kcal/mol berechnet.

Die Charakterisierung der Thiolmonoschichten auf Gold mit Scanning-Techniken wie STM [96POI] [94ANS] [94DEL] [94STR] [97POI] und AFM [93DÜR] [99PIN] [00LIU] zeigten deren Organisation im Nanometermaßstab. Auf Au(111) findet sich in Übereinstimmung mit dem darunterliegenden Goldsubstrat ein hexagonales ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Bedeckungsschema mit einem Schwefel-Schwefel-Abstand von $4,97 \text{ \AA}$ und einem Platzbedarf von $21,4 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ (Abb.1.4) für langkettige Thiole.

Abbildung 1.4 Struktur einer Thiolmonoschicht auf Gold(111)



FTIR-Untersuchungen ergaben einen Alkylkettenneigungswinkel von $26-28^\circ$ und eine Rotation um die Molekülachse von $52-55^\circ$ [90NUZ] [87POR] [91LAI] [95HOF4] [95HOF1] [96BRU]. Dieser Neigungswinkel ergibt sich durch die Optimierung der VDW-Wechselwirkungen der Kettenmoleküle als Konsequenz des Abstandes der Ankergruppen auf dem Goldsubstrat (S-S ca. 5 \AA). So stehen Organoschwefel-SAMs auf Silber aufgrund des geringeren S-S-Abstandes praktisch senkrecht zur Oberfläche [89ULM] [93NEM].

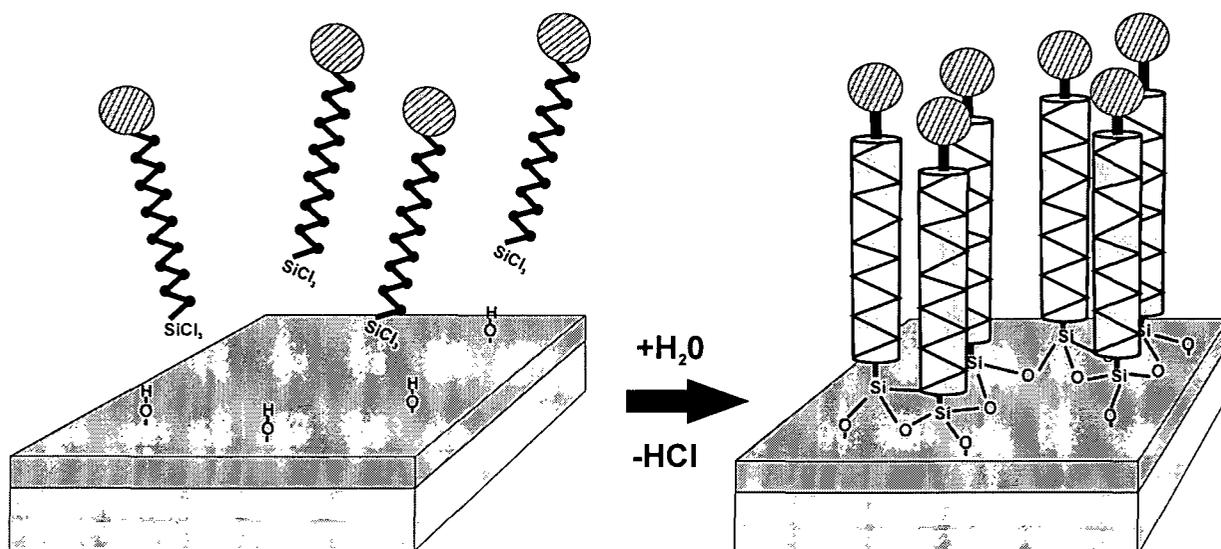
Ein Nachteil von SAMs auf Gold(111)-Substraten ist ihre eingeschränkte thermische Stabilität. So finden sich Belege für Desorption bei erhöhten Temperaturen [87NUZ] [94JAF] [95SCH]. Der Adsorptionsprozess selbst ist hochdynamisch und Film-moleküle können mit anderen Thiolspezies in Lösung oder in der Dampfphase austauschen.

SAMs auf Silizium

Durch die Hydrolyse von Alkylchlorsilanen oder Alkylalkoxysilanen entstehen Si-OH-Ankergruppen, die an hydroxylierte Oberflächen anbinden können. Eines der wichtigsten Substrate ist Silizium, das sich, bedeckt von einer dünnen Oxidschicht, für die Abscheidung von Alkylsiloxanfilmen eignet. Bei der Adsorption entstehen Si-O-Si-Bindungen zwischen adsorbiertem Molekül und dem Siliziumoxid, wodurch ein dünner Film, kovalent verbunden mit der Substratoberfläche, entsteht. Für Trichlor- oder Trialkoxysilane können die Adsorbatmoleküle neben der Anbindung an das

Substrat auch untereinander Bindungen eingehen (Crosslinking), womit sich ein zweidimensionales Polymer (Polysiloxanfilm) mit großer thermischer, chemischer und mechanischer Stabilität ergibt (Abb.1.5).

Abbildung 1.5 Abscheidung eines langkettigen Alkyltrichlorsilans auf Si



Seit der Entdeckung der langkettigen Organosilan-SAMs auf hydroxylierten Oberflächen durch Maoz & Sagiv [84MAO] wurden zahlreiche Studien zu Bildung, Struktur und Eigenschaften dieser Monoschichten durchgeführt [01SCHW]. Nachteilig für Alkylsilanol-SAMs, verglichen mit ihrem Organoschwefelgegenstück auf Gold(111), ist das komplexe Zusammenspiel der gewählten Adsorptionsparameter auf die Filmbildung und Filmstruktur. Die im Allgemeinen gewünschten, hoch geordneten, anisotropen Filme lassen sich nur unter genau definierten und manchmal sehr engen Reaktionsbedingungen herstellen.

Entscheidend sind Eigenschaften des Precursormoleküls, Substrateigenschaften (Struktur, OH-Gruppendichte an der Oberfläche), Lösungsmittel und dessen Wassergehalt, Abscheidetemperatur und Konzentration des Precursormoleküls in der Adsorbatlösung sowie deren Alter (Zeit zwischen Herstellung der Lösung und Adsorption). So wird bei niedrigem Wassergehalt (1 mmol) und einer sehr langen Abscheidedauer (24 h) aus Toluol ein kristalliner Film bevorzugt von langkettigen Alkyltrichlorsilanen $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{SiCl}_3$ gebildet [95HOF2], während kürzerkettige Moleküle ungeordnete Filmstrukturen bilden. Ein derartiger kettenlängenabhängiger Phasenübergang wurde auch in anderen Arbeiten bestätigt [99VAL2] [96BRU] [89DEP] [92OHT] [97LIO], wobei das Limit für die Ausbildung hochgeordneter Strukturen, je nach gewählter Abscheidetemperatur und Wassergehalt des Lösungsmittels, um $n=10$ bis $n=13$ liegt. Der Grund dafür liegt in der erhöhten VDW-Wechselwirkung langkettiger Moleküle. Für das Modellmolekül OTS (Octadecyltrichlorsilan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{SiCl}_3$) wurde, basierend auf RAIRS-Messungen und Spektrensimulation, ein Neigungswinkel von ca. -8° relativ zur Oberflächennormale gefunden [95HOF2].

Damit weisen SAMs auf Silizium einen höheren Ordnungsgrad als auf Gold auf, da der Neigungswinkel im allgemeinen proportional zum freien Volumen innerhalb einer Monoschicht ist [94PAR]. Ein höheres freies Volumen bedingt auch mehr Freiraum für Konformationsdefekte. Dies kommt auch in der Lage der $\nu(\text{CH}_2)$ -Banden im IR-Spektrum zum Ausdruck, die für SAMs auf Silizium geringfügig niedriger liegen [94PAR].

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Wassergehalt der Precursor-Lösung [91SIL] [89WAS1] [93LEG] [93BRA] [92TRI] [91ANG]. So kann die Adsorptionszeit von einigen Minuten bei hohem Wassergehalt [99VAL2] bis hin zu 24 h bei sehr niedrigem Wassergehalt [95HOF2] dauern.

Vallant et. al [99VAL2] untersuchten das Wachstum von Alkyltrichlorsilanschichten auf Silizium in-situ mit ATR und fanden eine starke Beschleunigung des Schichtwachstums bei steigendem Wassergehalt der Precursorlösung. Dies kann auf die Beschleunigung der Hydrolysereaktion, die durch den Wassergehalt in der Lösung kinetisch kontrolliert wird, erklärt werden. Diese Hydrolysereaktion führt zu aktiven Silanolspezies, die an die OH-Gruppen des Oxids anbinden können. Über den genauen Wachstumsmechanismus von SAMs auf Silizium wurden vielfach unterschiedliche Erkenntnisse publiziert. Aufgrund von Röntgenreflexionsmessungen [89WAS2] und ATR-Untersuchungen [91ANG] [95BAN] wurde ein kontinuierliches Wachstumsmodell vorgeschlagen, nachdem sich zuerst ein isotroper, flüssigkeitsähnlicher Film bildet, der sich mit zunehmender Bedeckung in einen hochgeordneten, kristallinen Film umwandelt. Dagegen schienen AFM- und XRD-Studien [92SCHW],[91TID] im Submonolayerstatus die Existenz von dichtgepackten Inseln mit einer Struktur ähnlich jener des fertigen Filmes nahelegen. Diese scheinbaren Widersprüche dürften auf unterschiedliche Parameter bei der Filmabscheidung zurückzuführen sein. In [98VAL] wurde eine graduelle Änderung des Wachstumsmechanismus mit dem Wassergehalt von einem kontinuierlichen Wachstum mit einer Abscheidung von kleinen ungeordneten Aggregaten hin zu einem Inselwachstum gefunden, da sich bei genügend hohem Wassergehalt bereits in Lösung geordnete Silanololigomere bilden, die als vergleichsweise große Submonolayerinseln mit einer lokalen Struktur ähnlich der des vollen Filmes abgeschieden werden. Die Adsorption polykondensierter Aggregate führt so zu einer drastischen Beschleunigung des Filmwachstums besonders zu Beginn, während ab einer bestimmten Filmdicke diese Kondensate nicht mehr in die verbleibenden Löcher passen und kleinere Kondensate oder Monomere zur Vervollständigung des Filmes beitragen.

Das Filmwachstum beschleunigt sich nicht nur durch Erhöhung des Wassergehaltes, sondern auch durch längeres Altern der Adsorptionslösung [98VAL] [00LEI], da sich die entstehenden oligomeren und polymeren Kondensationsprodukte ändern und so zu Änderungen des Abscheidemechanismus und der Kinetik der Adsorption führen. In diesem Zusammenhang spielt auch die Precursorkonzentration eine wichtige Rolle. Für SAM-Abscheidungen sind Konzentrationen von 1mmol/l gebräuchlich. Foisner et al. [03FOI] fanden für OTS bei sehr hohen Konzentrationen (50mmol/l) selbst bei langen Abscheidezeiten unvollständige, ungeordnete Schichten aufgrund

einer Oberflächenpassivierung im frühen Stadium des Schichtwachstums durch ungeordnete Aggregate.

Ein weiterer bedeutender Parameter ist die Abscheidetemperatur. So weisen Monoschichten, die unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur (T_c) abgeschieden werden, eine dichtgepackte, hochgeordnete Struktur mit einer geringen Anzahl an gauche-Defekten auf (<4 %), während Abscheidungen über T_c eine Abnahme der Packungsdichte und einhergehend eine zunehmend isotrope Filmstruktur ergaben [94PAR]. T_c hängt von der Kettenlänge des Precursormoleküls ab, wobei eine Erhöhung pro CH_2 -Einheit um $3,5^\circ\text{C}$ gefunden wurde, entsprechend $28\pm 4^\circ\text{C}$ für OTS. Rye [97RYE] schrieb diesen Effekt dem thermodynamischen Beitrag der Alkylketten zu. Bei erhöhten Temperaturen können Rotationen um C-C-Bindungen stattfinden, die zu einem erhöhten Platzbedarf der Ketten führen und so eine all-trans-Konfiguration verhindern.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist das verwendete Substrat. Auf nativem Silizium kann bei Raumtemperatur eine OH-Gruppendichte von $5 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 erreicht werden [89WAS2], dies entspricht ungefähr der Packungsdichte der Filmmoleküle in einer vollständigen Monoschicht [94PAR]. Vergleicht man den Wachstumsmechanismus von SAMs auf Silizium mit jenem auf Mica, einem Substrat mit vernachlässigbar kleiner OH-Gruppendichte, so finden sich substantielle Unterschiede in der Inselform der Submonoschichten bei gleichen Abscheidebedingungen. Auf Mica entstehen, im Gegensatz zu den isolierten, fraktalartigen Inseln auf Silizium, gleichmäßigere, „hirnartige“ Strukturen [99BRU]. Zurückgeführt wird dies auf eine erhöhte Oberflächenmobilität der Silanolpezies und einer einhergehenden erleichterten Koaleszenz von abgeschiedenen Inseln. Für den Wachstumsmechanismus von SAMs sind damit neben der Adsorption von Spezies aus der Lösung auch Oberflächendifusionsprozesse wichtig. Foisner et al. [04FOI] untersuchten den Einfluss der Hydrophobisierung der Siliziumoberfläche mit Trimethylchlorsilan auf den Wachstumsmechanismus von OTS und fand ebenfalls einen Übergang von fraktalen zu beinahe kreisförmigen Inseln.

Während für Studien über den Wachstumsmechanismus von SAMs auf Silizium die gewählten Adsorptionsparameter von entscheidender Bedeutung sind, unterscheiden sich die vollen Monoschichten, sofern die Abscheidebedingungen innerhalb gewisser Reaktionsbedingungen richtig gewählt werden, nicht voneinander. Viele Wege führen zum gleichen Resultat. Das Argument, dass die Komplexität der Abscheidung alkylsilanolbasierte SAMs unattraktiver als ihre Organoschwefelgegenstände auf Gold(111) macht, kann damit nicht geltend gemacht werden.

Nachteilig ist allerdings die doch aufwändigere Handhabung der feuchtigkeitsempfindlichen Precursormoleküle und die chemische Inkompatibilität der reaktiven, sehr elektrophilen Chlorsilan- oder Alkoxysilanankergruppen mit zahlreichen chemischen Funktionalitäten, die daher nur durch Sekundärreaktionen der abgeschiedenen Monoschichten eingeführt werden können.

1.2 Reaktionen von selbstorganisierten Monoschichten

Die chemische Umsetzung von SAMs bildet eine einzigartige Möglichkeit zum Design genau definierter Oberflächen auf molekularem Level [00CHE]. Ein wichtiger Vorteil bei diesen Reaktionen, verglichen mit ihren homogenen Gegenstücken in Lösung, ist die Kontrolle über die lokale Konzentration, die geometrische Orientierung und die molekulare Struktur einer reaktiven Spezies. Bedingt durch moderne analytische Methoden können Einsichten in mechanistische Details chemischer Reaktionen gewonnen werden. Durch den Einsatz dieser 2-D-Systeme werden Modellsysteme für die organische Festphasensynthese entwickelt oder die komplexen Wechselwirkungen bei enzymatischen oder heterogen katalysierten Reaktionen, die praktisch immer an Grenzflächen stattfinden, beleuchtet.

Die Wahl der Endgruppe der Monoschicht definiert dabei exakt die chemischen Eigenschaften der Oberfläche, da das Substrat im Falle hoch geordneter und dicht gepackter SAMs chemisch gesehen praktisch „unsichtbar“ wird.

Durch die Co-Adsorption zweier Precursormoleküle unter Bildung gemischter Monoschichten kann die lokale chemische Umgebung von Reaktanden praktisch beliebig gestaltet werden, und so die Auswirkungen von Parametern wie sterischen Hindernissen und Packungsdichte auf Reaktionskinetik und Reaktionsausbeute studiert werden.

Eine Besonderheit von Oberflächenreaktionen mit SAMs stellen Reaktionen ohne Lösungsmittel, z.B. Reaktionen aus der Gasphase oder Microcontactprinting (μ CP) [95KUM] dar. Eine große Zahl von Reaktionen mit SAMs wurde bereits realisiert [03SUL], wobei die weitaus meisten Umsetzungen amino- hydroxy- und carbonsäure- oder carbonsäureesterterminierte SAMs betrifft.

Trotz der großen Anzahl an monoschichtbasierten Oberflächenreaktionen gibt es wichtige Restriktionen, die bei der Reaktionsauswahl in Betracht gezogen werden müssen. Besonders sterische Effekte können für SAM-Reaktionen, verglichen mit homogenen Reaktionen in Lösung, eine wichtige Energiebarriere darstellen. Die meisten mechanistischen Studien berichten über eingeschränkte Reaktivität aufgrund teilweiser Blockade der SAM-eingebetteten Reaktionszentren. Ist die Dichte der Reaktionszentren an der Oberfläche zu groß, so können starke Einschränkungen der Reaktivität auftreten, die eine (vollständige) Umsetzung verhindern. Die Herstellung von gemischten Monoschichten soll sterische Blockaden vermindern und so kontrollierte Reaktionen ermöglichen [99LAH] [96VAN] [99YOU] [96FRY].

Ein Beispiel, das die sterische Problematik von SAM-Reaktionen illustriert, ist die nukleophile Substitution - Fryxell et al. untersuchten die S_N2 -Reaktion an bromterminierten SAMs auf Silizium [96FRY]. Dabei konnten nur für das lineare, sterisch anspruchslöse „supernukleophile“ Azidion eine quantitative Umsetzung beobachtet werden, die allerdings verglichen mit der analogen Reaktion in Lösung beträchtlich verlangsamt war. Für sterisch anspruchsvollere und/oder unreaktivere Nukleophile trat keine vollständige Reaktion auf. Erklärt wurde diese Beobachtung mit dem bekannten Reaktionsmechanismus einer S_N2 -Reaktion und dem dabei nötigen rückseitigen Angriff des Nukleophils. Das nichtbindende σ^* -Orbital der C-Br-

Bindung ist zur Oberfläche hin orientiert, womit jedes Nukleophil in die dichtgepackte Monoschicht eindringen muss, um eine nukleophile Substitution möglich zu machen – eine Energiebarriere, die nur entsprechend kleine Nukleophile bewältigen können. Die Notwendigkeit von kleinen, hochreaktiven Nukleophilen wurde auch in anderen Arbeiten bestätigt [98HEIS] [90BAL]. Vallant et al. [99VAL1] untersuchten eine Modellreaktion des kationischen 18-Elektronenkomplexes $[\text{RuCp}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{O})(\text{L})]^+$, der über einen Linkerliganden $\text{L}=\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{16}\text{-Y}$ ($\text{Y}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, CN) auf Silica immobilisiert wurde, mit verschiedenen tertiären Phosphinen. Dabei zeigte sich, dass selbst mit starken Basen eine Reaktion nur mit dem Dien-Liganden erfolgte, während das Metallzentrum, das der bevorzugte Angriffspunkt in Lösung ist, aufgrund der dicht gepackten Monoschichtumgebung unzugänglich ist.

Weiters müssen die Reaktionsbedingungen an die Stabilität der umzusetzenden Monoschicht angepasst sein. Dies ist besonders für SAMs auf Thiolbasis eine wichtige Restriktion, da dort bei erhöhten Temperaturen Desorption auftritt. Weiters sind diese gegen eine Vielzahl von chemischen Reagenzien wie Halogenierungs- und Oxidationsmittel, Diboran und Phosphorpentachlorid instabil [89BA11].

SAMs auf Silizium weisen die angesprochene höhere Stabilität auf, sie reagieren jedoch besonders auf basische Reaktionsmedien, wie z.B. die basische Hydrolyse von Estern, oft unter Abbau der Monoschicht.

Die Solvatation von monoschichteingebetteten funktionellen Gruppen kann sich von homogenen Reaktionslösungen stark unterscheiden, genauso wie die Konzentration von Reagenzien an der Oberfläche sich stark von jener der Lösung unterscheiden kann. Entstehende Nebenprodukte können an der Oberfläche akkumulieren und so durch Diffusionsbarrieren das Reaktionsgeschehen verlangsamen. Weitere funktionelle Gruppen der Monoschicht können durch Feldeffekte oder Wasserstoffbrückenbindungen zum Reaktionszentrum die Reaktivität entscheidend ändern. Damit verlieren die von homogenen Reaktionen in Lösung vielfach bereits bekannten Struktur-Reaktivitäts-Korrelationen ihre Gültigkeit und müssen für SAM-basierte Systeme neu untersucht werden.

Ein weiterer inherenter Nachteil dieser Reaktionen ist die fehlende Reinigungsmöglichkeit von SAM-Umsetzungsprodukten, wodurch sich die Notwendigkeit besonders effizienter Reagenzien ergibt.

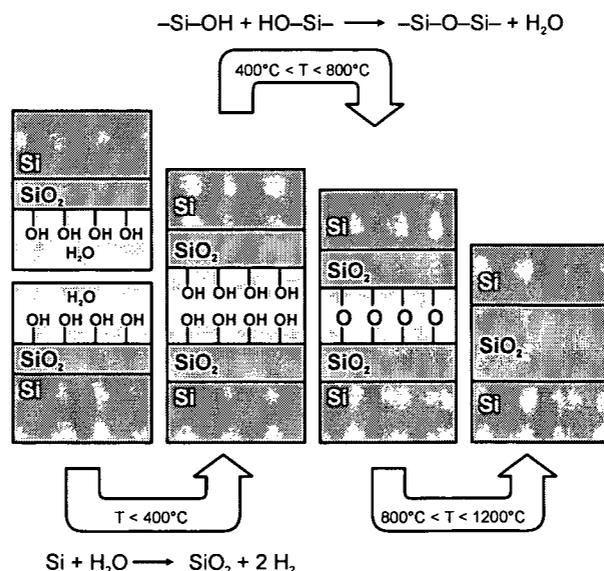
Aus der Gesamtheit der angesprochenen Probleme folgt, dass nur hoch spezifische Reaktionen, die in einer ausreichend schnellen Zeit zum quantitativen Umsatz von funktionellen Gruppen führen, für die saubere Modifikation von SAM-Oberflächen verwendet werden sollten.

1.3 Waferbonding

Wafer-Bonding, wie es heute technologisch vielfach genützt wird [99TON], bezeichnet generell einen Prozess, bei dem zwei polierte und aktivierte Wafer miteinander in Kontakt gebracht werden und anschließend ohne Einsatz äußerer Kräfte und ohne eine makroskopische Klebeschicht aneinander haften. Dieses Phänomen wird überwiegend in der Halbleiterindustrie genützt, um komplexe elektronische Bauteile herzustellen. Nachdem der Bonding-Prozess durch lokales

Anlegen von Druck zweier anliegender Wafer gestartet wird, breitet sich die Bonding-Fläche über die gesamte Waferfläche aus, wobei die Bonding-Stärke bei Raumtemperatur, verglichen mit ionisch oder kovalent verbundenen Festkörperoberflächen, sehr gering ist. Als Konsequenz müssen viele bei Raumtemperatur gebundene Wafer einer Hitzebehandlung unterzogen werden, die in Abb.1.6 illustriert ist. Bei Temperaturen $< 400^{\circ}\text{C}$ diffundieren die an der Grenzfläche adsorbierten Wassermoleküle durch die Oxidschicht und bilden an der Si/SiO₂-Grenzfläche weiteres Oxid, was in einer Zunahme der Oxidschichtdicke resultiert. Zwischen 400°C und 800°C kommt es zu einer Kondensation der Oberflächenhydroxidgruppen der Grenzflächenoxide, wodurch sich kovalente Si-O-Si-Brücken zwischen den Wafern ausbilden. Bei Temperaturen zwischen 800°C und 1200°C nimmt die Viskosität des Grenzflächenoxids ab und es kommt zu Materialfluss, wodurch noch existierende Mikroblassen in der Grenzschicht ausheilen und eine einheitliche Oxidzwischen-schicht mit einer Bondingstärke vergleichbar jener eines Quarzkristalls gebildet wird. Nachteilig bei diesem technologisch enorm bedeutsamen Prozess ist die hohe Temperatur (und die damit verbundenen Kosten), die zur Herstellung qualitativ hochwertiger Bondingprodukte notwendig ist. Unter diesem Aspekt wäre ein low-temperature Wafer Bonding, basierend auf einer Grenzflächenreaktion zweier maßgeschneiderter SAMs, auch technologisch von Bedeutung.

Abbildung 1.6 Temperaturbehandlung bei Silizium-Waferbonding



Die Vision, SAMs über entsprechende reaktive Endgruppen durch Zusammenpressen der Substrate unter ausreichendem Druck miteinander reagieren zu lassen und so Bondingprozesse zu ermöglichen, lässt eine weitere Verschärfung der Reaktivitätsproblematik betreffend SAM-Schichten erwarten. Bei SAM-basiertem Waferbonding wären beide Reaktionspartner in Form einer hoch geordneten, dicht gepackten Monoschicht immobilisiert, womit sterische Faktoren weiter an Bedeutung gewinnen. Diese eingeschränkte Beweglichkeit und die damit verbundenen

Schwierigkeiten, bestimmte für Reaktionen notwendigen Orientierungen der Reaktionspartner zu erreichen, lässt hohe Energiebarrieren für diese Schicht-Schicht-Reaktionen erwarten, womit sich die Palette potentiell in Frage kommender Reaktionen weiter verkleinert. Ein wichtiger und interessanter Ansatz für das Design derartiger Monoschichten, ursprünglich die Vorgangsweise bei der Syntheseplanung in der organischen Chemie betreffend, stammt dabei von K. Barry Sharpless [01KOL]. Dessen sogenanntes Click-Chemie-Konzept soll eine effiziente organische Synthese durch eine Auswahl gut funktionierender und selektiver Reaktionen ermöglichen. Sharpless spricht dabei von einer spartanischen Synthesestrategie, da nur wenige ideale Reaktionen den strengen Kriterien der Click-Chemie genügen.

Click-Chemie bezeichnet das Zusammenfügen kleiner modularer Einheiten über Heteroatombindungen (C-X-C), wobei eine Gruppe von leistungsfähigen und selektiven Baueinheiten entstehen soll, die für Synthesen mit hoher Zuverlässigkeit verwendbar sein müssen [01KOL].

Diese Reaktionen führen zu sehr hohen Ausbeuten und liefern entweder gar keine oder nicht störende Nebenprodukte. Weiters sollen sie unter einfachen Bedingungen ablaufen und idealerweise nicht gegenüber Wasser oder Sauerstoff empfindlich sein. Die verwendeten Lösungsmittel müssen leicht entfernbar sein und eine einfache Produktisolierung gewährleisten. Wichtig für diese Charakteristika ist ein hohes thermodynamisches Potential, das bewirkt, dass die Umsetzung sehr schnell und gezielt selektiv zu einem Produkt verläuft.

Derartige Reaktionen, die Sharpless vor allem für die moderne Wirkstoffsynthese empfiehlt, könnten, einige Modifikationen eingeschlossen, aber auch der Schlüssel zu SAM-basiertem Wafer-Bonding sein. Beim Waferbonding können keine Lösungsmittel verwendet werden und Reaktionsnebenprodukte würden zu „Interface-Bubbles“ führen, wie sie auch vom herkömmlichen Waferbonding bekannt sind [99TON]. Sharpless schlägt unter anderem folgende Reaktionen für das Click-Chemie-Konzept vor:

a) Cycloadditionen ungesättigter Verbindungen:

1,3-dipolare Cycloadditionen, Diels Alder-Reaktionen

b) Nukleophile Reaktionen

Ringöffnungsreaktionen von gespannten heterozyklischen Elektrophilen wie Epoxiden oder Aziridinen

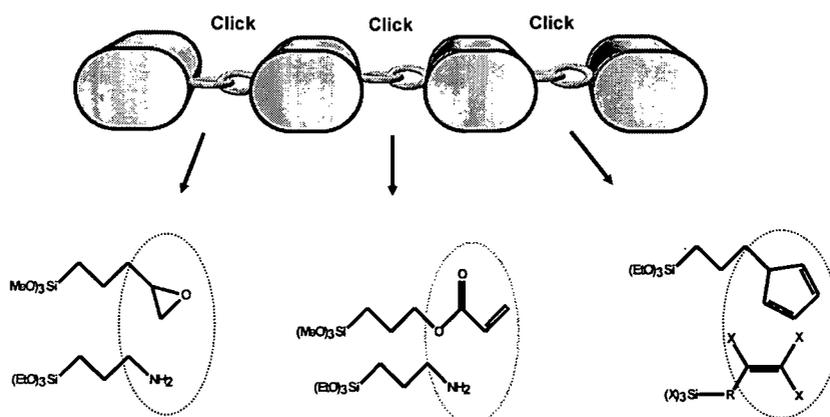
c) Additionen an C-C-Mehrfachbindungen:

Oxidative Epoxidierungen, Aziridinierungen und Michaelreaktionen von NuH-Reaktanten.

Betrachtet man die für SAMs auf Silizium erhältlichen Precursormoleküle und die möglicherweise über Oberflächenreaktionen zugänglichen funktionellen Gruppen, so reduziert sich die Auswahl an Reaktionen weiter.

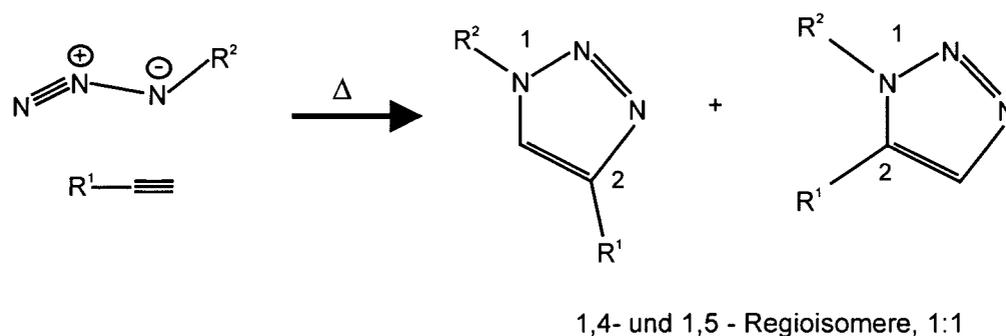
Reaktionen mit hohem Potential für zukünftige Bonding-Reaktionen von Silizium Wafern sind dabei besonders Diels-Alder-Reaktionen, nukleophile Ringöffnungen von Epoxiden und Michaelreaktionen, wie sie in Abb.1.7 für kommerziell erhältliche, adsorbierbare Precursormoleküle illustriert sind.

Abbildung 1.7 Ausgewählte Clickreaktionen von adsorbierbaren Precursormolekülen



Aus diesen drei Reaktionstypen wurde für die vorliegende Arbeit als Modellreaktion die Michaelreaktion von Acrylsäurepropyltrimethoxysilan bzw. dessen Trichloräquivalent mit primären Aminen ausgewählt. Als weitere Clickreaktion mit hohem Potential wurde die Huisgen 1,3-dipolare Cycloaddition, die Reaktion eines Azids mit einem Alkin unter Triazolbildung (Abb. 1.8), auf Siliziumoberflächen studiert.

Abbildung 1.8 Huisgen 1,3-dipolare Cycloaddition eines Azides mit einem Alkin



An SAMs existieren zwei Beispiele für derartige dipolare Cycloadditionen [03COL][04LEE], die auf azid- bzw. acetylenylterminierten Monoschichten auf Gold basieren und das Potential dieser Reaktion für die Einführung neuer funktioneller Gruppen auf Oberflächen zeigen.

Für 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan und dessen Trichloräquivalent existieren zahlreiche Studien in der Literatur, die vor allem das Potential als Silan-Kupplungsreagens in der Materialchemie beschreiben [95WEA][92OLS]. Derartige Kupplungsschichten werden verwendet, um die Haftung der Komponenten in Komposit-

werkstoffen zu verbessern. Ein typisches Beispiel wären beschichtete Glasfasern, eingebettet in einem Kunstharz, oder die Verwendung von beschichtetem Silica als Polymerfüllstoff. Jo et al. [99JO] studierten die Adsorption und Struktur von 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan auf Silica und fanden neben einer Langmuir-Adsorptionsisotherme Bedeckungen, die eine dicht gepackte, monoschichtartige Anordnung auf Silica vermuten lassen. Studien über die Adsorption und Struktur von kurzkettigen Acrylsäuresilanen auf Siliziumwafern existieren ebenso wenig wie eine detaillierte Untersuchung derartiger Monoschichten bezüglich der Reaktivität mit Nukleophilen wie z.B. Aminen.

Eine Untersuchung von Clickreaktionen auf Silizium mit Analysemethoden, die Aufschluss über Orientierung und Packungsdichte der reaktiven Spezies, die Kinetik und Reaktionsausbeute bei ausgewählten Modellreaktionen und deren Potential für Bondingreaktionen liefert, erschien unter den gegebenen Umständen vielversprechend und auch für zukünftige technologische Anwendungen wertvoll zu sein.

2 Messmethoden

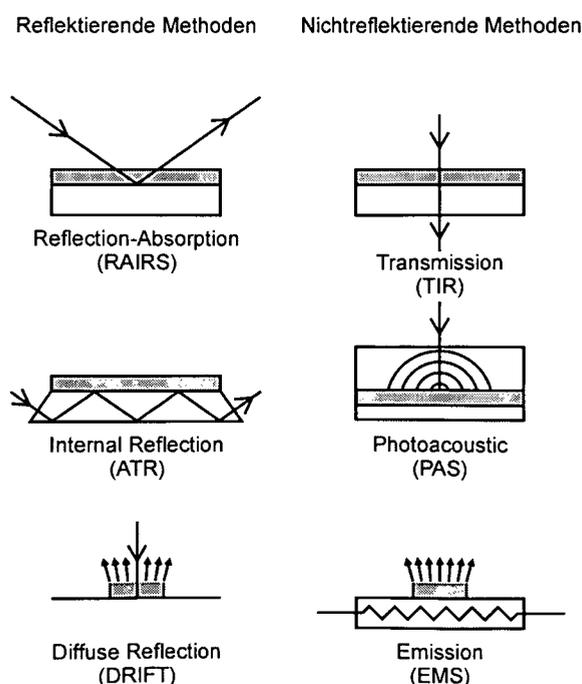
2.1 IR-Spektroskopie chemisorbierter Monoschichten

Infrarotspektroskopie stellt eine wichtige und etablierte Oberflächenanalysemethode dar [02GRI] [05HOF] [87HAY]. Im Vergleich zu anderen Charakterisierungsmethoden zeichnet sie sich durch vergleichsweise geringe Kosten, einfache Probenpräparation und zerstörungsfreie Analyse aus.

Im Bereich der selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) auf unterschiedlichen Substraten können detaillierte Erkenntnisse in Bezug auf molekulare Zusammensetzung und Struktur dieser Filme gewonnen werden, die entscheidend zu deren Verständnis beitragen.

Heute stehen unterschiedlichste oberflächensensitive IR-spektroskopische Methoden zur Verfügung [01HIR], wobei eine Einteilung in reflektierende und nichtreflektierende Methoden gebräuchlich ist [05HOF]. Abb.2.1 zeigt eine Übersicht der gebräuchlichsten Methoden. RAIRS (Reflection-Absorption-Infrared-Spectroscopy) und ATR (Attenuated Total Reflection) eignen sich dabei ganz besonders für die Untersuchung von Oberflächen mit sehr geringen Beladungen, z.B. sehr dünne Filme auf glatten und flachen Oberflächen. Diese Eigenschaft in Kombination mit spezifischer Strukturinformation und relativ einfacher Handhabung erklärt die enorme Bedeutung dieser beiden Methoden für die Untersuchung von SAMs.

Abbildung 2.1 Schematische Darstellung IR-spektroskopischer Oberflächenanalysemethoden



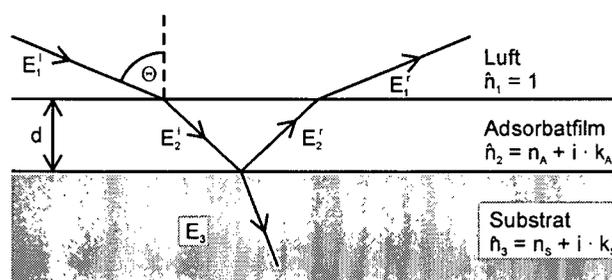
2.1.1 Reflexions-Absorptions-IR-Spektroskopie von SAMs

Abb.2.1 zeigt schematisch die Anordnung einer RAIRS-Messung. Für die Erklärung der IR-Absorption kann ein vereinfachtes System von drei isotropen Schichten mit der jeweiligen dielektrischen Funktion $\epsilon=[n-ik]^2$ angenommen werden [05HOF] (Abb.2.2). Die Strahlung (einfallendes elektrisches Feld E_1^i) trifft unter einem definierten Winkel Θ vom Einfallsmittel Vakuum kommend ($n_1=1$, $k_1=0$) auf die Adsorbatschicht ($\epsilon=[n_2-ik_2]^2$, Dicke d), durchdringt diese und wird an der Grenzfläche Adsorbat-Substrat zurückreflektiert. Das Verhältnis der Reflektivitäten von adsorbatbedecktem zu reinem Substrat als Funktion der Einstrahlungsfrequenz ergibt das Reflexions-Absorptionspektrum der Probe (Gl. 2.1).

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{(R_0 - R_d)}{R_0} \quad (\text{Gleichung 2.1})$$

Sind die dielektrischen Funktionen der einzelnen Schichten bekannt, so können die Amplituden und Phasenänderungen des einfallenden elektrischen Feldes aufgrund von teilweiser Reflexion und Transmission an jeder Grenzfläche sowie die Absorption des Filmes berechnet werden. Dass für die Schwingungsanregung von Film-molekülen entscheidende elektrische Oberflächenfeld innerhalb des Filmes ergibt sich aus der Vektorsumme der einfallenden und reflektierten elektrischen Feldvektoren E_2^i und E_2^r , während die Reflektivität des Substrates R_0 aus dem Verhältnis E_3^r/E_3^i berechnet wird.

Abbildung 2.2 Dreiphasenmodell einer RAIRS-Messung zur Berechnung der Absorptionsintensitäten



RAIRS von SAMs auf Metallsubstraten

RAIRS hat substantiell zur Kenntnis über Struktur von SAMs auf Metallsubstraten beigetragen [01ZHA]. Die hohe Attraktivität dieser Methode liegt vor allem in den optischen Eigenschaften der Metalle begründet. Die Empfindlichkeit (Signal-to-noise ratio, SNR) von RAIRS-Messungen ist proportional zur Differenz der Reflektivitäten von Referenz und Probe, $R_R - R_P$ [05HOF].

$$SNR \approx \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right) / \left(\frac{1}{R_0} \right) \approx \Delta R \quad (\text{Gleichung 2.2})$$

Basierend auf theoretischen Berechnungen kann man für Gold als Substrat für p-polarisierte Strahlung unter optimalen Messbedingungen ein um den Faktor 50 besseres SNR erwarten als für dielektrische Substrate [02KAT]. Experimentelle Ergebnisse für organosilanbasierte Monoschichten auf Silizium und Glass zeigten aber durchaus vergleichbare Empfindlichkeiten [95HOF1] [97BRU]. Ein hochempfindlicher MCT-Detektor benötigt nur eine geringe Menge der von einer Metalloberfläche reflektierten Strahlungsintensität um ein Output-Signal zu erzeugen, dessen dynamischer Bereich dem Auflösungsvermögen eines modernen Analog-Digital-Konverter angepasst ist [97BRU]. Eine darüber hinausgehende auf den Detektor auftreffende Strahlungsintensität bringt keine weitere Verbesserung des SNR.

Die Bandenintensitäten vergrößern sich proportional zur Stärke des elektrischen Oberflächenfeldes. Für schiefen Einfall findet sich für p-polarisierte Strahlung aufgrund konstruktiver Interferenz von einfallendem und reflektiertem Strahl ein sehr starkes elektrisches Oberflächenfeld senkrecht zur Oberfläche und damit ein Empfindlichkeitsmaximum für RAIRS-Messungen.

Einfallende s-polarisierte Strahlung erfährt nach Reflexion, unabhängig vom Substrat, einen Phasenshift von 180° , der für totalreflektierende Substrate wie Metalle aufgrund der Auslöschung von einfallendem und reflektiertem elektrischen Feld zu einem vernachlässigbaren elektrischen Oberflächenfeld führt. Mit s-polarisierter Strahlung wird daher auf metallischen Substraten keine Absorption beobachtet. Der Grund für die selektive Auslöschung des parallelen elektrischen Oberflächenfeldes liegt in den freien Elektronen des Metalls begründet. Basierend auf der Anisotropie des elektrischen Oberflächenfeldes ist eine Bestimmung der Orientierung von adsorbierten Molekülen möglich. Die Schwingungsanregung ist dann maximal, wenn die Richtungen des Übergangsdipolmoments T einer Schwingung und des anregenden elektrischen Feldes E identisch sind. Weisen diese keine gemeinsamen Komponenten auf, so erfolgt keine Wechselwirkung. Durch die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Oberflächenfeldes auf Metallen ergibt sich eine Änderung der Absorption eines Schwingungsdipoles an der Oberfläche in Abhängigkeit von seiner Orientierung. Auf Metallen ist die Intensität für senkrechte Dipolmomentorientierung am größten und null für parallele Orientierung, da das elektrische Feld an der Substratoberfläche nur senkrechte Komponenten aufweist.

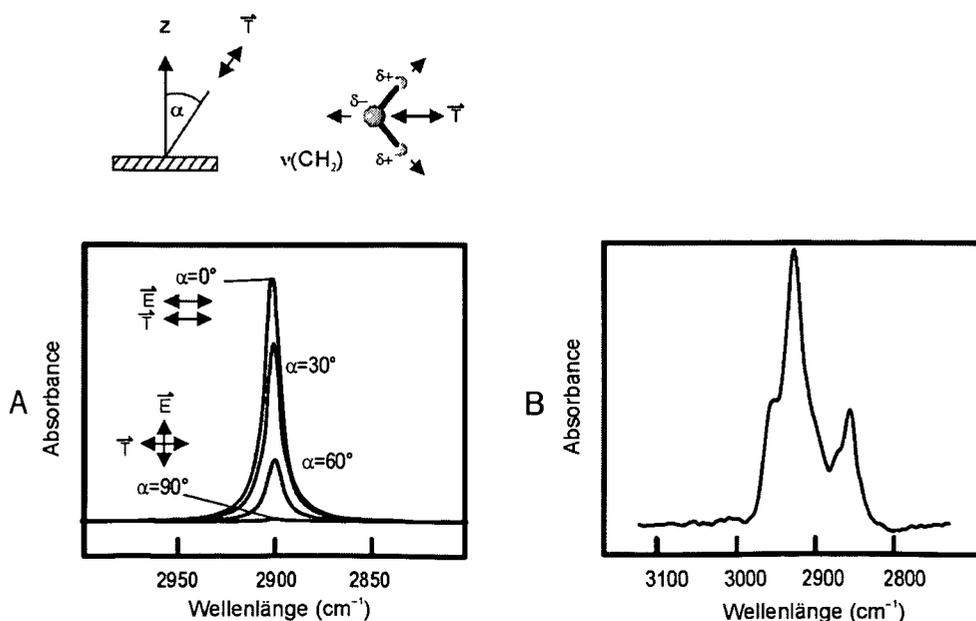
Dies sind die bekannten Oberflächenauswahlregeln für Metalle, die festlegen, dass nur senkrechte Dipolmomentkomponenten zur Absorption beitragen.

Die Absorptionsintensität I eines Schwingungsdipols auf einer Metalloberfläche in Abhängigkeit vom Dipolmomentneigungswinkel α relativ zur Oberflächennormale für p-polarisierte Strahlung ergibt sich vereinfacht und qualitativ zu (Gl.2.3) [96BRU]. In der Praxis ist diese Gleichung zur Bestimmung von Oberflächenorientierungen ungeeignet, da der Proportionalitätsfaktor k von einer Vielzahl von Parametern abhängt und daher nicht bekannt ist.

$$I(\alpha) = -\log\left(\frac{R_s}{R_0}\right) = k \cdot \cos^2 \alpha \quad (\text{Gleichung 2.3})$$

Abb.2.3 bestätigt den basierend auf (Gl.2.3) erwarteten Gang der Absorptionsintensitäten. Gezeigt wird in **A**) die berechnete IR-Absorption eines Kohlenwasserstofffilms für unterschiedliche Orientierungen des Übergangsdipolmomentes relativ zur Oberflächennormalen auf Gold als Substrat. Für $\alpha=90^\circ$ (parallele Orientierung des Übergangsdipolmomentes) ist die Absorbanz vernachlässigbar, während sich für $\alpha=0^\circ$ (senkrechte Dipolmomentorientierung) die maximale Intensität ergibt. Als Beispiel ist das Übergangsdipolmoment der symmetrischen CH_2 -Valenzschwingung skizziert. Über ein geometrisches Modell einer Kohlenwasserstoffkette, experimentell gemessenen Spektren und einem Spektrens simulationsprogramm (sh. Abschnitt 2.2) kann die Orientierung von Molekülen auf Oberflächen berechnet werden. Ein physisorbiertes Adsorbatfilm mit isotroper Oberflächenorientierung, wie in **B**) präsentiert, ergibt auf Metallsubstraten ein ungestörtes Spektrum mit symmetrischen Peaks, vergleichbar mit einer Transmissionsmessung.

Abbildung 2.3 **A**) Simuliertes IR-Spektrum einer Modellabsorption auf Gold als Substrat für verschiedene Neigungswinkel α des Übergangsdipolmomentes gemessen mit p-polarisierter Strahlung **B**) Physisorbierter Kohlenwasserstoffadsorbatfilm auf Gold mit isotroper Oberflächenorientierung



RAIRS von SAMs auf dielektrischen Substraten

Als Dielektrika wird eine Gruppe von nichtmetallischen Materialien, charakterisiert durch bestimmte optische Eigenschaften, wie einem vernachlässigbaren Absorptionskoeffizient k in einem bestimmtem Frequenzbereich sowie einem Brechungsindex zwischen 1,3 und 4 im IR-Bereich, bezeichnet.

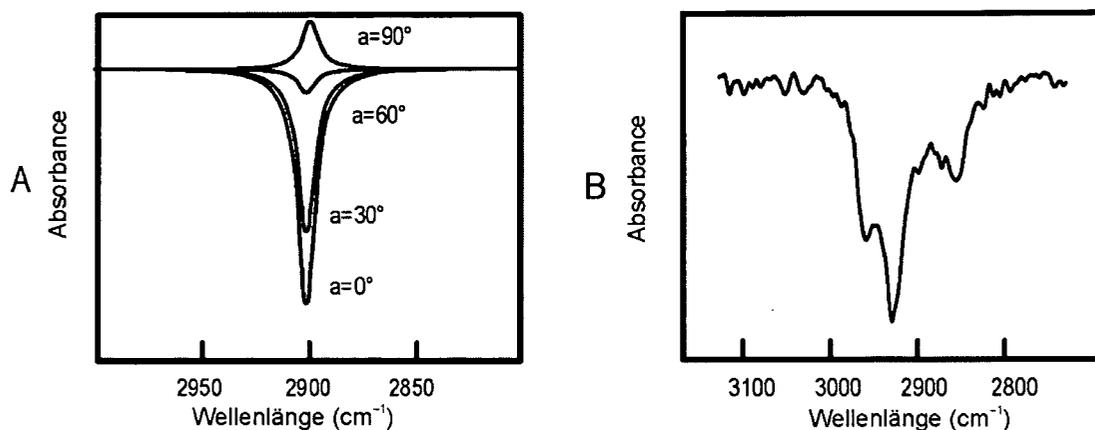
Obwohl die Theorie und Anwendbarkeit von RAIRS sich keineswegs ausschließlich auf metallische Substrate erstreckt, wurden nichtmetallische Substrate lange Zeit vernachlässigt. Der Grund dafür ist neben ihrer geringen Reflektivität (womit ein sinkendes Signal-Rausch-Verhältnis erwartet wurde) im komplexen Zusammenspiel von optischen Verzerrungen der Spektren aufgrund der Substrateigenschaften sowie dem komplizierten Einfluss der Orientierung adsorbierter Moleküle auf die Intensität der auftretenden Banden zu sehen, die die Interpretation der ersten derartigen experimentellen Spektren von Adsorbatfilmen auf Wasser [86DLU], Silizium [88WON][89YEN][88ISH1] und Oxidoberflächen [86UDA] erschwerte. Mit der Weiterentwicklung der FT-IR-Spektrometer und der theoretischen Grundlage von RAIRS-Messungen, besonders bezüglich hochgeordneter, anisotroper Adsorbatfilme [80YEH] [92PAR], wurde in weiteren Studien das hohe Potential von RAIRS auch für nichtmetallische Substrate demonstriert [93MIE] [95MIE] [93BUO] [95GER] [95HAS] [95NAL] [95HOF2]. Im Gegensatz zu den Metallen existiert hier ein nennenswertes elektrisches Feld sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche. Damit verlieren die Oberflächenauswahlregeln für Metalle ihre Gültigkeit und sowohl senkrechte als auch parallele Dipolmomentkomponenten können zur Gesamtabsorption beitragen. $I(\alpha)$ kann qualitativ basierend auf (Gl.2.4) formuliert werden [96BRU]. Die Intensitätsbeiträge zur Absorption von paralleler und senkrechter Dipolmomentkomponente haben dabei unterschiedliches Vorzeichen, womit im IR-Spektrum positive und negative Banden auftreten können [97BRU95HOF2] [92PAR] [89YEN] [88ISH1] [86UDA] [86DLU] [93HAS] [93MIE]. Bei bestimmten Orientierungen sind auch Auslöschungen der beiden Intensitätsbeiträge möglich, wie auch experimentell bestätigt wurde [97BRU].

$$I(\alpha) = -\log\left(\frac{R_s}{R_0}\right) = -k_1 \cdot \cos^2 \alpha + k_2 \sin^2 \alpha \quad (\text{Gleichung 2.4})$$

Als Vergleich zu Abb.2.3 zeigt Abb.2.4 die entsprechenden Spektren für Silizium als Substrat. Es findet sich für den gewählten Einfallswinkel von 80° die angesprochene Invertierung der Absorptionsbanden bei einem Dipolmomentsneigungswinkel von etwa 67° , wobei für $\alpha > 67^\circ$ reguläre, positive Banden und für $\alpha < 67^\circ$ invertierte, negative Banden auftreten (d.h. die Reflektivität des beschichteten Substrats ist im betrachteten Bereich höher als jene des reinen Substrats).

Ein isotroper Adsorbatfilm mit einer Dipolmomentorientierung von $\alpha = 54,7^\circ$ (isotroper Winkel [96BRU]) relativ zur Oberflächennormale zeigt, wie auf dem Metallsubstrat, ungestörte Absorptionsbanden, die allerdings invertiert, d.h. negativ sind.

Abbildung 2.4 A) Simuliertes IR-Spektrum einer Modellabsorption auf Silizium als Substrat für verschiedene Neigungswinkel α des Übergangsdipolmomentes gemessen mit p-polarisierter Strahlung B) Physisorbierter Kohlenwasserstoffadsorbatfilm auf Silizium mit isotroper Oberflächenorientierung



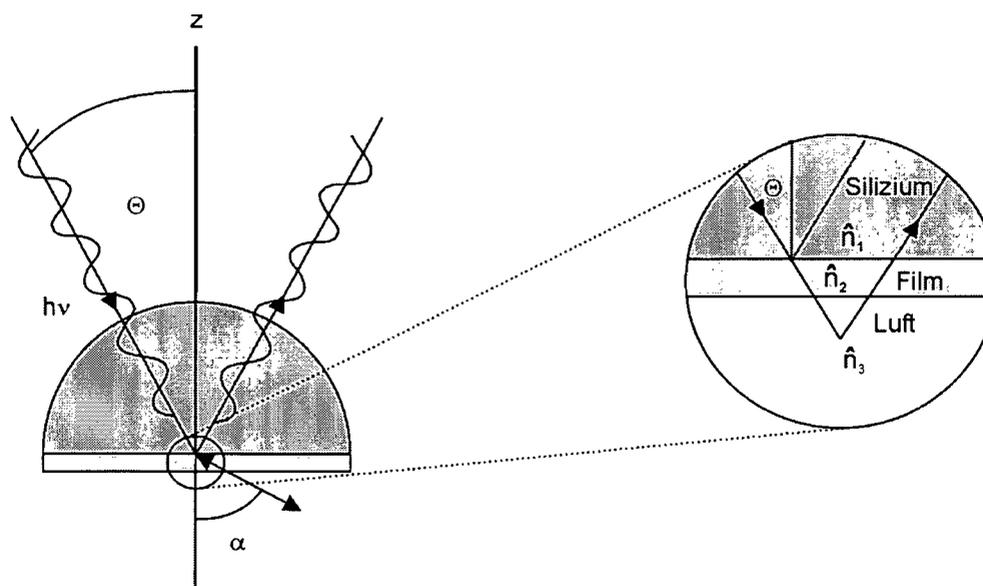
2.1.2 Interne Reflexions-IR-Spektroskopie von SAMs

Interne Reflexion (auch bekannt als ATR, Attenuated Total Reflection) wurde ursprünglich von Harrick [HAR87] in den sechziger Jahren entwickelt und seitdem vielfach für die Charakterisierung von Mono- und Submonoschichten eingesetzt [84MAO] [86MAO] [92CHE] [95BAN] [95CHE] [88ISH1] [88TIL] [92SPE] [94WEN] [95JAN] [95BAN] [95LIN] [99PIC].

Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist ein IR-transparentes Einfallsmittel der Strahlung. Damit bietet sich diese Messmethode besonders für Alkylsilanol-SAMs an, da viele der dafür in Frage kommenden Substrate (Si, Ge, Glas, ZnSe, Al_2O_3) zumindest über einen gewissen Wellenlängenbereich IR-transparent und als ATR-Kristalle kommerziell erhältlich sind. Interne Reflexion macht sich die Eigenschaften der Strahlungsreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien zu Nutze. Abb.2.5 zeigt eine für die Charakterisierung von Monoschichten gebräuchliche „Single-Reflex“ Messanordnung, die (in entsprechender Modifikation) auch für in-situ Beobachtungen der Layerbildung verwendbar ist [99VAL2].

Die Strahlung trifft dabei vom optisch dichteren Medium (z.B. Silizium, Brechungsindex $n_1=3,42$) kommend auf die Grenzfläche zum optisch dünneren Medium (z.B. Luft, $n_3=1$) und wird dort total reflektiert, sofern der Einfallswinkel den Grenzwinkel der Totalreflexion ($\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$) übersteigt. Der zu messende Film (Medium 3, $n_3=1,5$), der zwischen Luft und Einfallsmittel liegt, ist im Falle von SAMs so dünn, dass die Reflexionseigenschaften und elektrischen Felder dieser Grenzfläche weitgehend von den Medien 1 und 3 bestimmt werden.

Abbildung 2.5 Schematische Darstellung einer internen Reflexionsmessung (Single-Reflex-Messanordnung)



Basierend auf den Maxwell-Gleichungen kann gezeigt werden, dass sich normal zur totalreflektierenden Oberfläche aufgrund der Überlagerung von eintreffendem und reflektiertem Strahl stehende Wellen ausbilden. Die Amplitude dieser stehenden Welle zeigt im optisch dichteren Medium eine Sinus-Abhängigkeit (Gl.2.5), während sie im optisch dünneren Medium exponentiell abfällt (Gl.2.6), wie in Abb.2.6 illustriert.

$$E = 2 \cos\left(\frac{2\pi \cdot z}{\lambda_e} + \varphi\right) \quad (\text{Gleichung 2.5})$$

$$E = E_0 e^{\frac{-z}{d_p}} \quad (\text{Gleichung 2.6})$$

Letztere wird als evaneszierende Welle bezeichnet, sie weist die gleiche Frequenz wie die einfallende Welle auf und kann z.B. von Oberflächenfilmen teilweise absorbiert werden, was zu ähnlichen spektralen Abhängigkeiten wie bei Transmissionsspektren führt.

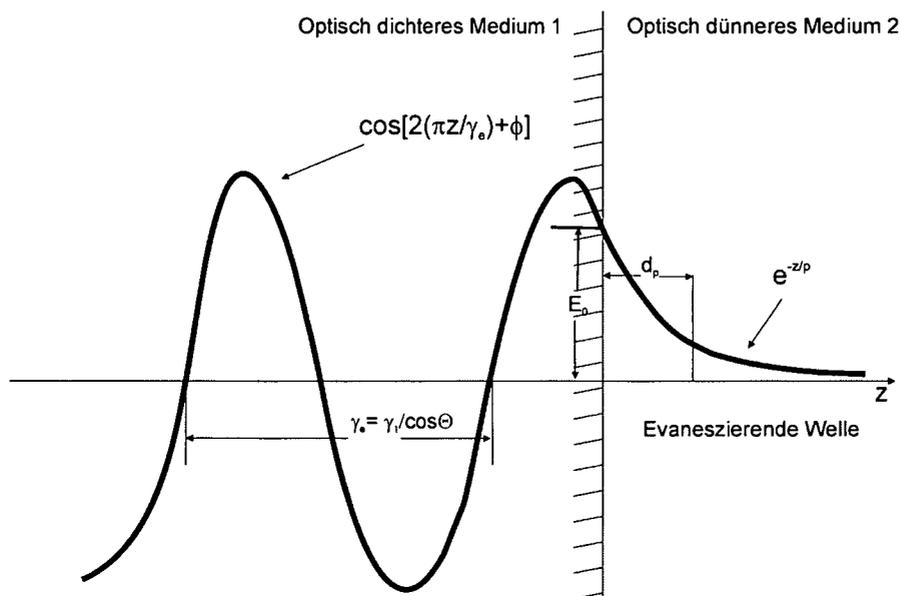
Als Maß für die Eindringtiefe ins optisch dünnere Medium lässt sich die Penetrationstiefe d_p angeben, nach der die Amplitude des elektrischen Feldes für den Fall der Totalreflexion den Wert $1/e$ erreicht.

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi \left(\sin^2 \Theta - n_{21}^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Gleichung 2.7})$$

Die Eindringtiefe ist größer für hohe Wellenlängen und steigt in der Nähe des kritischen Winkels stark an (allerdings fällt dort die Fresnel-Reflektivität stark ab und Spektrenverzerrungen werden aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex sichtbar, womit dieser Effekt, besonders für dicke Filme, nur

beschränkt nutzbar ist). Bei einem fixen Einfallswinkel ist d_p umso höher, desto mehr sich das Verhältnis n_2/n_1 eins annähert (allerdings steigt damit selbstverständlich auch Θ_c).

Abbildung 2.6 Stehende Wellen einer total reflektierenden Grenzfläche im optisch dichteren und im optisch dünneren Medium



Abgeschwächte Totalreflexion tritt auf, wenn ein absorbierendes Medium an der reflektierenden Grenzfläche angeordnet wird. Damit wird die Reflexion geschwächt und Energie absorbiert.

Bei der Messung von sehr dünnen Filmen einer Dicke $d \ll d_p$ (z.B. SAMs) kann (ähnlich wie auch für bulk-Proben) eine effektive Dicke d_e laut (Gl.2.8) errechnet werden. Diese ist ein Maß für die Stärke der Kopplung der evaneszierenden Welle mit der Probe und ist nützlich beim Vergleich von internen Reflexionsspektren mit Transmissionsmessungen (d_e repräsentiert die Dicke eines Films, die nötig wäre, um in einer Transmissionsmessung die gleiche Absorption zu erhalten wie die in der durchgeführten internen Reflexionsmessung)

$$d_e = \frac{n_{21} E_0^2 d}{\cos \Theta} \quad (\text{Gleichung 2.8})$$

Setzt man für E_0 die bekannten Amplitudengleichungen des elektrischen Oberflächenfeldes [87HAR] für s- und p-polarisierte Strahlung ein, ergeben sich separate Gleichungen für die effektive Dicke des Filmes für s- bzw. p-Polarisation ((Gl.2.9) und (Gl.2.10)). Aus diesen Gleichungen folgt, dass die effektive Dicke nahe dem kritischen Winkel am höchsten ist und mit steigendem Einfallswinkel abfällt. Für ein Schichtsystem Silizium ($n_1=3,42$), Kohlenwasserstoff-SAM ($n_2=1,5$) und Luft ($n_3=1$) unterscheidet sich d_e für s- bzw. p-polarisierte Strahlung nur geringfügig.

Im Gegensatz zu dicken Filmen, wo in der Nähe des kritischen Winkels verschiedenste Störungen des Spektrums auftreten [87HAR], ähneln interne Reflexionsspektren von sehr dünnen Filmen stark Transmissionsmessungen und werden aus Empfindlichkeitsüberlegungen meist nahe des kritischen Winkels durchgeführt. Einschränkend ist allerdings anzumerken, dass für Banden mit sehr hohen Extinktionskoeffizienten derartige Verzerrungen selbst bei sehr dünnen Filmen auftreten können.

$$d_{e,s} = \frac{4n_{21}d \cos \Theta}{(1 - n_{31}^2)} \quad (\text{Gleichung 2.9})$$

$$d_{e,p} = \frac{4n_{21}d \cos \Theta \left[(1 + n_{32}^4) \sin^2 \Theta - n_{31}^2 \right]}{(1 - n_{31}^2) \left[(1 + n_{31}^2) \sin^2 \Theta - n_{31}^2 \right]} \quad (\text{Gleichung 2.10})$$

Interne Reflexion ist auch vergleichsweise einfach als in-situ Messanordnung zu gestalten. Damit können simultan Informationen über Struktur und Kinetik der SAM-Bildung gewonnen werden [99VAL2].

Die durchschnittliche Orientierung eines bestimmten Übergangsdipolmoments relativ zu einem frei gewählten externen Koordinatensystem kann über das dichroische Verhältnis einer Absorptionsbande bestimmt werden [84MAO] [88ISH1] [88TIL] [92SPE] [94WEN] [95JAN] [95BAN] [95LIN] [99PIC]. Dieses bezeichnet das Intensitätsverhältnis A_s zu A_p einer IR-Bande gemessen mit s- und p-polarisierter Strahlung (Gl. 2.11).

Mathematische Ausdrücke, die unter bestimmten vereinfachenden Annahmen eine direkte Berechnung des Dipolmomentneigungswinkels aus D_R erlauben, existieren dabei sowohl für externe [93BUO] als auch für interne Reflexion [88TIL] [92SPE] [94WEN] [95JAN] [95BAN] [95LIN] [99PIC], wobei der Einfluss des Absorptionsindex k auf das dichroische Verhältnis bei den im allgemeinen verwendeten Formeln vernachlässigt wird. Während bei externer Reflexion diese Näherung nur für relativ schwache Absorptionen zulässig ist ($k < 0,15$, [95HOF3]), ist die Situation bei interner Reflexion weniger kritisch. Die in (Gl.2.11) und (Gl.2.12) angeführten Ausdrücke können damit auch für verhältnismäßig stark absorbierende Banden herangezogen werden [99VAL].

$$D_R = \frac{A_s}{A_p} = \frac{E_y^2 \sin^2 \alpha}{E_x^2 \sin^2 \alpha + 2E_z^2 \cos^2 \alpha} \quad (\text{Gleichung 2.11})$$

$$\langle \alpha \rangle = \arctan \left(\frac{2DRE_z^2}{E_y^2 - DR \cdot E_x^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gleichung 2.12})$$

Der entscheidende Vorteil von interner Reflexion gegenüber RAIRS ist wohl in der möglichen Verwendung von Multi-Reflex-Messeinheiten zu sehen (Multiple interne Reflexion, sh. Abb.2.1). Damit können stärkere Absorptionen erzielt werden, ein

entscheidender Vorteil bei der oft empfindlichkeitslimitierten Untersuchung von SAM-Filmen.

Nachteilig ist jedoch festzuhalten, dass dafür oft relativ aufwendige und teure, genau definierte Probengeometrien verwendet werden müssen. Bei chemisorbierten Filmen kann die Reinigung aufwendig sein und auf Dauer ist mit einer Qualitätsminderung der Oberfläche durch Verschmutzungen und Kratzer zu rechnen. Des weiteren muss für SAMs das Messelement selbst beschichtet werden, was im Vergleich zur einfachen Waferbeschichtung bei RAIRS wenig praktikabel und sehr zeitaufwendig ist. Eine zusätzliche Restriktion ist, dass manche der wichtigen SAM-Substrate nicht oder nicht über den gesamten wichtigen Wellenlängenbereich IR-transparent sind.

2.1.3 Methoden zur Empfindlichkeitsverbesserung der IR-spektroskopischen Untersuchung von SAMs

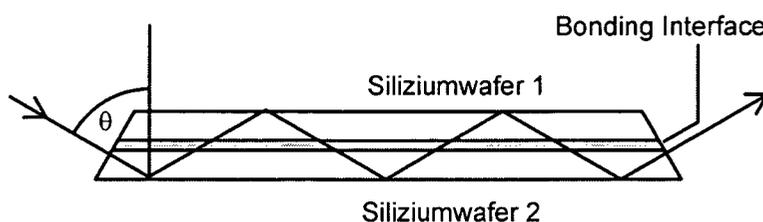
Trotz des beträchtlichen instrumentellen Fortschritts in der IR-Spektroskopie, wie z.B. der Entwicklung leistungsfähiger und empfindlicher Detektoren und der Anwendung optimierter Messgeometrien und Messbedingungen, wird deren Anwendbarkeit bei der Charakterisierung von SAMs in vielen Fällen durch mangelnde Empfindlichkeit limitiert. Aus diesem Grunde wird versucht, Oberflächenverstärkungsmechanismen zur Empfindlichkeitssteigerung zu nützen.

Eine dieser Techniken basiert auf der Verstärkung der senkrechten Komponente des elektrischen Feldes E_z in einem dünnen Film zwischen zwei hochbrechenden Materialien aufgrund der Kontinuität des dielektrischen Verschiebungsvektors $D_z = \epsilon E_z$. Durch die Verstärkung der senkrechten Komponente des E-Feldes im Film ergibt sich eine, den Metallen vergleichbare, bevorzugte Anregung von Übergangsdipolmomenten mit senkrechter Orientierung relativ zur Substratoberfläche.

Multiple Interne Transmission (MIT)

Abb.2.7 illustriert den optischen Lichtweg einer MIT-Anordnung. Sie eignet sich als eine von wenigen Techniken zur direkten Untersuchung und Charakterisierung von Silizium-Waferbonding [96WEL], da Silizium über weite Bereiche IR-transparent ist und so Information über die Fest-Fest-Grenzfläche liefern kann. Im Gegensatz zu ATR wird analytische Information über die Grenzfläche nicht durch die evaneszierende Welle geliefert. Der IR-Strahl durchdringt die Grenzfläche selbst unter Winkeln, unter denen normalerweise Totalreflexion erfolgt, und wird anschließend an der Grenzfläche Silizium-Luft total reflektiert. Damit wird diese Methode als Transmissionsmethode bezeichnet, wobei für das Durchdringen der Grenzfläche Tunnelphänomene verantwortlich sind, da der Spalt sehr viel kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Anregungsstrahlung ist.

Abbildung 2.7 Optischer Lichtweg einer MIT-Messanordnung



Die Verstärkung eines senkrechten Übergangsdipolmoments relativ zu einem parallelen wird in (Gl.2.13) [96WEL] (Brechungsindex von Silizium $n=3,42$, Betrag des Realteiles der dielektrischen Konstante der Grenzschicht $|\tilde{\epsilon}|=1,7$, Einfallswinkel Θ) dargelegt. Damit erhält man Werte zwischen 40 und 50 für einen Einfallswinkel um 45° . Die Normalkomponente der Absorption wird gegenüber der Multiplen Internen Reflexion um einen Faktor 28 für $\Theta=45^\circ$ verstärkt ((Gl.2.14), Brechungsindex von Vakuum $n_{vac}=1$, normalisierte Feldintensität an der Grenzfläche Silizium/Vakuum $I_z=2,4$ für $\Theta=45^\circ$).

$$X_{L/\parallel} = \left(\frac{n^4 \sin^2 \Theta}{|\tilde{\epsilon}|^2 \cos^2 \Theta} \right) \quad (\text{Gleichung 2.13})$$

$$X_{L(\text{MIT/MIR})} = \left(\frac{n}{n_{vac}} \right)^4 \frac{\sin^2 \Theta}{I_z} \quad (\text{Gleichung 2.14})$$

Diese Verstärkungseffekte von MIT führen zu einer Empfindlichkeitssteigerung, die auch die Untersuchung von Submonoschichten mit IR-Spektroskopie erlauben [95CHA].

Germanium-Silizium-ATR (Ge-Si-ATR)

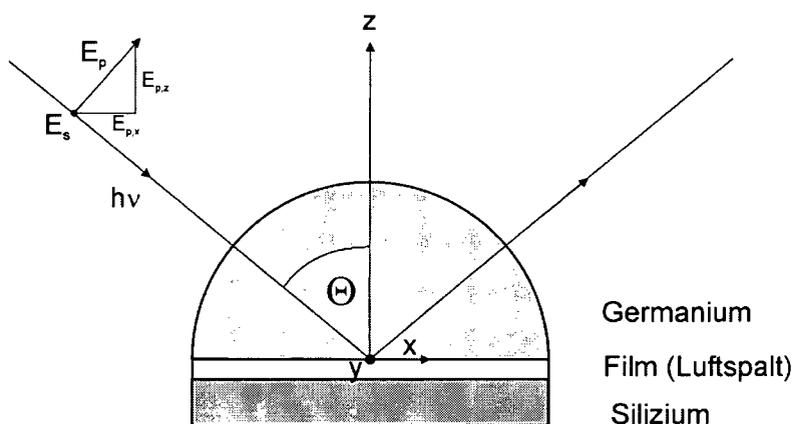
Eine weitere Möglichkeit der Empfindlichkeitssteigerung von ATR hin zum Monolayer- und Submonolayerbereich ist Ge-Si-ATR. Eine mögliche Messanordnung dafür ist in Abb.2.8 illustriert. Als Einfallsmittel dient im gezeigten Beispiel eine kommerziell erhältliche Ge-Halbkugel. Im Unterschied zu einer konventionellen ATR-Messung wird gegen das Einfallsmittel ein Si-Wafer gepresst. Wählt man nun den Einfallswinkel größer als den kritischen Winkel der Totalreflexion für das System Ge-Si ($59-62^\circ$), so kommt es am Ge-Si-Interface zur Totalreflexion der einfallenden IR-Strahlung, und analytische Information über dünne Filme auf dem Si-Wafer wird aus der evaneszierenden Welle extrahiert.

Als entscheidender Vorteil gegenüber einer herkömmlichen ATR-Messung (mit Totalreflexion am Interface Ge-Film-Luft oder Si-Film-Luft) ist die Verstärkung des senkrechten Anteils des elektrischen Feldes E_z (relativ zur Feldstärke des einfallenden elektrischen Feldes $E_{0,z}$) im Spalt zwischen Ge-Si aufgrund dessen Diskontinuität bei der Transmission vom Einfallsmittel (dielektrische Konstante ϵ_1) zum Film (dielektrische Konstante ϵ_2) zu sehen. Rochat et al. [02ROC] berechneten

basierend auf den Maxwellgleichungen Verstärkungen von $E_z/E_{0,z}$ von 30 (Ge-Luftspalt-Si, Luftspaltdicke=30nm, Einfallswinkel=59°, Wellenlänge=3000cm⁻¹). Da die Absorptionsintensität einer IR-Bande proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, sind so enorme Verstärkungen für die senkrechte Komponente eines Übergangsdipolmomentes auf einer Si-Oberfläche zu erwarten („Pseudo-Metalloberfläche“). Als kritische Punkte für die Verstärkung werden in [02ROC] der Einfallswinkel Θ , die Luftspaltdicke d und die dielektrischen Konstanten des Einfallmediums und des Substrates genannt. Gute Verstärkungen können nur erzielt werden, wenn der zu charakterisierende Film zwischen zwei hochbrechenden Medien mit geringem Luftspalt d eingebettet und p-polarisierte Strahlung nahe dem Grenzwinkel der Totalreflexion verwendet wird.

Zu einem ähnlichen Ergebnis unter Verwendung eines anderen mathematischen Formalismus gelangten Milosevic et al. [03MIL].

Abbildung 2.8 Schema einer Germanium-ATR Messanordnung



Selbst wenn die grundlegenden Prinzipien dieser Verstärkung seit langem bekannt sind, vereinzelt Anwendung in der IR-Spektroskopie fanden [88OLS][89OLS] und neuere Arbeiten auch physikalische Einsicht in den Verstärkungsmechanismus gewähren [03MIL] [02ROC], wird diese Methode trotz ihrer herausragenden Eigenschaften (hohe Empfindlichkeit, einfache „Pseudo-Metall“-Auswahlregeln) nicht routinemäßig angewandt. Für Silizium als Substrat wurden überwiegend Oxidbanden untersucht [02ROC][OLS88][OLS89]. Auf dem Gebiet der SAMs existieren kaum Arbeiten, die die Struktur und Konformation dieser Schichten mit verstärkten ATR-Methoden beleuchten und so die Anwendbarkeit auch auf diesem Gebiet eindeutig darlegen. Milosevic et al. [MIL03] präsentierten ein einzelnes Spektrum eines Silanfilmes auf Si, gemessen mit Ge-Si-ATR, wobei keine genaue Bandenzuordnung und Intensitätsbetrachtungen angeführt werden. Besonders für die bekannten, hochgeordneten Monoschichten langkettiger Silane auf Silizium wäre eine Lösung der bisher bekannten IR-spektroskopischen Probleme wie komplexe Auswahlregeln und geringe Empfindlichkeit zu erwarten, sofern eine einfache Messanordnung, möglichst basierend auf einem kommerziell erhältlichem System, entwickelt werden kann.

Metall-Overlayer-ATR

Metall-Overlayer-ATR stellt eine weitere Alternative zur Empfindlichkeitssteigerung von IR-spektroskopischen Dünnschichtuntersuchungen auf dielektrischen Substraten dar. Dabei wird auf ein beschichtetes Halbleitersubstrat ein Metallfilm aufgedampft (Gold, Silber), womit die in Abb. 2.8 schematisch dargestellte Messanordnung auch für diese Methode Verwendung finden kann (anstelle des Siliziumsubstrates tritt nun ein Goldfilm). Im Unterschied zu Ge-Si-ATR existiert hier keine evaneszierende Welle ($n_1 < n_2$, damit keine Totalreflexion), es handelt sich vielmehr um eine externe Reflexion am Gold mit Ge als Einfallsmedium. Die Feldverhältnisse ähneln jenen einer RAIRS-Messung mit Gold als Substrat (kleines E_x, E_y , hohes E_z), wobei die E_z -Komponente relativ zu RAIRS um ein bis zwei Größenordnungen verstärkt ist [88ISH2].

Die klassische Metall-Overlayer-Technik stellt, bedingt durch die langwierige Probenpräparation, eine relativ aufwendige Messtechnik dar [80HAR][82HAT][84SIG]. Ein einfacherer Weg, der von Mulcahy et al [04MUL] realisiert wurde, wäre das Anpressen eines Goldwafers gegen einen Germanium-Kristall, womit der aufwendige Bedampfungsschritt entfällt. Die so gewonnenen Spektren von Octadecanthiol-Filmen auf Gold zeigten in [04MUL] ein wenig befriedigendes Ergebnis.

Während für Monoschichten auf Gold derartige Spektren prinzipiell als verstärkte RAIRS-Spektren zu sehen sind, ergibt sich für ein beschichtetes Einfallsmedium (Monoschicht auf Germanium oder Silizium) bei Anpressen eines Goldsubstrates auch eine Änderung der Auswahlregeln hin zu den bekannten Metalloberflächenauswahlregeln. Damit könnten, basierend auf einer modifizierten Metall-Overlayer-ATR-Methode, Monoschichten sowohl auf Gold als auch auf dielektrischen Substraten charakterisiert werden. Eine tiefer gehende Studie über die Anwendbarkeit dieser Methode für SAMs fehlt bisher und könnte eine wichtige Ergänzung zu Ge-Si-ATR darstellen.

Eine weitere Möglichkeit, das elektrische Oberflächenfeld und damit die Intensität der Adsorptionsbanden bei der Untersuchung von SAMs auf dielektrischen Substraten zu erhöhen, ist die Einführung einer leitenden, metallischen Schicht nahe unterhalb der Grenzfläche Substratoberfläche-Film [92BER][91EHR]. Diese „eingegrabene“ Metallschicht reflektiert transmittiertes Licht zurück, verringert so Lichtverluste und erhöht die lokale Feldstärke. Nachteilig ist auch bei dieser Methode die aufwendige Probenpräparation zu nennen, die sie für Routineuntersuchungen von Monoschichten im großen Maßstab ungeeignet erscheinen lässt.

2.2 Computerunterstützte Spektrensimulation

Die Basis für die Wechselwirkung von IR-Strahlung mit Materie ist eine durch eine Schwingung induzierte Änderung des molekularen Dipolmomentes μ , das in einem Übergangsdipolmoment T resultiert. Wenn T_1 der Einheitsvektor von T ist, so kann der Intensitätsverlust dI in einem Transmissionsspektrum beim Bandenmaximum (T

und E oszillieren bei der gleichen Frequenz unter einem gegebenen Winkel δ) durch (Gl.2.15) formuliert werden:

$$dI \propto (E \cdot k' \cdot T_1)^2 = k'^2 \cdot |E|^2 \cdot \cos^2 \delta \quad (\text{Gleichung 2.15})$$

Der Absorptionsindex k' stellt einen intrinsischen Wirkungsquerschnitt dar und beinhaltet sämtliche die Schwingung betreffenden Beiträge von molekularen- oder Gittereigenschaften. Unter isotropen experimentellen Bedingungen wird δ über alle möglichen Winkel gemittelt und k' reduziert sich zu einem isotropen Absorptionsindex $k=k'/3$, der für eine bestimmte Substanz aus Transmissionsmessungen bestimmt werden kann [02KAT].

Durch anschließende Kramers-Kronig-Transformation (KKT) und einen Iterations- und Fitprozess kann ein Paar von n - und k -Werten für eine gewählte Referenzsubstanz gewonnen werden, die als Datensatz für die Spektrensimulation von isotropen Dünnsfilmspektren verwendet werden können.

Für geordnete, anisotrope Filme müssen richtungsabhängige Werte für n und k eingeführt werden. Dafür müssen für das aus den Transmissionsmessungen gewonnene k -Spektrum über Spektren-Dekonvolution die Beiträge einzelner Schwingungsmodi bestimmt und diese den spezifischen Molekülschwingungen zugeordnet werden. Jeder Bande kann ein oszillierendes Übergangsdipolmoment T , dessen Orientierung innerhalb eines gewählten molekularen Koordinatensystems genau definiert ist, zugeordnet werden. Für ein adsorbiertes Molekül müssen die molekularen Koordinaten eines Übergangsdipolmomentes durch eine Koordinatentransformation in Oberflächenkoordinaten umgerechnet werden ($k_x', k_y', k_z' \rightarrow k_x, k_y, k_z$). Durch KKT können nun die korrespondierenden Brechungsindizes n_x, n_y, n_z berechnet werden. Die gesamten, anisotropen optischen Konstanten des Referenzmoleküls für die angenommene Oberflächenorientierung werden durch Summierung über alle Molekülschwingungen erhalten.

2.2.1 Berechnung von Reflexionsspektren und Bestimmung der Oberflächenorientierung adsorbierter Moleküle

Die Spektrensimulation basiert auf einer bekannten semiempirischen Matrix-Methode, die die Berechnung von Reflexionsspektren als Funktion der optischen Parameter von Substrat und Adsorbat, der Filmdicke, des Einfallswinkels und der molekulare Orientierung der Adsorbatmoleküle an der Oberfläche erlaubt [95HOF2] [92PAR].

Als Modell wird eine Abfolge von parallel orientierten Schichten mit flachen, parallelen Grenzschichten angenommen. Vorausgesetzt wird, dass für jede Phase der komplexe Brechungsindex im betrachteten Frequenzbereich und die Schichtdicke bekannt sind. Für Schicht 1 (Einfallsmittum) und die abschließende Schicht wird eine quasi unendliche Ausdehnung angenommen. Für lineare Polarisation (s oder p) kann ein (2x2)-Matrix-Formalismus angenommen werden, der die Beziehung der Amplituden des elektrischen Feldes zweier benachbarter Phasen X und $X+1$ beschreibt:

$$\begin{pmatrix} E_{f,X} \\ E_{b,X} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11,X} & m_{12,X} \\ m_{21,X} & m_{22,X} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{f,X+1} \\ E_{b,X+1} \end{pmatrix} \quad (\text{Gleichung 2.16})$$

Die Amplitude des elektrischen Feldes in Phase X (an der Grenze zu X+1) und in X+1 (an der Grenze zu X+2) sind mathematisch durch eine (2x2)-Transfer-Matrix m_X verbunden, deren Elemente $m_{i,j,X}$ Funktionen der optischen Konstanten von Phase X und X+1, der Schichtdicke, der Polarisation und des Einfallswinkels sind. Analoge Matrices existieren für die Feldamplituden zwischen Schicht X+1 und X+2, X+2 und X+3 usw.. Die Amplituden zwischen Schicht 1 und N sind durch folgendes Produkt verbunden:

$$m = m_1 \cdot m_2 \cdot \dots \cdot m_{N-2} \cdot m_{N-1} \quad (\text{Gleichung 2.17})$$

Unter der Annahme, dass kein Licht von der Rückseite des Schichtsystems einfällt ($E_{b,N}=0$) und dass die Amplitude des einfallenden elektrischen Feldes 1 beträgt ($E_{f,N}=1$) vereinfacht sich die Transfer-Matrix zu:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ E_{b,1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{f,N} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Gleichung 2.18})$$

Der Fresnell Reflexionskoeffizient und die Reflektivität des filmbedeckten Substrates bei einer bestimmten Wellenzahl ergibt sich damit zu:

$$\begin{pmatrix} E_{f,X} \\ E_{b,X} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11,X} & m_{12,X} \\ m_{21,X} & m_{22,X} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{f,X+1} \\ E_{b,X+1} \end{pmatrix} \quad (\text{Gleichung 2.19})$$

Die äquivalente Berechnung muss für ein passendes Referenzsystem durchgeführt werden, wobei der Probenfilm einfach weggelassen wird. Durch Variation der Wellenzahl kann die Absorbanz der Probe $A_R = -\log(R_F/R_0)$ im gewünschten Frequenzbereich für eine angenommene Oberflächenorientierung der Adsorbatmoleküle berechnet und so das Spektrum erhalten werden. Durch Variation der Orientierungsparameter kann das berechnete Spektrum an das experimentell gemessene angepasst werden.

2.3 Ellipsometrie

Ellipsometrie stellt eine etablierte und einfache Methode zur Bestimmung optischer Materialparameter sowie der Dicke dünner Schichten dar.

Wichtige Vorteile sind einfache Handhabung, geringer Zeitaufwand, zerstörungsfreie Analyse und die hohe Empfindlichkeit der Methode. Unter optimierten Bedingungen können bei einem gemessenen Probenbereich von ca. 1mm^2 Genauigkeiten bei der Filmdickenbestimmung von sehr dünnen Filmen von 0.1nm erreicht werden.

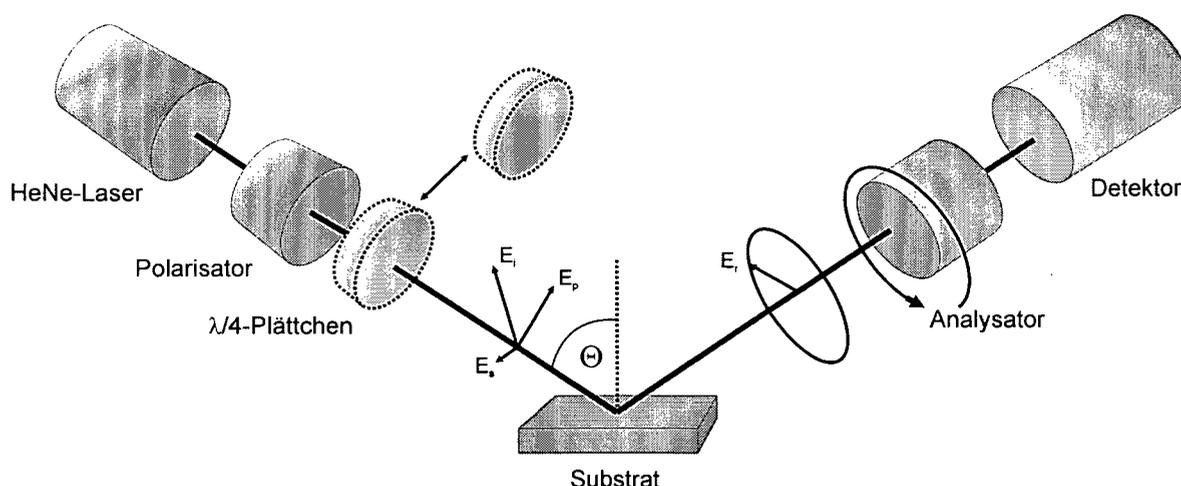
Abb.2.9 zeigt die schematische Anordnung des in dieser Arbeit verwendeten Ellipsometers. Eine monochromatische Lichtquelle wird durch einen Polarisator auf 45° bezüglich der Lichteinfallsebene polarisiert. Ein $\lambda/4$ -Plättchen, das in den

Strahlengang geschwenkt werden kann, erzeugt aus dem linear polarisierten Licht zirkular polarisiertes Licht. Das Licht trifft unter einem bestimmten Einfallswinkel Θ auf die Probe und wird reflektiert. Das durch die Änderung der Phasenbeziehung und des Amplitudenverhältnisses zwischen parallel und senkrecht polarisierter Komponente entstehende elliptisch polarisierte Licht trifft nun auf den Analysator, der es wieder in linear polarisiertes Licht umwandelt, das von einem Detektor als Funktion des Analysatorwinkels aufgezeichnet wird. Eine Messung besteht aus 2 Zyklen, einer mit und einer ohne $\lambda/4$ -Plättchen. Am Detektor werden 2 sinusartige Funktionen erhalten, die durch Fouriertransformation in die MCS-Parameter (Mittelwert, Cosinuswert, Sinuswert,) umgewandelt werden, aus denen die Ellipsometerwinkel Ψ und Δ ($\tan \Psi = \text{Amplitudenverhältnis}$, Δ Phasenverschiebung, jeweils zwischen s- und p-polarisierter Komponente der Strahlung) erhalten werden. Die beiden Größen Ψ und Δ sind über die Ellipsometergleichung durch die Fresnellschen Reflexionskoeffizienten miteinander verknüpft:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (\text{Gleichung 2.20})$$

Das Verhältnis der Fresnellschen Reflexionskoeffizienten R_p/R_s für das gesamte Schichtsystem ist eine Funktion der optischen Konstanten sowie der Dicken der einzelnen Schichten und des Einfallswinkels sowie der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Basierend auf dieser Gleichung können so die optischen Konstanten sowie Schichtdicken von Filmen aus ellipsometrischen Daten berechnet werden, z.B. über den McCrackin Algorithmus [77AZZ].

Abbildung 2.9 Schematischer Aufbau eines Ellipsometers mit rotierendem Analysator



3 Experimentelle Methoden

3.1 Chemikalien und Substrate

Die verwendeten Chemikalien, Adsorbate und Substrate finden sich in folgenden Tabellen.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
N,N,-Dimethylformamid	99,9+%	Aldrich
Aceton	99,9+% HPLC grade	Sigma-Aldrich
Toluol	99,8% HPLC grade	Aldrich
Ethanol	99,9+% HPLC grade	Austria Hefe AG
CH ₂ Cl ₂	99,9% HPLC grade	Aldrich
CCl ₄	min. 99,5%, p.a.	LOBA Feinchemie
Natriumazid	99,99+%	Aldrich
Lithiumaluminiumhydrid	1 M Lösung in THF	Aldrich
Bis-(ethoxycarbonyl) acetylen	95%	Aldrich
(Methoxycarbonyl) acetylen	99%	Aldrich
n-Hexylacetylen	97%	Aldrich
Octadecylamin (OdA)	97%	Aldrich
Stickstoff	Alphagaz™ N ₂ I (Lebensmittelqualität)	Air Liquide

Tabelle 3.1 Verwendete Chemikalien

Adsorbate (Precursormoleküle)	Reinheit	Hersteller
n-Decyltrichlorsilan (DTS)	97%	Aldrich
n-Dodecyltrichlorsilan (DoTS)	95%	Aldrich
n-Octadecyltrichlorsilan (OTS)	90+%	Aldrich
11-Bromoundecyltrichlorsilan (BrUTS)	k.A.	ABCR
Trichlorsilylheptadecansäure- methylester (TSHME)	ca. 90%	Synthese
Octadecylmercaptan (ODS)	97%	Aldrich
(3-Acryloxypropyl)-trichlorsilan (AcTcs)	k.A.	ABCR
(3-Acryloxypropyl)- trimethoxysilan (AcTms)	k.A.	ABCR

Tabelle 3.2 Verwendete Adsorbate

Substrate	Spezifikation	Hersteller
Si(100) Einfach poliert	Prime Grade P(100), Bor-dotiert Dicke: 525+/-25 μm Spezifischer Widerstand: 7-21 Ωcm	GRITEK Polished Wafers
Si(100) Doppelt poliert	P(100), Bor-dotiert Dicke: 510-540 μm Spezifischer Widerstand: 4-20 Ωcm	MEMC ELECTRONIC MATERIALS SDN
Gold(111)	111-Vorzugsorientierung 25x15mm 200nm auf Glas mit Chromhaftschiicht (Sputterabscheidung)	Pharmacia (Uppsala, Schweden)
Pulverförmiges SiO_2 (Silica)	99,8%, 385 m^2/g (BET)	Aldrich

Tabelle 3.3 Verwendete Substrate

3.2 Oberflächenmodifikation von Silicapulver

In einem Kolben wurden 1g Silica in 30ml Toluol suspendiert und anschließend die gewünschte Menge an Adsorbat zugefügt, wobei die Adsorbatkonzentration im Lösungsmittel, abhängig von der angestrebten Oberflächenbeladung, variierte (Abschnitt 4.2.1). Für (3-Acryloxypropyl)-trimethoxysilan (**AcTms**) wurde 24 Stunden gerührt, während für Trichlorsilylprecursormoleküle (**BrUTS**, **AcTcs**) 45 Minuten Adsorptionszeit genügte. Nach 15-minütigem Zentrifugieren wurde die überstehende Lösung entfernt und das gewonnene Silica zur Entfernung von überschüssigem Adsorbat je 3 mal mit Toluol, Ethanol und Dichlormethan gewaschen.

Das oberflächenmodifizierte Silica konnte nach Trocknung im Vakuum direkt zur IR-spektroskopischen Charakterisierung herangezogen werden. Bei dreimaligem Waschen des Silicas mit CH_2Cl_2 genügte auch eine Trocknung bei leicht erhöhter Temperatur (ca. 40°C), um ein sauberes, rückstandsfreies Pulver zu gewinnen. Fallweise wurden auch geringere Mengen an Silica für die Adsorption verwendet, wobei die verwendeten Lösungsmittel- und Adsorbatmengen angepasst wurden und die Immobilisierung im Schlenkrohr durchgeführt wurde.

3.3 Oberflächenmodifikation von Siliziumwafern

Siliziumsubstrate wurden in der benötigten Größe zugeschnitten und anschließend 5 Minuten im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt. Nach vorsichtigem Abwischen des Wafers mit einem ethanolgetränktem Tuch und Abspülen mit Ethanol folgte eine weitere 5-minütige Ultraschallbehandlung in Ethanol. Nach Trockenblasen des Substrates im Stickstoffstrom erfolgte eine oxidative Behandlung in einer kommerziell erhältlichen UV-Reinigungskammer (Boekel Industries, Modell UV-Clean), um physisorbierte Kohlenwasserstoffverunreinigungen zu entfernen. Die Adsorption erfolgte bei Precursorkonzentrationen von 1mmol/l , der Wassergehalt des dabei verwendeten Toluols betrug zwischen 16 und 18mmol/l , wie routinemäßig mit Karl-Fischer-Titration (Metrohm Karl Fischer Automat E547) überprüft wurde. Dieser Wassergehalt wurde durch Hinzufügen einer berechneten Menge an bidestilliertem Wasser zu unbehandeltem Toluol (Wassergehalt $5-6\text{mmol/l}$) und anschließendem 24-stündigem Rühren erreicht. Nach Zufügen des Precursormoleküls zum Toluol folgte eine 10-minütige Reifungszeit der Lösung, gefolgt von 15 Minuten Adsorption. Die Abscheidetemperatur betrug 15°C und wurde über eine im Haus hergestellte Temperaturkontrolleinheit [04GLA] über den gesamten Adsorptionszeitraum konstant gehalten.

Nach der Adsorption wurden die Substrate mit Toluol ab gespült, 5 Minuten in Toluol ultraschallbehandelt und mit einem toluolgetränktem Tuch vorsichtig abgewischt. Nach einer weiteren Ultraschallbehandlung in Toluol, Abspülen mit Toluol, Aceton und Ethanol einer abschließenden 5-minütigen Ultraschallreinigung in Ethanol wurden die Substrate im Stickstoffstrom trocken geblasen.

Studien über den Filmwachstumsmechanismus und die Filmwachstumskinetik von Trichlorsilylheptadecansäuremethylester (**TSHME**) auf Si wurden in der Arbeits-

gruppe von Prof. Gernot Friedbacher (Institut für Chemische Technologien und Analytik, AG Mikro&Nano-Analyse, TU Wien) durch DI Christian Sohar durchgeführt. Die Vorgangsweise bei der Adsorption dieses Moleküls entspricht prinzipiell der vorher geschilderten, wobei die Wafer für kinetische Untersuchungen unterschiedlich lange in der Adsorbatlösung belassen wurden. Um verschiedene Einflüsse auf den Filmwachstumsmechanismus zu studieren, wurden derartige Kinetikserien sowohl bei variablen Temperaturen als auch bei unterschiedlichen Wassergehalten der Adsorbatlösung durchgeführt.

Die durchgeführten Ge-Si-ATR-Messungen derartiger Wafer sollten die Anwendbarkeit dieser IR-spektroskopischen Messmethode für die Untersuchung von Self-Assembly-Prozessen auf Si-Substraten untermauern und die über Rasterkraftmikroskopie gewonnen Erkenntnisse absichern und unterstützen.

Für bestimmte Untersuchungen (Abschnitt 4.3) wurden Estermonoschichten mit LiAlH_4 zu alkoholerminierten Monoschichten reduziert, wobei die Vorgangsweise der in [00BAS] geschilderten ähnelt: Der Wafer wurde in der Glovebox für 10 Minuten in 1ml einer 1M LiAlH_4 -Lösung in THF eingelegt, anschließend kurz mit Ethanol abgespült und nach dem Ausschleusen 5 Minuten in einer 0,1M HCl-Lösung ultraschallgereinigt, um physisorbierte Aluminiumsalze zu lösen. Nach Abspülen mit Wasser und Ethanol, Abwischen mit einem ethanolgetränkten Tuch und einer abschließenden 5-minütigen Ultraschallreinigung in Ethanol wurde der Wafer im Stickstoffstrom trocken geblasen.

Um die Oberflächensilanolgruppensdichte von Si-Wafern zu verringern, wurden diese zuerst analog zu Adsorptionsversuchen vorbehandelt, um anschließend durch Ausheizen bei 250-300°C für 6-8 Stunden auf einer Heizplatte mit den Substratoberflächen nach unten praktisch hydrophobe Oberflächen zu erhalten.

3.4 Oberflächenmodifikation von Goldsubstraten

Die Vor- und Nachreinigung der Goldsubstrate entspricht prinzipiell der beim Silizium geschilderten, wobei aufgrund der Weichheit des Goldes auf Abwischen verzichtet wurde, um Kratzer zu vermeiden.

Die Adsorptionen erfolgten aus 1 mmol/l Lösungen von Octadecylmercaptan in n-Hexan für 18-24 Stunden.

3.5 Oberflächenreaktionen von beschichtetem Silica

3.5.1 Michaelreaktionen von AcTms- und AcTcs-modifiziertem Silica

Dafür wurden typischerweise 50mg oberflächenmodifiziertes Silica in 5ml Toluol suspendiert, 5mg Octadecylamin (**OdA**) zugefügt und dieses Gemisch 24h gerührt. Nach Zentrifugation und je dreimaligem Waschen mit Toluol, Ethanol und CH_2Cl_2 und anschließender 24-stündiger Trocknung bei 40°C wurde das Pulver IR-spektroskopisch untersucht.

3.5.2 Nukleophile Substitution von BrUTS-modifiziertem Silica

Der Austausch des endständigen Broms gegen die Azidgruppe wurde basierend auf früheren Studien [96FRY] durch Rühren von 500mg Br-terminiertem Silica in 20ml einer gesättigten Lösung von Natriumazid in DMF für 48 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Suspension wurde zentrifugiert und jeweils 3 mal mit 20ml destilliertem Wasser, Aceton und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.5.3 1,3-dipolare Cycloadditionen mit azidterminiertem Silica

25mg oberflächenmodifiziertes Silica wurden 200µl einer 0,5 M ethanolischen Lösung des gewünschten Alkins beigemischt und anschließend bei der gewünschten Temperatur (20°C bzw. 70°C) 24h gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert, je 3 mal mit Ethanol und CH₂Cl₂ gewaschen und 24h bei 40°C getrocknet.

3.6 Oberflächenreaktionen von beschichteten Si-Wafern

3.6.1 Michaelreaktionen von AcTcs-modifizierten Si-Wafern

Der AcTcs-modifizierte Wafer wurde 24h in einer OdA-gesättigten Toluollösung belassen, mit Toluol abgespült und 5 Minuten in Toluol ultraschallgereinigt. Neuerliches Abspülen mit Toluol, Aceton und Ethanol, eine Endreinigung durch eine 5-minütige Ultraschallbehandlung in Ethanol und Trockenblasen im N₂-Strom ergab saubere Wafer ohne physisorbierte OdA-Rückstände.

3.6.2 Nukleophile Substitution von BrUTS-modifizierten Si-Wafern

Ähnlich wie für gepulvertes SiO₂ wurden die bromterminierten Wafer für 48h in einer mit Natriumazid gesättigten DMF-Lösung belassen und anschließend gründlich mit destilliertem Wasser abgespült und ultraschallgereinigt. Nach Abspülen mit Ethanol, Aceton und Toluol, Abwischen mit einem toluolgetränktem Tuch und neuerlichem Abspülen mit Toluol, Aceton und Ethanol folgte ein abschließender Reinigungsschritt durch 5-minütige Ultraschallbehandlung in Ethanol und Trockenblasen im N₂-Strom.

3.6.3 1,3-dipolare Cycloadditionen mit azidterminierten Si-Wafern

Reaktionszeit und Bedingungen wurden in Analogie zu den gepulverten Substraten gewählt. Nach Abspülen mit Ethanol, Aceton und Toluol und Abwischen mit einem toluolgetränktem Tuch folgte neuerliches Abspülen mit Toluol, Aceton und Ethanol. Nach 5-minütiger Ultraschallbehandlung in Ethanol wurden die Wafer im N₂-Strom getrocknet.

3.7 Infrarotspektroskopie

3.7.1 Transmissionsmessungen mit KBr-Presslingen

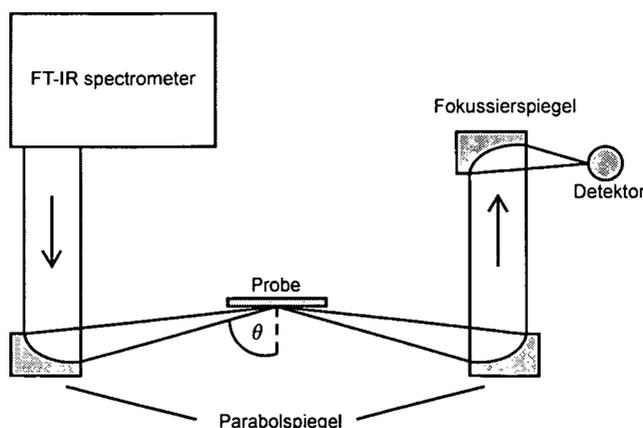
Die für die IR-spektroskopischen Untersuchungen von Silica verwendeten KBr-Presslinge wurden aus einer Mischung von 10mg Probe mit 400mg trockenem KBr hergestellt. 200mg dieser vorher in einer Vibrationskugelmühle homogenisierten Mischung wurden in eine Pressapparatur überführt und 10 Minuten bei einer Last von 10 Tonnen verpresst. 128 Scans bei einer Auflösung von 4cm^{-1} wurden für jede Messung gemittelt und gegen das Spektrum eines reinen KBr-Presslings referenziert.

3.7.2 Externe Reflexionsmessungen (RAIRS) mit Si-Wafern

Externe Reflexionsspektren wurden mit einem speziell für diesen Zweck angefertigten, trockenluftgespültem optischen System [95HOF4], verbunden mit einem FT-IR-Spektrometer, gemessen. P-polarisiertes Licht (Gitter-Polarisator, Harrick Scientific) mit einem Einfallswinkel von 80° wurde auf die Probe gelenkt, reflektiert und von einem hochempfindlichen MCT-Detektor (1mm^2 aktive Fläche, spezifische Nachweisgrenze $D^* \approx 6 \cdot 10^{10} \text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$) detektiert.

1024 Scans bei einer Auflösung von 4cm^{-1} wurden für jedes Spektrum gemittelt und gegen ein unbeschichtetes Substrat referenziert. Die unbearbeiteten Interferogramme wurden apodisiert (Dreiecksapodisierung). Die sich so ergebenden Spektren mit einem Datenpunkt pro Wellenzahl wurden, falls nötig, einer linearen Basislinienkorrektur unterzogen um Basislinienschwankungen und Basislinienoffsets aufgrund von Spektrometerinstabilitäten oder unreproduzierbarem Probenaufbau zu entfernen. Abb.3.1 zeigt schematisch den Strahlengang der Messanordnung.

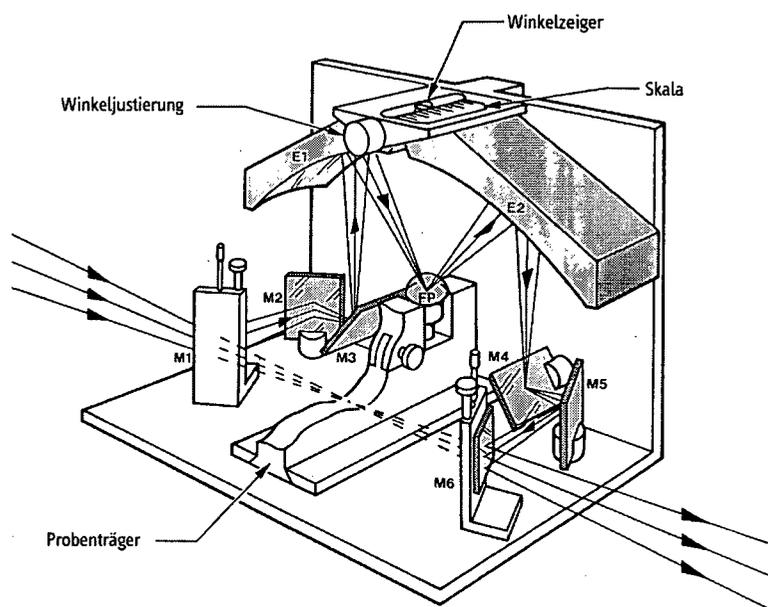
Abbildung 3.1 Schematischer Strahlengang einer externen Reflexionsmessung



3.7.3 Germanium-Silizium-ATR (Ge-Si-ATR)

Germanium-Silizium-ATR-Spektren wurden mit p-polarisiertem Licht mit einem Einfallswinkel von 65° unter Verwendung einer kommerziell erhältlichen Messzelle (Seagull, Harrick Scientific, Abb.3.2) und einer Germaniumhalbkugel ($r=12,5\text{mm}$) als Reflexionselement in der internen Probenkammer des Spektrometers gemessen. Die Probe wurde auf einem durch eine Schraube vertikal verschiebbaren, mit einem Gummiplättchen bedeckten Aluminiumblock platziert und gegen die untere, ebene Oberfläche der Germaniumhalbkugel gepresst.

Abbildung 3.2 Die für Germanium-ATR-Messungen verwendete Seagull-Messzelle



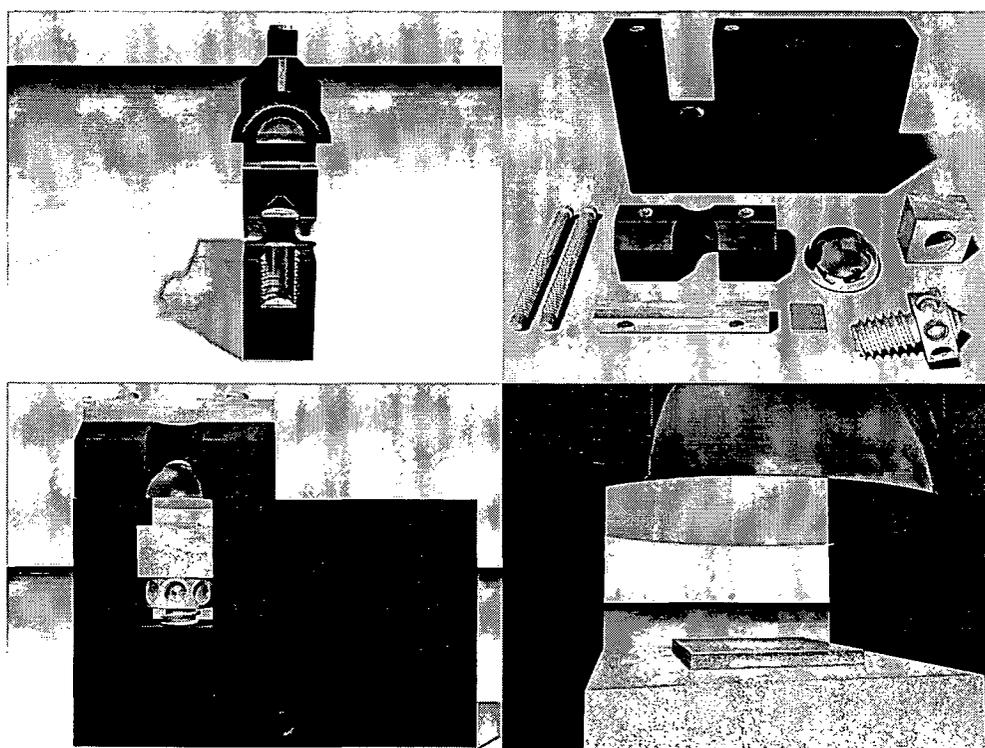
Seagull Variable Angle Reflection Accessory

Vor jeder Messung wurde der Germaniumkristall vorsichtig mit einem toluolgetränktem Tuch abgewischt, 5 Minuten in Toluol ultraschallgereinigt und danach mit Toluol, Aceton und Ethanol abgespült. Nach einer weiteren Ultraschallreinigung in Ethanol und Abblasen im N_2 -Strom folgte eine 20-minütige oxidative Behandlung in der UV-Reinigungskammer, um anschließend sofort ein Hintergrundspektrum des sauberen Ge-Kristalls zu messen. Das Probenspektrum ergab sich durch anschließendes Anpressen des Wafers gegen den Kristall, wobei 256 Scans bei einer Auflösung von 4cm^{-1} gemittelt und gegen das Spektrum des reinen Kristalls referenziert wurden. Da der Anpressdruck nicht direkt bestimmt werden konnte, diente die Intensität der Si-O-Si-Bande bei 1230cm^{-1} als indirektes Maß für die Stärke des Anpressdruckes bei der Messung. Die Proben wiesen bei entsprechender Vorbehandlung stets eine vergleichbare Oxidschichtdicke auf, womit auch Spektren verschiedener Proben bezüglich Bandenintensität und Bandenlage

bei entsprechendem Anpressdruck mit genügender Genauigkeit verglichen werden konnten.

Für Proben, wo wichtige Banden im Bereich von $1800\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ zu erwarten waren, wurden als Referenzen auch Spektren von frisch gereinigten und oxidierten Wafern verwendet. Dies erhöht die Qualität der gemessenen Probespektren in diesem Wellenzahlbereich, führt allerdings verstärkt zu negativen Banden im Bereich um $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ und $1700\text{-}1600\text{cm}^{-1}$, da die oxidierte Referenz mehr physisorbiertes Wasser enthält und eine größere Oberflächensilanolgruppendichte aufweist. Zusätzlich entfällt die Si-O-Si-Bande als Maß für den Anpressdruck, da auch die Referenz mit einer vergleichbaren Oxidschicht wie die Probe bedeckt ist und so bei gleichem Anpressdruck eine Bandenkompensation zu erwarten wäre (in der Praxis ergaben sich schwache, positive oder negative Banden aufgrund von leicht unterschiedlicher Oxiddicke und geringfügig variierendem Anpressdruck oder Luftspalt zwischen Wafer und Germaniumkristall). Idealerweise wird daher jedes gemessene Spektrum sowohl gegen einen sauberen, frisch oxidierten und unbeschichteten Siliziumwafer, als auch gegen den reinen Germaniumkristall referenziert. Abb.3.3 zeigt den umgebauten Probeträger, der für Ge-Si-ATR-Messungen herangezogen wurde, in verschiedenen Ansichten.

Abbildung 3.3 Verschiedene Ansichten des Probeträgers für Ge-Si-ATR-Messungen



3.7.4 Interne Transmission (IT)

Die Versuchsanordnung einer IT-Messung entspricht prinzipiell jener der Ge-Si-ATR-Messungen. Anstelle des Ge-Kristalls tritt nun die entsprechende Si-Halbkugel mit

gleichen Abmessungen, und statt der gebräuchlichen einfach polierten Wafer müssen doppelt polierte verwendet werden. Um eine direkte Auflage des Wafers auf dem Aluminiumblock zu vermeiden, wurde ein Gummistück verwendet, das allerdings den Nachteil birgt, dass neben dem Interface Si-Wafer – Si-Halbkugel zusätzlich durch Totalreflexion an der Grenzschicht Si-Wafer – Gummi auch ein ATR-Spektrum des Gummipräparats gemessen wird (dieses ist bei dem gewählten Winkel von 65° allerdings relativ schwach). Um diese Problematik zu umgehen, wurde fallweise zusätzlich ein Goldwafer eingeschoben, wodurch es zu einer Reflexion der einfallenden Strahlung an der Grenzschicht Si-Gold kommt, womit neben dem IT-Spektrum zusätzlich ein (verstärktes) externes Reflexionspektrum der Grenzschicht Si-Gold aufgenommen wird.

3.7.5 Externe Reflexionsspektren von Goldsubstraten mit Germanium als Einfallsmittel

Die Versuchsanordnung entspricht der Ge-Si-ATR-Methode, wobei an Stelle des Si-Wafers das Goldsubstrat angepresst wird.

3.7.6 Computerunterstützte Spektrensimulation

Die computerunterstützten Spektrensimulationsrechnungen wurden basierend auf einem von Dr. Jürgen Kattner verfassten Computerprogramm „parts“ (p-polarization absorption reflection transmission s-polarisation) durchgeführt [99KAT].

Das Programm arbeitet auf der Basis von Textdateien, die die optischen Parameter der beteiligten Schichten, den zu berechnenden Schichtaufbau und einen Programmteil enthalten. Der Programmteil, der an die Software übergeben wird, enthält alle notwendigen Schritte und Befehle für die Ausführung der jeweiligen Problemstellung. Er ist in einer eigenen Programmiersprache verfasst, die in ihren Grundzügen anderen gängigen Programmiersprachen ähnelt (Variablen, Schleifen, bedingte Programmausführung, Dateimanagement, mathematische Funktionen), zusätzlich aber über Routinen zur Behandlung und Berechnung von Schichtsystemen verfügt. Dazu gehören die Definition von Parametersätzen, Definition von Schichtsystemen, Berechnung von Absorbanzen und Reflektivitäten, Berechnung von Ellipsometerwinkeln oder Berechnung von optischen Parametern.

3.7.7 Peakdekonvolution

Die Peakdekonvolution der verschiedenen in Abschnitt 4.3 diskutierten IR-Banden wurde mit dem Programm PeakFit, Version 4.12 (Seasolve Software Inc. 1999-2003) durchgeführt. Als Peakform wurden Lorentzbanden verwendet, die Dekonvolution wurde manuell durchgeführt, wobei die notwendigen Parameter (Halbwertsbreite, Peakfrequenz) für eine bestimmte Bande von Spektrum zu Spektrum innerhalb enger Grenzen leicht variiert wurden, um eine optimale Dekonvolution zu erreichen.

3.8 Ellipsometrie

Ellipsometrische Filmdickenmessungen wurden mit einem PLASMOS SD 2300 Ellipsometer mit einem rotierenden Analysator und einem He-Ne-Laser als Lichtquelle ($\lambda=632,8\text{nm}$) bei einem Einfallswinkel von 68° durchgeführt.

Die ellipsometrischen Winkel (relative Phasenverschiebung Δ und Amplitudenverhältnis Ψ) wurden über die Software des Messgeräts, die auf dem Mc.Crackin Algorithmus basiert [63CRA], in Filmdicken umgerechnet. Für das Substrat wurde ein isotropes 3-Phasenmodell (Si/SiO₂/Luft) angenommen, während für die Probe ein 4-Phasenmodell (Si/SiO₂/Film/Luft) verwendet wurde.

Die Messung des reinen Substrates unter Verwendung von Literaturwerten für die optischen Konstanten ($n_{\text{Si}}=3,865$, $k_{\text{Si}}=-0,02$, $n_{\text{Oxid}}=1,465$, $k_{\text{Oxid}}=0$) ergibt die Dicke der nativen Oxidschicht. Die anschließende Messung der beschichteten Probe und Einsetzen der Substratparameter erlaubt unter Verwendung der optischen Filmparameter ($n_{\text{Film}}=1,5$, $k_{\text{Film}}=0$) die Berechnung der Filmdicke.

Auf Gold wurde ein isotropes 3-Phasenmodell (Gold/Film/Luft) mit $n=0,165$ und $k=3,57$ [96BRU] für die optischen Substrat- und $n=1,5$ und $k=0$ für die Filmparameter herangezogen.

Für jede Probe wurden 5 verschiedene Punkte gemessen und die Durchschnittswerte für die Filmdicken ermittelt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung neuer infrarotspektroskopischer Untersuchungsmethoden für chemisorbierte Monoschichten

4.1.1 Verstärkte interne Reflexionsmessungen an der Grenzschicht Ge-Si (Ge-Si-ATR)

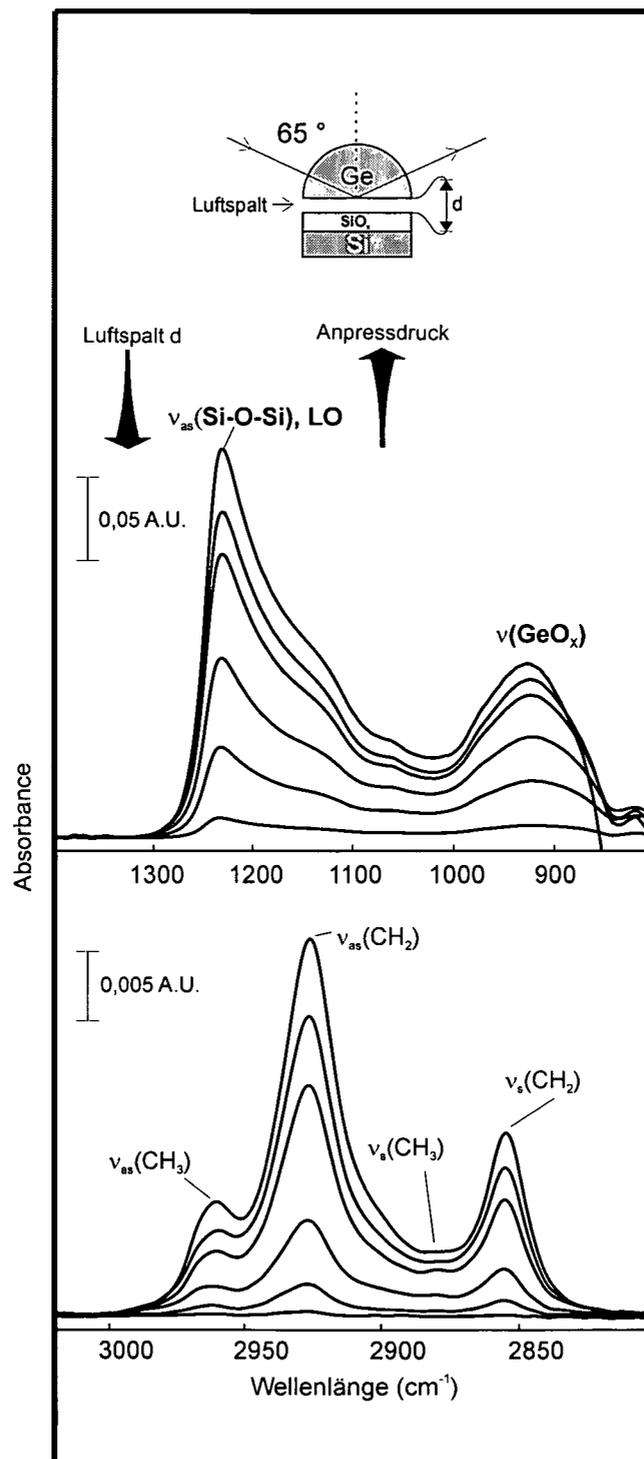
Die Messanordnung und die grundlegenden Prinzipien dieser Methode wurden bereits in Abschnitt 2.1.3 diskutiert. Um die Verwendbarkeit der modifizierten Seagull-Messeinheit für Ge-Si-ATR-Messungen zu verifizieren, wurde nach einem geeigneten Modellsystem gesucht, um die Intensitätsverstärkung von IR-Banden zu testen. Eine Möglichkeit sind die intensiven Schwingungsbanden des nativen Siliziumoxids auf Si-Wafern. Nach der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Vorbehandlung beträgt die Oxiddicke reproduzierbar 1-1,2nm. Die Oberflächeneigenschaften dieses Oxids zeichnen sich durch eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit aus (rms ca. 0,18nm [99HOF]), womit der angestrebte, möglichst direkte Kontakt zwischen Ge-Kristall und Si-Wafer bei geeigneter Anpressvorrichtung möglich scheint.

In Abb.4.1 finden sich die ersten Ge-Si-ATR-Spektren eines unbeschichteten, oxidativ vorbehandelten Si-Wafers. Mit steigendem Anpressdruck zeigt sich eine stärker werdende Bande mit einem Intensitätsmaximum bei 1232cm^{-1} . Si-O-Si-Banden zeigen im IR ein komplexes Absorptionsverhalten [96WEL], wobei deren Lage und Intensität von der verwendeten Messmethode und den Eigenschaften der Oxidschicht [89OLS][89LAN][90BEN][95MAR] abhängt. Generell existieren für die antisymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung in einem Si-O-Netzwerk eine transversale (TO) und eine longitudinale (LO) Gitterschwingung. Für einen dünnen Film ($d \ll \lambda$) können beide Modi optisch angeregt werden, wobei die LO (TO)-Gitterschwingung senkrecht (parallel) zur Filmebene polarisiert ist.

Diese beiden Banden spalten nach Kirk [88KIR] zusätzlich in einen AS1-Mode (benachbarte O-Atome bewegen sich in Phase) und einen AS2-Mode (benachbarte O-Atome bewegen sich 180° phasenverschoben) auf. Rochat et al. berechnet ein Ge-Si-ATR-Spektrum für ein 0,8nm dickes Oxid auf Si [02ROC]. Demnach könnte die dominierende, intensitätsstarke Bande in Abb.4.1 bei 1232cm^{-1} LOAS1 und die deutlich erkennbare Schulter bei ca. 1150cm^{-1} LOAS2 zugeordnet werden, während die TO-Modi praktisch nicht sichtbar sind. Dieses Ergebnis würde den erwarteten Auswahlregeln für Ge-Si-ATR (metallähnliche Oberflächenauswahlregeln, Bandenverstärkung für senkrecht zur Oberfläche orientierte Übergangsdipolmomente) entsprechend. Olsen et al. [89OLS] fanden für interne Reflexionsspektren einer Ge-Si-Grenzfläche (Ge als Einfallsmittel) eine starke Bande bei 1250cm^{-1} , die ebenfalls dem LO-Mode zuzuordnen ist, während praktisch keine TO-Banden detektiert wurden. Für MIT ist die LO-Gitterschwingung bei 60° Einfallswinkel 42 mal

stärker als der TO-Mode [96WEL] und dominiert daher das Si-O-Spektrum im Wellenlängenbereich $< 1500\text{cm}^{-1}$.

Abbildung 4.1 Ge-Si-ATR-Spektren (Anpressserie) eines oxidierten, unbeschichteten Si-Wafers



In Abb.4.1 finden sich zusätzlich die entsprechenden Spektren im Wellenlängenbereich von $3000-2800\text{cm}^{-1}$. Bemerkenswerterweise finden sich dort intensitätsstarke $\nu(\text{CH})$ -Banden, obwohl es sich um ein unbeschichtetes Substrat handelt.

Aufgrund der Bandenlagen der $\nu(\text{CH}_2)$ ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 2925cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 2856cm^{-1}) und deren hoher Intensität kann auf einen isotropen Kohlenwasserstofffilm mit geringer Packungsdichte geschlossen werden, der Verschmutzungen der Ge-Oberfläche zuzuordnen sein dürfte, da bei dieser ersten Messung auf eine oxidative Behandlung des Ge-Kristalls verzichtet wurde. Eine anschließende Messung mit einem in der UV-Kammer behandelten Kristall bestätigt diese Vermutung: Während die Oxidbanden bis auf eine leichte Zunahme der Germaniumoxidbande unverändert bleiben, finden sich keine Banden im $\nu(\text{CH})$ -Bereich. Die Reinigungsschritte von Substrat und Kristall stellen damit einen entscheidenden Punkt für eine erfolgreiche Messung dar. Selbst bei geringen Kontaminationen können die $\nu(\text{CH})$ -Intensitäten dieser im allgemeinen isotrop orientierten Verschmutzungen das Messergebnis einer orientierten, hoch geordneten Monoschicht entscheidend verfälschen.

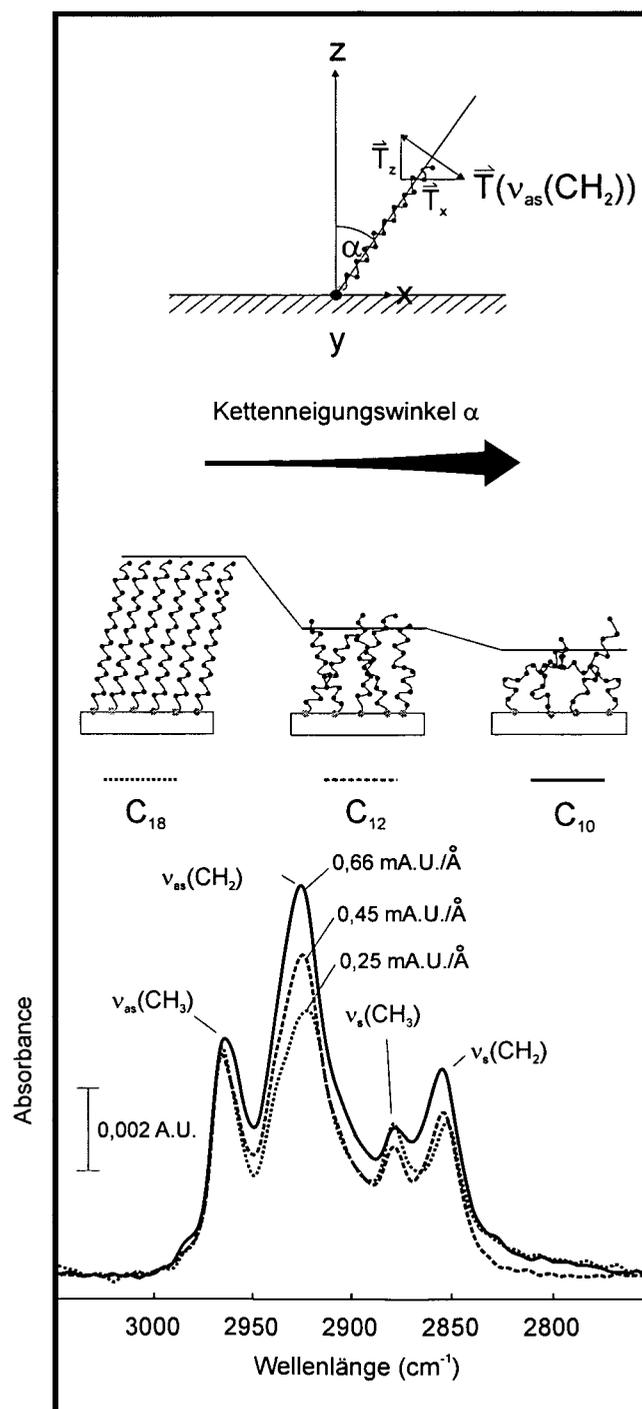
Um zu testen, ob auch für SAMs mit dieser Messmethode und der gewählten Versuchsanordnung aussagekräftige Messungen möglich sind, wurden drei Filme mit variabler Alkylkettenlänge (C_{18} =OTS, C_{12} =DoTS, C_{10} =DTS) auf Si abgeschieden und vermessen. Diese Filme stellen Modellsysteme mit bekannten Parametern für Schichtdicke und Orientierung der Filmmoleküle dar. Während OTS hoch geordnete und dicht gepackte, anisotrope Monoschichten bildet, zeigen DoTS und besonders DTS zunehmend Bereiche mit praktisch isotroper Orientierung der Alkylketten, wie in Abb.4.2 verdeutlicht wird.

Das Overlay der drei gemessenen Spektren zeigt einen interessanten Trend. OTS zeigt Bandenintensitäten im Bereich von 0,005 A.U., wobei die Intensität der $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ nahezu jener der intrinsisch sehr viel stärkeren $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ entspricht – eine Konsequenz der diskutierten metallähnlichen Oberflächenauswahlregeln, die senkrecht zur Oberfläche orientierte Übergangsdipolmomentkomponenten verstärkt, während parallele Komponenten nicht zur Schwingungsanregung beitragen.

Für DoTs und DTS nimmt die Intensität von $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (trotz abnehmender Kettenlänge) zu, während $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ annähernd konstant bleibt. Dies bestätigt neben dem Anstieg der Bandenlage von $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (2920cm^{-1} für OTS, 2923cm^{-1} DTS) das Bild einer zunehmend isotropen Orientierung der Filmmoleküle. Ge-Si-ATR scheint damit eine wertvolle und überaus orientierungssensitive Messmethode für SAMs auf Silizium darzustellen. Anzumerken ist, dass die Intensität der $\nu(\text{CH})$ – Banden ein Resultat der Orientierung und der Packungsdichte der Filmmoleküle ist. Um die Packungsdichte zu eliminieren und einen reinen Orientierungswert zu gewinnen, kann durch Division der Intensitäten durch die Packungsdichte eine normierte Intensität eingeführt werden, die ausschließlich die Orientierung der Filmmoleküle widerspiegelt. Mit Hilfe der ellipsometrischen Dicke, die ein optisches Maß für die Packungsdichte eines Filmes darstellt, werden so Intensitäten pro Filmdickeneinheit (Abb.4.2 für $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) berechnet, wodurch ein direkter, schnellzugänglicher Orientierungsvergleich zwischen Filmen unterschiedlicher Alkylkettenlänge (bei gleicher Endgruppe) möglich ist. Der Wert für den isotropen DTS-Film ist 3 mal höher als jener für OTS, während DoTS annähernd zwischen den beiden Werten liegt. Das aufgrund früherer Studien [99VAL2] erwartete Bild eines Überganges von einem

isotropen über einen mäßig geordneten hin zu einem anisotropen, hochgeordneten Film wird durch Ge-Si-ATR bestätigt.

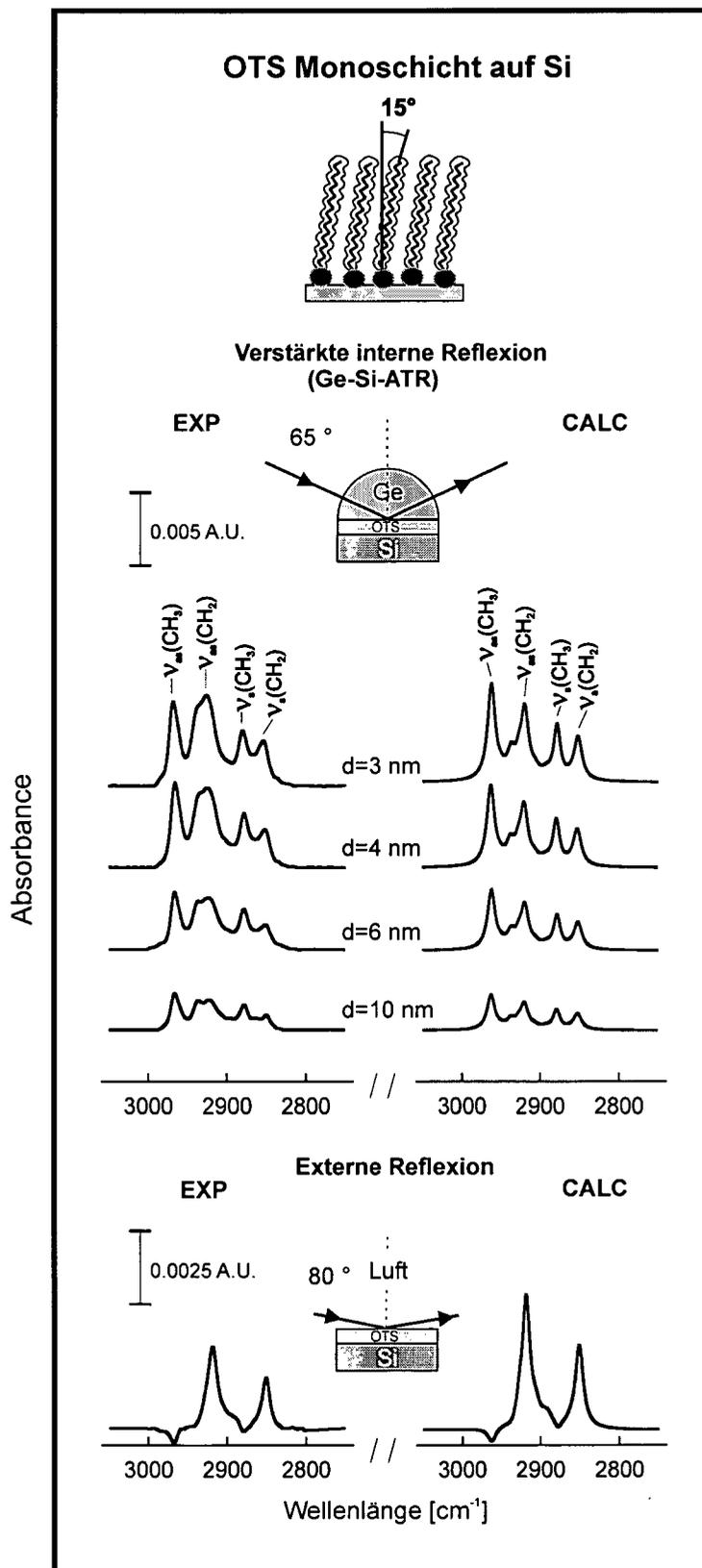
Abbildung 4.2 Ge-Si-ATR-Spektren von Octadecylsiloxan (C_{18}), Dodecylsiloxan (C_{12}) und Decylsiloxan (C_{10}) auf Silizium



Als nächstes sollten die theoretischen Vorhersagen anhand einer Anpressserie eines OTS-beschichteten Si-Wafers gegen den Ge-Kristall verifiziert und die erhaltenen Spektren über Spektrensimulation modelliert werden. Abb.4.3 vergleicht die experimentellen und die berechneten Spektren dieser Ge-Si-ATR-Messung (oben) mit einer externen Reflexionsmessung (unten). Für die Alkylketten ergibt ein Ketten-

neigungswinkel α von -15° und ein Twistwinkel β von 45° den besten Fit für die Spektren.

Abbildung 4.3 IR-Spektren von OTS auf Silizium als Substrat gemessen mit Ge-Si-ATR (Anpressserie) und als externe Reflexion - rechts finden sich die über Spektrensimulation gefitteten Spektren



Die externen Reflexionsspektren von OTS auf Si sind bekannt [95HOF2][97BRU] und zeigen die erwarteten 4 Hauptabsorptionsbanden: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ bei 2968cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ bei 2919cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ bei 2879cm^{-1} und $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ bei 2851cm^{-1} . Während $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ für einen Kettenneigungswinkel von 15° nahezu parallel zur Oberfläche orientiert sind und im externen Reflexionsspektrum in die positive Richtung zeigen, haben $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ beträchtliche senkrechte Komponenten des Übergangsdipolmoments und finden sich im Spektrum als negative, invertierte Banden [97BRU]. Im Ge-Si-ATR-Spektrum zeigt sich neben den Intensitätssteigerungen auch qualitativ ein völlig anderes Bild. Die $\nu(\text{CH}_3)$ -Banden, die aufgrund ihrer beträchtlichen senkrechten Komponente des Übergangsdipolmomentes beachtlich verstärkt werden, ergeben intensive, positive Peaks mit einer Intensität vergleichbar jener der intrinsisch viel stärkeren $\nu(\text{CH}_2)$ -Banden mit ihrer geringen senkrechten Komponente des Übergangsdipolmomentes.

Verglichen mit dem externen Reflexionsspektrum werden Verstärkungsfaktoren zwischen 3 ($\nu(\text{CH}_2)$) und 15 ($\nu(\text{CH}_3)$) für die intensitätsstärksten Ge-Si-ATR-Spektren erhalten. Das qualitative Erscheinungsbild der Ge-Si-ATR-Spektren gleicht den Spektren von langkettigen, nahezu senkrecht orientierten Kohlenwasserstoffmolekülen auf Metalloberflächen (Thiole auf Cu und Ag [91LAI], Fettsäuren auf Ag, Cu, Al [92DUB]).

Die Bandenintensität der Ge-Si-ATR-Spektren kann durch Variation des Luftspaltes modelliert werden, womit sich Werte von 10nm (unterstes Spektrum, minimaler Anpressdruck) bis hin zu 3nm (oberstes Spektrum, Maximaldruck) ergeben. Dieser geringe Restluftspalt zeigt die Qualität der gewählten Anpressvorrichtung genauso wie die hohe Oberflächenqualität der beschichteten Substrate.

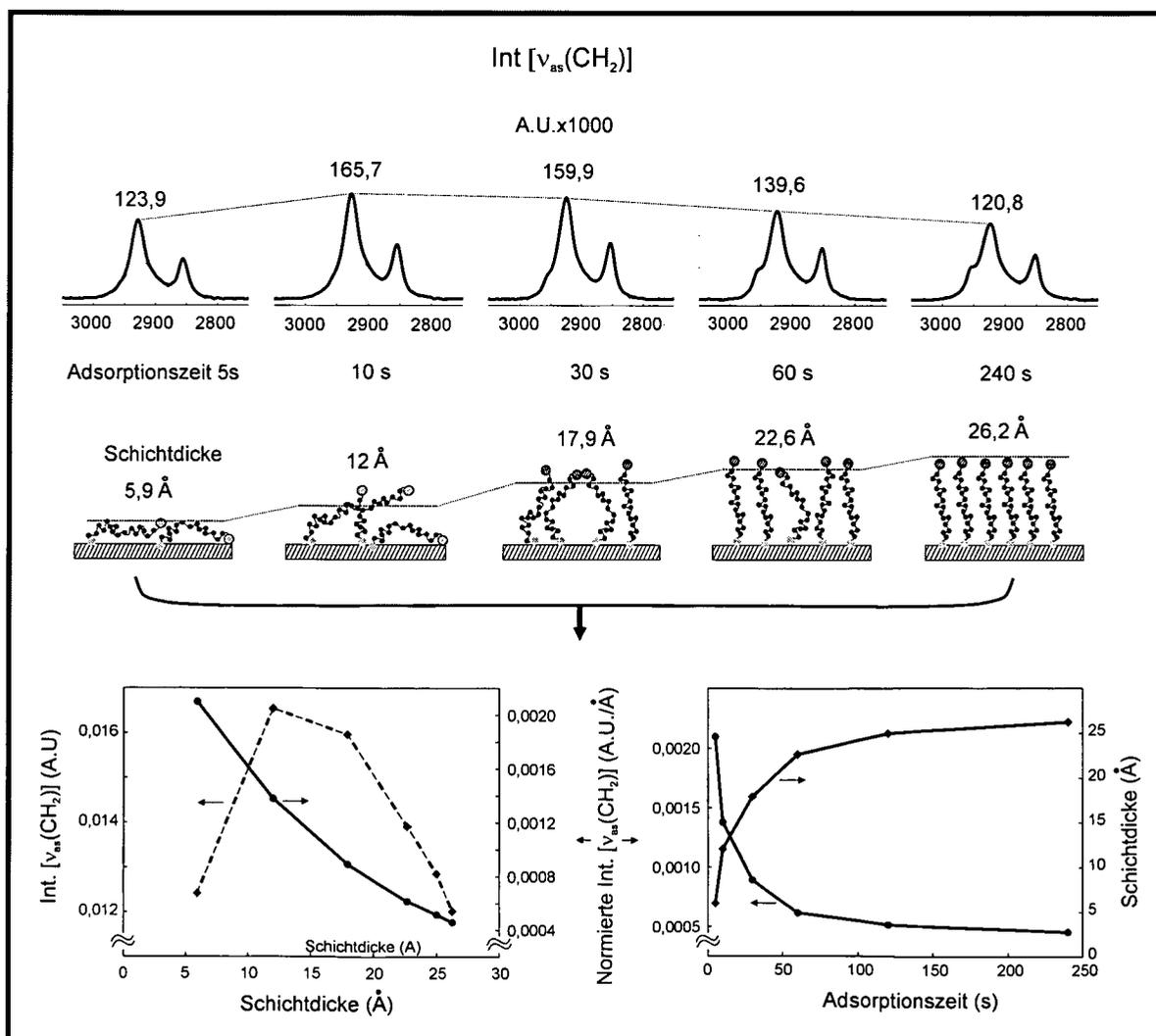
Eine wichtige Detailinformation liefert das Verhältnis $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)/\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$. Während für geringen Anpressdruck $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ intensitätsstärker ist, kehrt sich dieses Verhältnis bei Maximaldruck um. Dies könnte ein Indiz für eine druckinduzierte Strukturänderung der OTS-Schicht hin zu stärker geneigten Ketten oder einer isotroperen Orientierung der Filmmoleküle sein. Obwohl der verbleibende Luftspalt (basierend auf den Ergebnissen der Spektrensimulation) noch 3nm beträgt, sind lokale Strukturänderungen an Stellen, wo tatsächlich atomarer Kontakt zwischen Si-Wafer und Ge-Kristall besteht, durchaus denkbar.

Nachdem qualitative Überlegungen und Spektrensimulation die hohe Qualität und Aussagekraft der Ge-Si-ATR-Spektren für Modellverbindungen bestätigt hatten, wurde versucht, diese Methode auf eine konkrete Problemstellung, namentlich das Wachstum eines langkettigen bifunktionellen Estermoleküls, $\text{Cl}_3\text{-Si-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOCH}_3$, auf Si als Substrat, anzuwenden. Vallant et al. [99VAL2] untersuchten das Filmwachstum dieses Moleküls in situ über ATR und fanden für den vollen Film einen mittleren Dipolmomentsneigungswinkel von 78° und eine Peakwellenzahl für $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ von 2920cm^{-1} . Dies entspricht einem gut geordneten Film, wie er für ein derartiges langkettiges, amphiphiles Molekül auch zu erwarten war. Abb.4.4 zeigt Ge-Si-ATR-Spektren einer Kinetikserie einer Esterabscheidung auf Si-Wafer bei 23°C . Dafür wurde die Substrate zuerst eine definierte Zeitspanne in die Adsorbatlösung (Toluol,

18mmol H₂O) getaucht und anschließend mit Toluol abgeschreckt um den Wachstumsprozess zu unterbrechen.

Damit ergeben sich Wafer mit unterschiedlichen Esterfilmdicken, die jeweils ein bestimmtes Filmwachstumsstadium repräsentieren. Ausgewertet wurde die Peakintensität von $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ – diese zeigt einen aufschlussreichen Gang (Abb.4.4): Während sie für geringe Schichtdicken zunimmt (0,59nm -1,2nm), zeigt sie ab mittleren Schichtdicken hin zum vollständigen Film eine Abnahme. Unter Einbeziehung der diskutierten Auswahlregeln ist erneut ein Übergang von einem lose gepackten, isotrop orientierten Film hin zur anisotropen Monoschicht die einzig mögliche Erklärung dieses Intensitätsganges. Bemerkenswert ist, dass ein Film mit einer Schichtdicke von ca. 0,6 nm eine höhere $\nu(\text{CH}_2)$ -Bandenintensität aufweist als die fertige, anisotrope Monoschicht – ein Beweis für die enorme Orientierungsempfindlichkeit der Methode.

Abbildung 4.4 Wachstum einer $\text{O}_x\text{Si}(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOCH}_3$ -Monoschicht auf Si untersucht mit Ge-Si-ATR



Um die $\nu(\text{CH}_2)$ -Intensitäten der einzelnen Wachstumsstadien vergleichen zu können, wurde neuerlich das angesprochene Prinzip der normierten Intensitäten verwendet. Während die $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ -Intensität am Beginn steigt und ein Maximum durchschreitet, um anschließend steil abzufallen, sinkt die auf die Filmdicke normierte Intensität (A.U./Schichtdickeneinheit) von Beginn an und erreicht den minimalen Wert für den vollen, geordneten Film (Abb.4.4). Interessant ist auch die Kinetikkurve der Adsorption: Der Auftrag der Filmdicke gegen die Adsorptionszeit ergibt eine Wachstumskurve, die sich praktisch spiegelbildlich zu der durch Auftrag der normierten Intensitäten gegen die Zeit gefundenen verhält.

Wichtige Parameter für Ge-Si-ATR-Messungen

Die Spektrensimulationen für Ge-Si-ATR-Messungen von OTS zeigen, dass erst bei sehr geringen Luftspaltdicken, die in der Größenordnung der Filmdicke liegen, optimale Verstärkungen auftreten. Die Oberflächensensitivität für die Detektion dünner Filme geht mit steigendem Luftspalt zunehmend verloren, wie in Ab.4.5 illustriert wird. Diese zeigt das berechnete Spektrum eines Modellsystems, bestehend aus einem 1nm dicken organischen Film ($n_{\text{Film}}=1,5$) auf Silizium als Substrat ($n_{\text{Si}}=3,42$). Der Film weist 2 Modellschwingungen mit mittleren Absorptionskoeffizienten ($k_{\text{Film}}=0,1$) mit zueinander senkrechten Übergangsdipolmomenten auf: Die Absorption bei 3000cm^{-1} ist parallel, jene bei 2900cm^{-1} senkrecht zur Substratoberfläche orientiert. Während die parallele Bande aufgrund der Auswahlregeln keine nennenswerte Intensität über den gesamten Luftspaltbereich aufweist, führt die senkrecht orientierte Schwingung bei geringem Luftspalt zu einer starken Bande. Deren Intensität reduziert sich allerdings bereits bei einem Luftspalt von 10nm um das ca. zehnfache. Die notwendige Reduktion des verbleibenden Luftspalts auf Größenordnungen im einstelligen Nanometerbereich ist entscheidend für das Gelingen von Ge-Si-ATR-Messungen.

Abbildung 4.5 Einfluss der Luftspaltdicke auf die Bandenintensität eines Modellfilmes gemessen mit Ge-Si-ATR

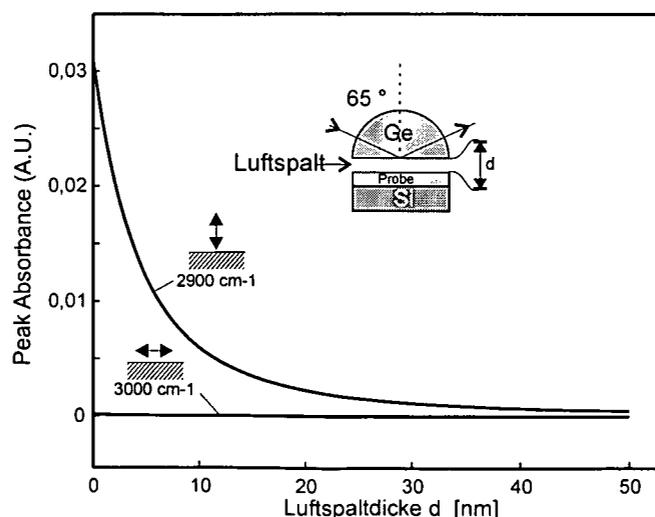
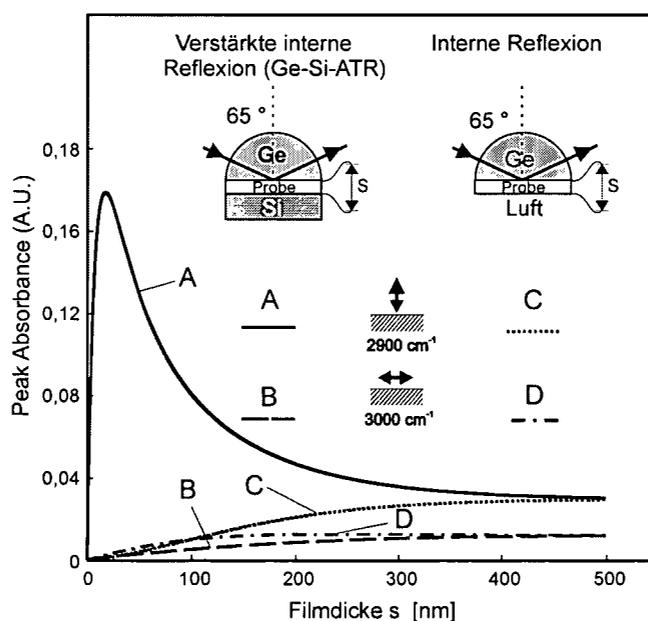


Abb.4.6 zeigt als Vergleich den Einfluss der Filmdicke auf den Intensitätsverlauf der angesprochenen Banden für Ge-Si-ATR und eine herkömmliche, nicht verstärkte Ge-ATR-Messung mit Luft als „Substratphase“. Es wird deutlich, dass für dickere Filme sowohl die Oberflächensensitivität als auch die Oberflächenselektivität immer mehr verloren geht. Die senkrecht orientierte Bande steigt zuerst steil an und weist bei ca. 20nm ein Maximum auf, um anschließend zuerst scharf und ab ca. 150nm eher flach abzufallen. Die Bande bei 3000cm^{-1} dagegen steigt kontinuierlich aber schwach mit zunehmender Filmdicke, wodurch die Oberflächenselektivität (definiert als Intensitätsverhältnis der senkrechten zur parallelen Schwingung) allmählich verloren geht - nur für sehr dünne Filme kann von metallähnlichen Oberflächenauswahlregeln gesprochen werden. Die Banden der Ge-ATR-Messung steigen langsam mit zunehmender Filmdicke und sind immer von vergleichbarer Größe, d.h. es existiert keine präferenzielle Verstärkung einer Bande, womit sich die geringe Oberflächenselektivität der Methode ergibt. Für Filme dicker als 500nm liefern Ge-Si-ATR und Ge-ATR das gleiche Ergebnis, da die Eindringtiefe der evaneszierenden Welle geringer wird als die Filmdicke, womit das Substrat (angepresstes Si oder Luft) keinen Einfluss mehr ausübt.

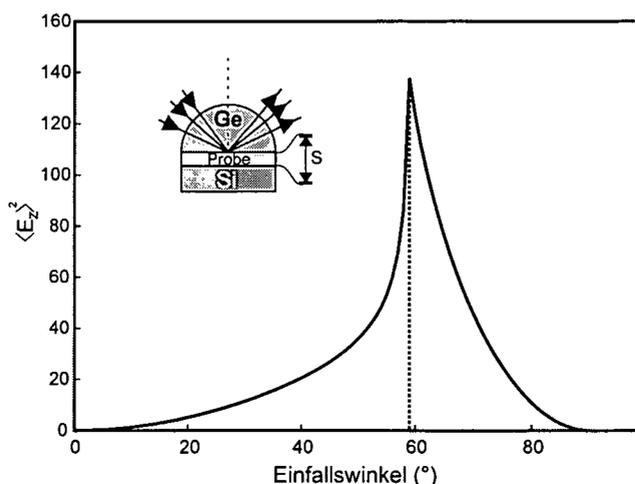
Abbildung 4.6 Einfluss der Filmdicke eines Modellfilmes auf die Bandenintensität gemessen mit Ge-Si-ATR und Ge-ATR (interne Reflexion)



Ein weiterer Parameter ist der gewählte Einfallswinkel, der möglichst nah am Grenzwinkel der Totalreflexion für das System Ge-Si liegen sollte. Die Verstärkung der senkrechten Komponente des elektrischen Feldes (und damit auch jene senkrecht orientierter Übergangsdipolmomente) steigt mit steigendem Einfallswinkel immer stärker an, durchläuft bei knapp 60° ein scharfes Maximum und fällt anschließend wieder stark ab (Abb.4.7). Der Einfallswinkel wird, um Lichtverluste zu

vermeiden und die Verstärkung zu optimieren, knapp über dem Grenzwinkel der Totalreflexion, also etwa bei 65° gewählt.

Abbildung 4.7 Einfluss des Einfallswinkels der probenden Strahlung auf $|E_z|^2$ des elektrischen Feldes in einem Modellfilm gemessen mit Ge-Si-ATR

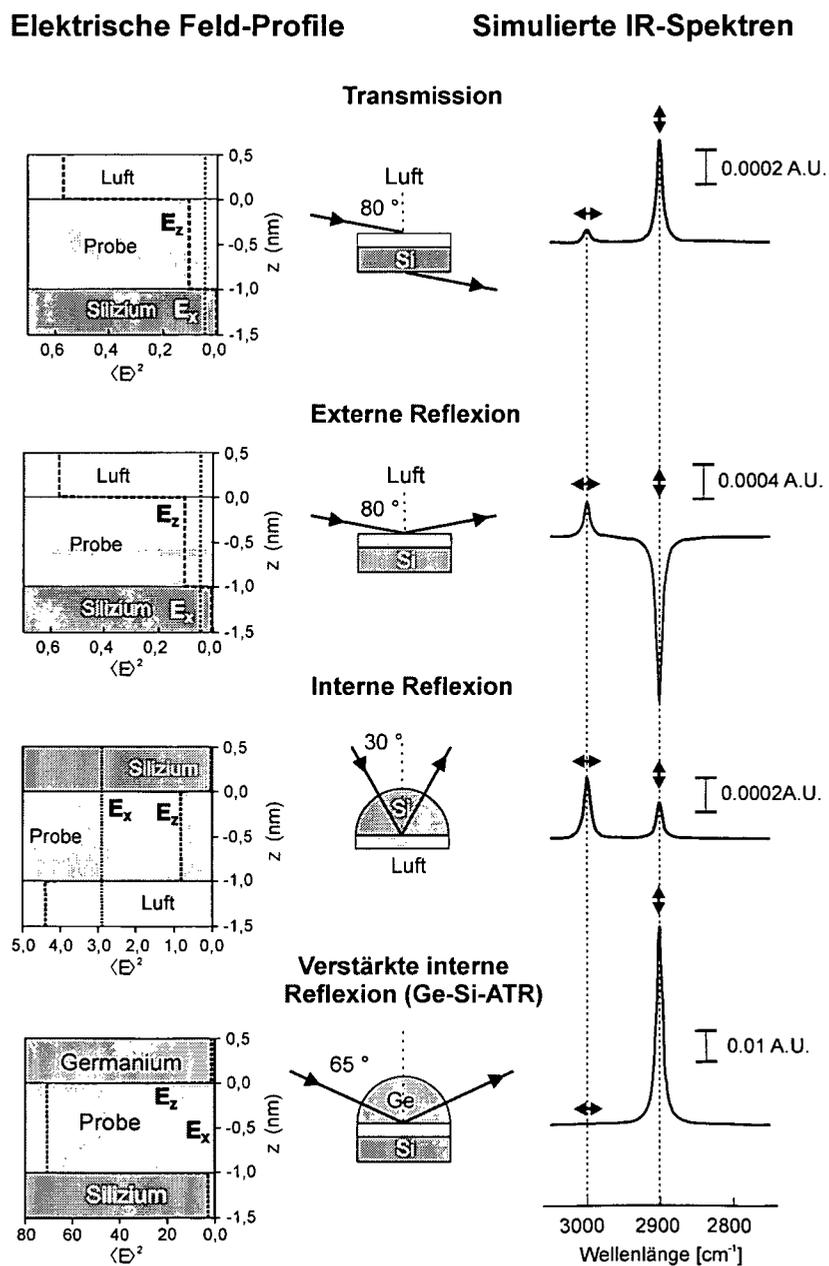


Vergleich von Ge-Si-ATR mit konventionellen IR-Methoden zur Monoschichtuntersuchung

Infrarotspektren von ultradünnen Filmen auf flachen Substraten werden für gewöhnlich in Transmission oder mit externer bzw. interner Reflexion untersucht. In Abb.4.8 werden diese Techniken mit der hier diskutierten Ge-Si-ATR bezüglich Oberflächensensitivität und Oberflächenselektivität verglichen. Als Grundlage dient der im vorigen Abschnitt verwendete Modellfilm mit 2 senkrecht orientierten Schwingungen (parallel und senkrecht zur Oberfläche). Dieser Film wird mit p-polarisierter Strahlung in Transmission (80° Einfallswinkel, Einfallsmedium Luft), mit externer Reflexion (80° Einfallswinkel, Einfallsmedium Luft), mit interner Reflexion (30° Einfallswinkel, Einfallsmedium Silizium) und mit Ge-Si-ATR (65° Einfallswinkel, Einfallsmedium Germanium) untersucht. Die Einfallswinkel für die einzelnen Methoden wurden dabei auf maximale Oberflächensensitivität abgestimmt. Um den Verstärkungsmechanismus von Ge-Si-ATR gegenüber anderen Methoden darzulegen, werden auch die Feld-Profile der parallelen und der senkrechten Komponente des elektrischen Feldes im Film sowie in den beiden angrenzenden Medien präsentiert. Es wird deutlich, dass Ge-Si-ATR bei weitem die empfindlichste Methode zur Detektion von ultradünnen Filmen auf Si ist. Tab.4.1 illustriert die Oberflächensensitivität der einzelnen Methoden, wobei als Bezug die Transmissionsmessung gewählt wurde. Die senkrecht orientierte Bande weist, verglichen mit der Transmissionsmessung, einen Verstärkungsfaktor von 55 auf und liegt damit weit über allen anderen Methoden. Als Oberflächenselektivität wurde das Intensitätsverhältnis von senkrechter zu paralleler Bande definiert, womit sich für Ge-Si-ATR ein Wert von ca. 200 ergibt. Das Dielektrika Silizium wird zu einem Pseudo-

metallsubstrat, wo ausschließlich senkrecht orientierte Übergangsdipolmomente Anlass zur Schwingungsanregung geben.

Abbildung 4.8 Vergleich herkömmlicher IR-spektroskopischer Untersuchungsmethoden für ultradünne Filme auf Si mit Ge-Si-ATR



Technik	Einfallsmedium	Einfallswinkel	Oberflächensensitivität ¹⁾		Oberflächen-selektivität ²⁾
			Parallele Bande	Senkrechte Bande	
Transmission	Luft	80°	1	1	7,5
Externe Reflexion	Luft	80°	5,1	3,2	4,8
Interne Reflexion	Silizium	30°	4,5	0,3	0,6
Verstärkte Interne Reflexion	Germanium	65°	2	55,3	204

¹⁾ Relative Intensitäten der parallelen (3000 cm⁻¹) und der senkrechten (2900 cm⁻¹) Absorptionsbanden in den simulierten Spektren.
²⁾ Verhältnis der senkrechten (2900 cm⁻¹) zu den parallelen (3000 cm⁻¹) Absorptionsintensitäten.

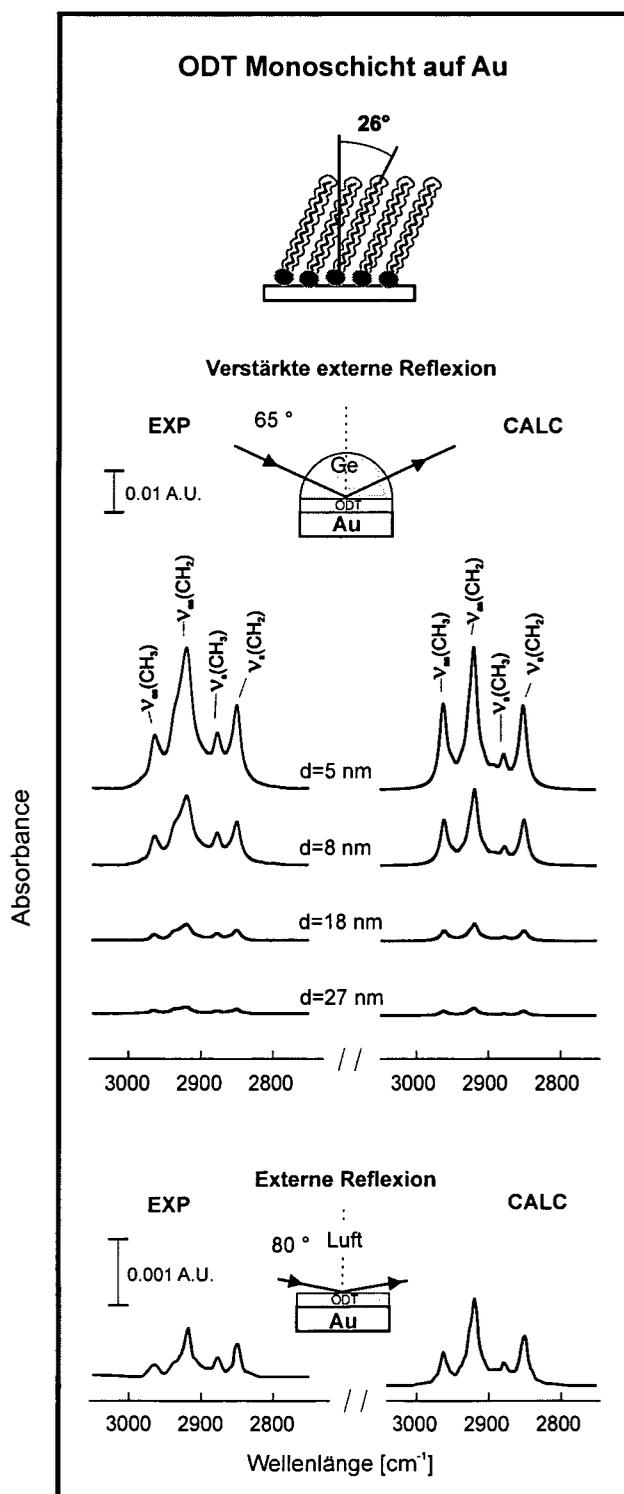
Tabelle 4.1 Simuliertes IR-Spektrum eines 1nm dicken organischen Filmes auf Silizium mit zwei Absorptionsbanden bei 3000cm⁻¹ (parallel orientiert) und bei 2900cm⁻¹ (senkrecht orientiert)

4.1.2 Verstärkte externe Reflexionsmessungen an Goldsubstraten

Der prinzipielle Verstärkungsmechanismus sowie die verwendete Messanordnung gleichen der Ge-Si-ATR und wurde in Abschnitt 2.1.3 diskutiert. Die Methode basiert auf einer Verstärkung der senkrechten Komponente (E_z) des elektrischen Feldes in einem Film oder dünnen Luftspalt an der Grenzfläche Germanium (Silizium)-Gold. Betrachtet man in Analogie zu Abb.4.8 diese Verstärkung der E_z -Komponente in Form des Feldverlaufes über das Schichtsystem, dann ergibt sich ein ganz ähnliches Bild wie für das Schichtsystem Ge-Film-Si, wobei die Verstärkung für analog gewählte Bedingungen (Modellfilm aus Abb.4.8, Einfallswinkel der p-polarisierten Strahlung 65°) um ca. 30 % stärker ist. Dennoch sei nochmals auf den prinzipiellen Unterschied hingewiesen: Analytische Information über den Film wird nicht aus der evaneszierenden Welle gewonnen, da es an dieser Grenzschicht im Gegensatz zum System Ge-Si aufgrund der optischen Konstanten der Materialien keine Totalreflexion geben kann. Unabhängig vom gewählten Einstrahlwinkel kommt es zu einer Reflexion der Strahlung am Goldsubstrat, vergleichbar einer externen Reflexionsmessung mit Germanium an Stelle von Luft als Einfallsmittel. Ein weiterer bedeutender Unterschied besteht darin, dass sich konventionelle externe Reflexionsspektren von Goldsubstraten und die verstärkten Analoga mit Germanium als Einfallsmittel in den relativen Bandenintensitäten sehr ähnlich sind, da sie den gleichen Oberflächenauswahlregeln unterliegen. Es findet bei der Dünnschichtuntersuchung auf Goldsubstraten also, im Gegensatz zu Messungen auf Si-Wafern mit externer Reflexion hin zu Ge-Si-ATR, keine Änderung der Auswahlregeln statt. Die durch Anpressen der Goldwafer gegen Germanium gewonnenen Spektren sind damit prinzipiell verstärkte externe Reflexionsspektren.

Abb.4.9 zeigt in Analogie zu Abb.4.3 mit OTS auf Si eine Spektrenserie eines ODT-beschichteten Goldwafers, gemessen bei verschiedenen Anpressdrücken. Die Spektren wurden durch Spektrensimulation gefittet, wobei für einen Ketteneigungswinkel von -26° und einen Twistwinkel von 45° in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [92DUB] die besten Resultate erzielt wurden.

Abbildung 4.9 IR-Spektren von ODT auf Gold als Substrat gemessen mit verstärkter externer Reflexion (Anpressserie) und als externe Reflexion - rechts finden sich die über Spektrensimulation gefitteten Spektren



Die $\nu(\text{CH}_3)$ -Banden finden sich bei 2965cm^{-1} und 2878cm^{-1} , die $\nu(\text{CH}_2)$ -Banden bei 2920cm^{-1} und 2851cm^{-1} , wobei letztere gegenüber den $\nu(\text{CH}_3)$ -Banden verglichen mit OTS auf Si (gemessen mit Ge-Si-ATR) aufgrund des höheren Kettenneigungswinkels eine deutlich höhere relative Intensität aufweisen. Das Verstärkungspotential der Methode wird durch die beigefügten externen Reflexionsspektren illustriert. Das intensivste verstärkte Reflexionsspektrum (bei einem berechneten Luftspalt von 5nm) zeigt gegenüber diesen einen Verstärkungsfaktor von ca. 30.

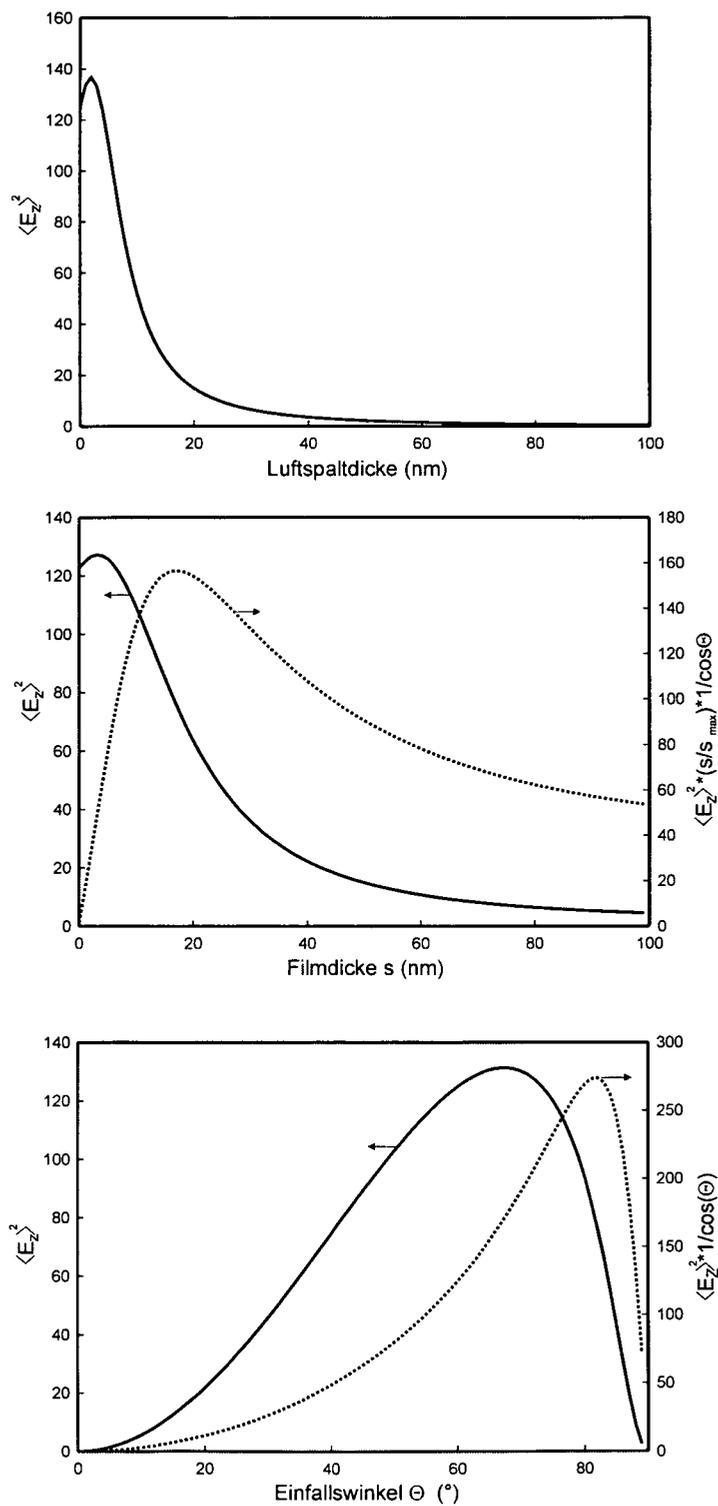
Um die Messbedingungen zu optimieren, wurde wie für Ge-Si-ATR der Einfluss von Luftspalt, Filmdicke und Einfallswinkel der Strahlung untersucht. Abb.4.10 zeigt die Intensität der senkrechten Komponente des elektrischen Feldes ($|E_z|^2$) als Funktion dieser Messparameter. Zusätzlich wurde für die Filmdicke und den Einfallswinkel eine korrigierte Funktion (strichlinierte Kurven) beigefügt. Diese berücksichtigen, dass bei zunehmendem Einfallswinkel bzw. zunehmender Filmdicke mehr Filmvolumen von der Anregungsstrahlung erfasst wird und ist so ein qualitatives Maß für die resultierende Bandenintensität senkrecht orientierter Übergangsdipolmomente bei den gegebenen Messbedingungen.

Als Konsequenz ergibt sich, dass grundsätzlich wie erwartet bei möglichst geringen Luftspaltdicken und sehr hohem, möglichst schleifendem Lichteinfall gemessen werden sollte. Interessant ist, dass mit dieser Methode bei genügend kleinem Luftspalt Filme mit Dicken von wenigen Nanometern die gleiche Bandenintensität erwarten lassen, wie Filme mit Dicken von 80-100nm. Dies zeigt die einmalige Sensitivität der Messmethode für die Charakterisierung von ultradünnen Filmen.

Eine unbedingte Festlegung auf die basierend auf Abb.4.10 gewonnen Erkenntnisse bezüglich der Messparameter ist dennoch problematisch. Demnach wäre, geht man von ultradünne Filmen im Bereich weniger Nanometer aus, stets bei hohem Einfallswinkel (z.B. 80°) und möglichst hohem Anpressdruck und damit geringem Spalt zu messen. Zu Bedenken ist dabei, dass die Intensitätswerte für variierenden Einfallswinkel bei Luftspalt 0 berechnet wurden. In Anbetracht der gegebenen Oberflächenrauigkeit der Goldsubstrate sind Luftspaltdicken unter 3-5nm allerdings experimentell nicht zugänglich. Der real zu wählende Einfallswinkel ist allerdings eine Funktion des minimal möglichen Luftspalts – während es für extrem geringe Spaltdicken sinnvoll ist, tatsächlich bei schleifendem Einfall zu messen, sind für höhere Luftspaltdicken geringere Winkel angebracht. Dieser Sachverhalt soll Abb. 4.11 deutlich machen, wo die Absorbanz der $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ -Bande eines ODS-Filmes auf Gold in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und vom Luftspalt dargestellt ist.

Die schwarz eingezeichneten Schnitte repräsentieren den Gang der Bandenintensität mit dem Einfallswinkel bei konstantem Luftspalt. Zusätzlich ist eine Projektion der Maxima der sich so ergebenden Kurven auf die xy-Ebene (Einfallswinkel-Luftspalt) dargestellt, die genau den oben angesprochenen Aspekt verdeutlicht: Je höher der Luftspalt, desto niedriger der zu wählende Einfallswinkel. Bei den verwendeten Goldsubstraten konnten substrat- und kristallschonend Spaltdicken um 5-6nm erreicht werden, womit idealerweise ein Einfallswinkel um 75° gewählt wird.

Abbildung 4.10 Einfluss von Luftspalt, Filmdicke und Einfallswinkel auf die Amplitude der senkrechten Komponente des elektrischen Feldes $\langle E_z \rangle^2$ in einem organischen Modellfilm

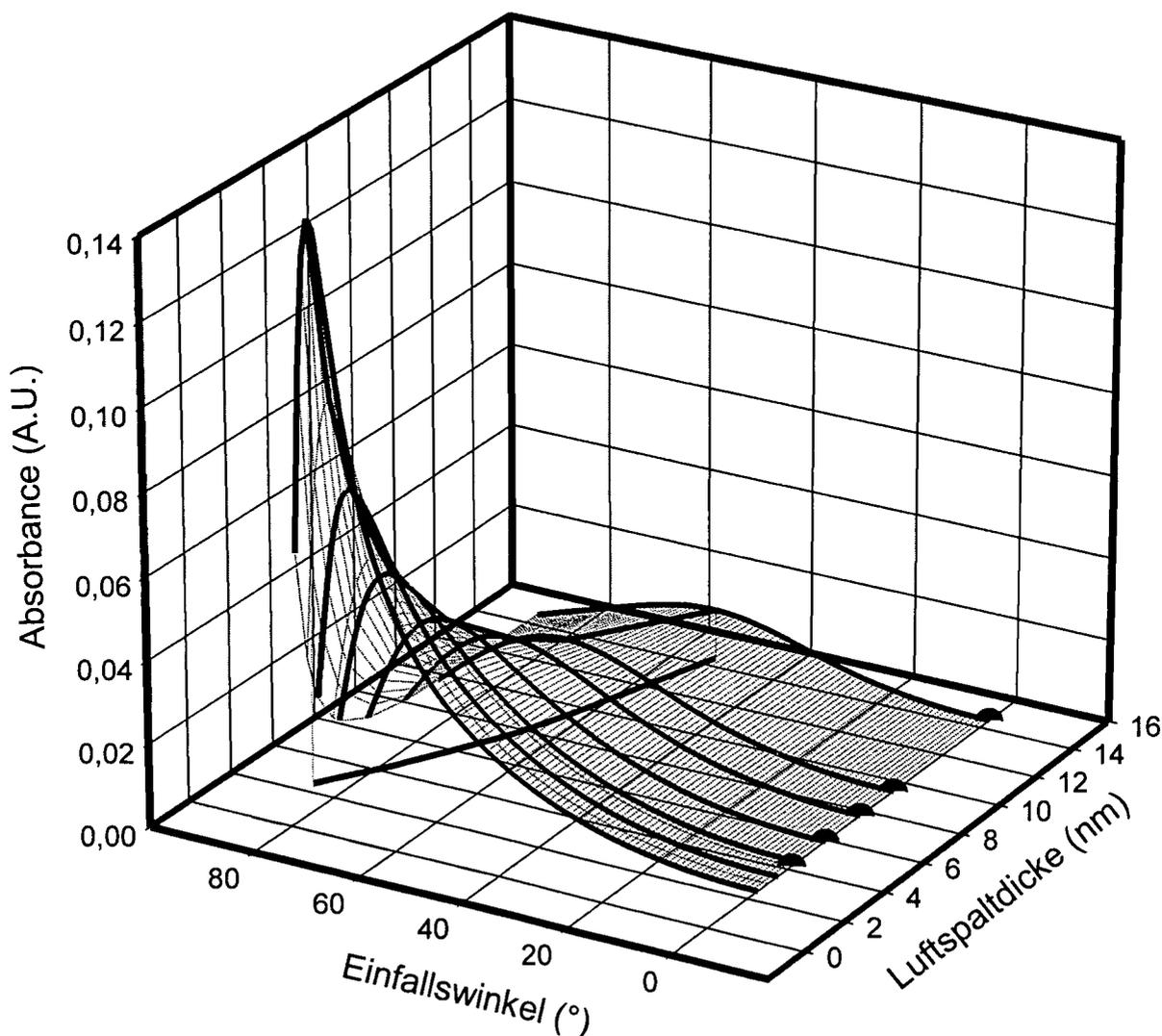


Um die theoretischen Voraussagen zu verifizieren, wurden bei verschiedenen Anpressdrücken (und damit Spaltdicken) Serien bei variierendem Einfallswinkel gemessen, die Intensität von $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ als Funktion des Einfallswinkels dargestellt, und die erhaltenen Kurven über Spektrensimulation gefittet. Wie Abb.4.12 verdeutlicht,

ergibt sich so eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven. Die gefitteten Kurven finden sich als Schnitt im 3-D-Plot aus Abb.4.11 dargestellt (markiert mit Halbkreis).

Zusätzlich findet sich in Abb.4.12 die Absorbanz von $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ als Funktion des Luftspaltes für verschiedene Einfallswinkel dargestellt. So ergibt sich für 85° ein enormer Intensitätsanstieg für Spaltdicken kleiner 4nm, während für größere Spaltdicken geringere Einfallswinkel zu bevorzugen sind.

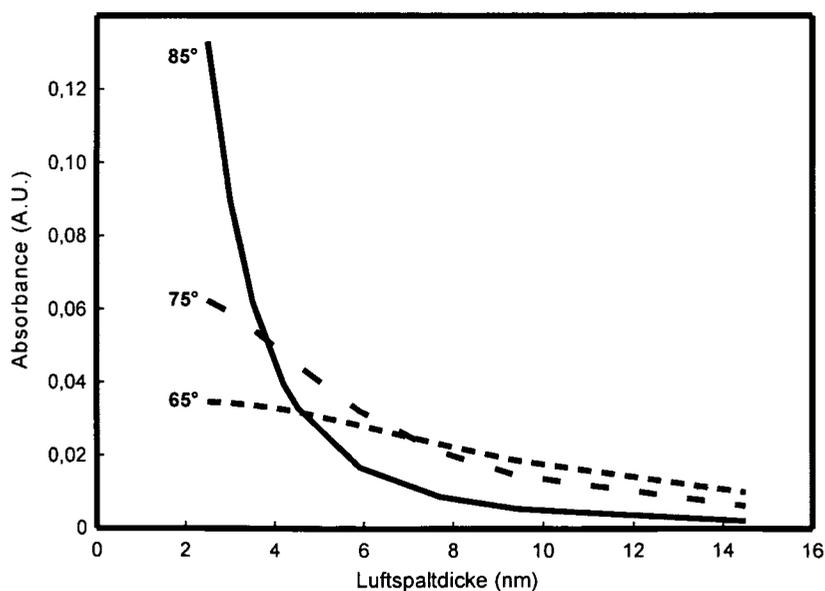
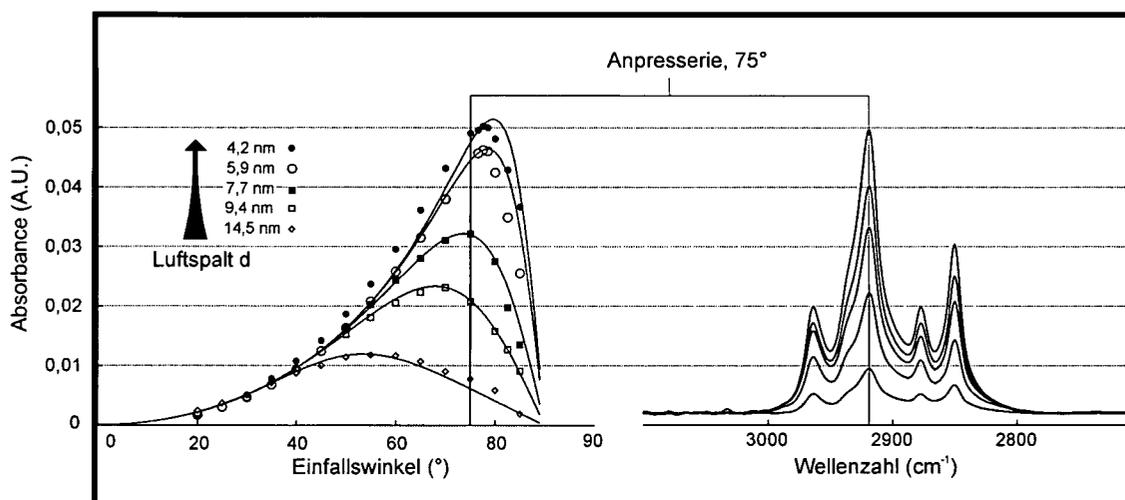
Abbildung 4.11 Berechnete Intensität der $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ -Bande eines ODS-Filmes auf Gold in verstärkter externer Reflexion als Funktion der Luftspaltdicke und des Einfallswinkels der probenden Strahlung



Die Messung verstärkter Reflexionsspektren an Goldsubstraten mit Germanium als Einfallsmittel ist eine exzellente und experimentell völlig unaufwendige IR-spektroskopische Methode für die Charakterisierung ultradünner Filme wie z.B. der wissenschaftlich und technologisch wichtigen Thiolmonoschichten. Es sei angemerkt, dass auch siloxanbasierte Filme auf Germanium oder Silizium untersucht werden können, indem man einen unbeschichteten, sauberen Goldwafer gegen eine be-

schichtete Ge- oder Si-Halbkugel presst und so anstelle eine herkömmlichen ATR-Spektrums ein verstärktes externes Reflexionsspektrum mit Metalloberflächenauswahlregeln und sehr viel stärkeren Intensitäten (verglichen mit dem analogen ATR-Spektrum) erhält.

Abbildung 4.12 Experimentell bestimmte Abhängigkeit der $\text{Int}(v_{\text{as}}(\text{CH}_2))$ eines ODS-Filmes auf Gold vom Einfallswinkel für verschiedene Luftspaltdicken, gemessen mit verstärkter externer Reflexion. Die durchgezogenen Linien stellen die durch Spektrensimulation erhaltenen Kurven dar, rechts finden sich die zugehörigen IR-Spektren für die Anpressserie bei 75° Einfallswinkel. Die untere Grafik zeigt die Abhängigkeit der $v_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ -Intensität vom Einfallswinkel für verschiedene Luftspaltdicken.



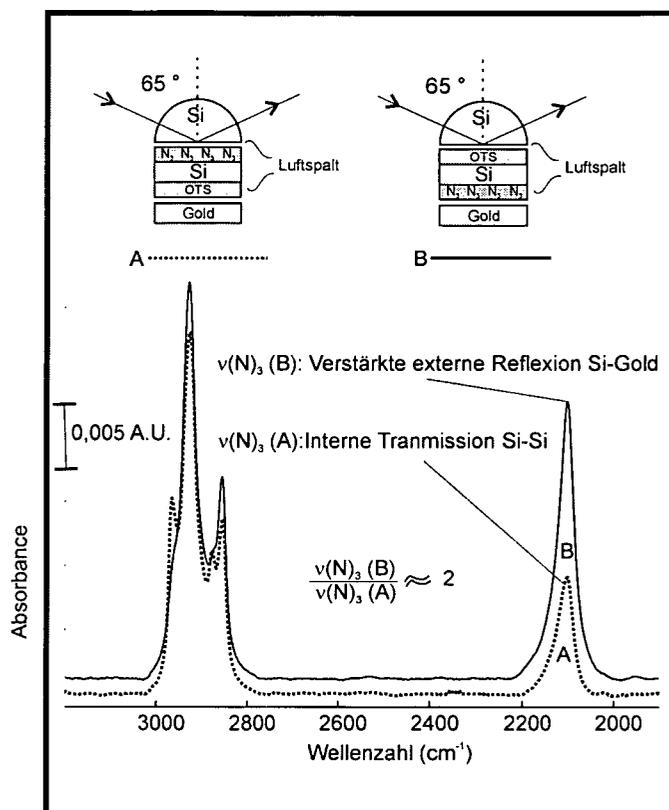
4.1.3 Interne Transmission

Die Verstärkungsprinzipien und Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode wurden in Abschnitt 2.1.3 dargelegt, sie basieren genau wie Ge-Si-ATR und verstärkte externer Reflexion an Gold mit Germanium als Einfallsmedium auf der Verstärkung der senkrechten Komponente E_z des elektrischen Feldes in einem zwischen zwei hochbrechenden Medien eingebetteten Film. Dennoch ergeben sich einige bedeutende Unterschiede, die diese Methode auszeichnen und den höheren experimentellen Aufwand rechtfertigen. So ermöglicht das Anpressen zweier Si-Substrate (Kristall und Wafer) aufgrund der exzellenten Oberflächeneigenschaften der verwendeten Materialien einen noch besseren Kontakt zwischen den beiden Medien. Zusätzlich kann auch das Einfallsmedium Silizium (im Gegensatz zu Germanium, wo stabile, geordnete Monoschichten schwierig zu realisieren sind [03SZC]) beschichtet werden, was für angestrebte Untersuchungen von Monoschicht-Monoschicht-Wechselwirkungen (oder Reaktionen) ein entscheidender Vorteil ist. Die Messmethode bedingt die Verwendung doppelt polierter Wafer, wobei als Unterlage ein auf Gummi aufgeklebter Goldwafer die besten Resultate ergibt. Verwendet man an Stelle des Goldwafers ein Gummistück, so wird zusätzlich zu der zwischen Si-Si eingebetteten Schicht ein ATR-Spektrum des Gummis gemessen, womit die Monoschichtspektren verfälscht werden können.

Es muss betont werden, dass die empfohlene Verwendung von Gold als Unterlage eine Kombination zweier Verstärkungseffekte ergibt: Einerseits die angestrebte interne Transmission und zusätzlich eine verstärkte externe Reflexion bei der Reflexion an der Grenzschicht Si-Gold. Dies kann einerseits bei der Charakterisierung von ultradünnen Filmen vorteilhaft sein, da die Verstärkung durch Nützung beider Effekte natürlich weiter steigt. Nachteilig ist, dass bei der Untersuchung von Bondingeffekten neben den beiden wechselwirkenden Filmen (Si-Film1-Film2-Si) ein dritter, nicht wechselwirkender, Film (Si-Film2-Gold) detektiert wird, der die Auswertung des Bondingsprozesses basierend auf den gemessenen IR-Spektren erschwert (als Abhilfe würde sich die Verwendung einfach beschichteter doppelt polierter Wafer anbieten, eine Alternative, die experimentell aufwendig ist). Es ist unter den angesprochenen Versuchsbedingungen vielfach schwierig einzuschätzen, welchen Beitrag zum gemessenen Spektrum die interne Transmission und welchen die verstärkte externe Reflexion liefert. Um diese Frage für die verwendete Messanordnung zu klären, wurde ein doppelt polierter Wafer auf der einen Seite mit OTS und auf der anderen mit 11-Bromoundecyltrichlorsilan beschichtet. Anschließend wurde der Wafer in eine NaN_3 -Lösung eingelegt, womit sich ein einseitig azidterminierter Wafer mit OTS als zweiter Schicht ergibt. Dieser Wafer wurde nun mit der angesprochenen Versuchsanordnung mit Gold als Unterlage vermessen, wobei die azidterminierte Schicht einmal zum Si-Kristall und einmal zur Goldunterlage hin orientiert war. Die resultierenden Spektren finden sich in Abb.4.13. Dabei wird deutlich, dass die zum Gold hin orientierte Schicht doppelt so stark zum Summenspektrum beiträgt wie jene, die durch interne Transmission vermessen wird. Generell ist anzumerken, dass dieses Verhältnis nicht allein ein Resultat der

optischen Eigenschaften der Medien sondern selbstverständlich auch der jeweiligen variablen Spaltdicken (Si-Luft-Si bzw. Si-Luft-Gold) ist. Diese könne bei der gewählten Anordnung von Versuch zu Versuch etwas variieren, womit auch Abweichungen vom in Abb.4.13 illustrierten Verstärkungsverhältnis nicht auszuschließen sind.

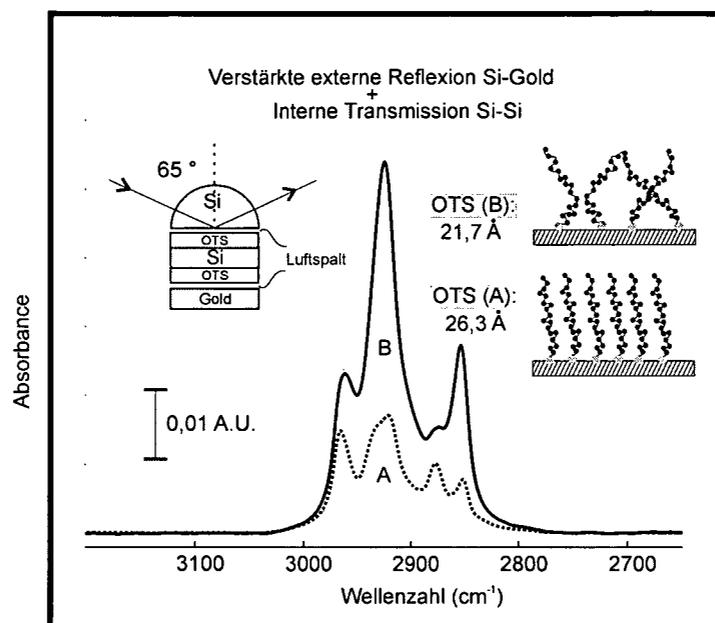
Abbildung 4.13 Doppelt beschichteter Si-Wafer (eine Fläche OTS, die andere -Si-C₁₁-N₃) gemessen mit 2 unterschiedlichen Anordnungen des Wafers



Um die hohe Orientierungssensitivität der Methode darzulegen, findet sich in Abb.4.14 ein Spektrenvergleich zwischen einem hochgeordneten, dichtgepackten OTS-Film und einer Hochtemperaturabscheidung bei 50° C, die zu einem ungeordneten, isotropen Film führt.

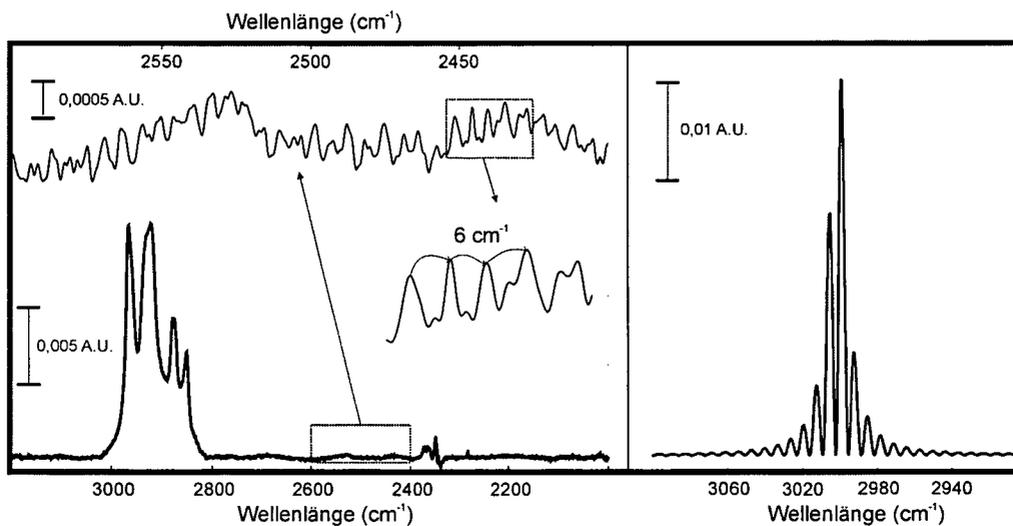
Obwohl der isotrope Film um ca. 0,4nm dünner ist, ist die Intensität der $\nu(\text{CH}_2)$ -Banden ca. 4 mal höher als für den geordneten Film - dessen Spektrum weist die bereits für Ge-Si-ATR diskutierte Gestalt auf: $\nu(\text{CH}_3)$ -Banden, die aufgrund ihrer weitgehend senkrecht orientierten Übergangsdipolmomente annähernd gleich intensitätsstark sind wie die $\nu(\text{CH}_2)$ -Peaks mit ihren nahezu parallelen Übergangsdipolmomenten.

Abbildung 4.14 Vergleich der Spektren eines hochgeordneten und eines isotropen OTS-Filmes gemessen mit einer Kombinationsmethode aus interner Transmission und verstärkter externer Reflexion



Ein weiterer wichtiger Aspekt von Si-Si-IT-Messungen ist das Auftreten von Interferenzen aufgrund von Mehrfachreflexionen innerhalb des Si-Wafers, die aufgrund von theoretischen Vorberechnungen auch in den experimentell gemessenen Spektren erwartet wurden und deren Qualität entscheidend mindern könnten. In Abb.4.15 findet sich im rechten Teil das berechnete Spektrum einer senkrecht orientierten Modellschwingung auf Si bei 3000cm^{-1} : Es finden sich starke Interferenzen, die zu einer (scheinbaren) Aufspaltung der Schwingungsbande in viele Teilbanden führt und die tatsächliche Bandenform unkenntlich machen. Überraschenderweise finden sich in den experimentellen Spektren keine Hinweise auf derartige Interferenzen. Erst eine OTS-Messung mit einer Auflösung von 1cm^{-1} (Abb.4.15, linker Teil) zeigt diese, allerdings in Bezug auf ihre Intensität sehr viel geringer ausgeprägt als bei den simulierten Spektren, während die Abstände der Interferenzmaxima sehr gut mit den Simulationsrechnungen übereinstimmen und bei ca. 6cm^{-1} liegen. Der Grund für die schwachen Interferenzen im Experiment dürfte wohl die mangelnde Planparallelität des Schichtsystems sein, die bei der Modellbildung für die Spektrensimulation vorausgesetzt wird. Im Experiment kommt es jedoch während des Anpressvorganges durch geringfügigen Verkippungen zu einer Abweichung von dieser idealisierten Modellvorstellung, womit auch Interferenzphänomene entscheidend abgeschwächt werden dürften. Damit kann ein grundsätzlich unerwünschter Vorgang (das Verkippen führt zu erhöhten Spaltbreiten und verringertem Kontakt zwischen Kristall und Wafer) zu einem positiven Effekt führen, sofern das Ausmaß in geringen Grenzen gehalten werden kann.

Abbildung 4.15 Ein OTS-Spektrum, gemessen mit einer Kombinationsmethode aus interner Transmission und verstärkter externer Reflexion bei einer Auflösung von 1cm^{-1} , wobei die Basislinie zusätzlich vergrößert dargestellt ist. Daneben findet sich das simulierte Spektrum einer senkrecht orientierten Modellschwingung auf Silizium des gleichen Schichtsystems.



4.2 Abscheidung und Oberflächenreaktivität chemisorbierter Monoschichten auf SiO₂-Substraten

4.2.1 Acrylsäurepropyltrimethoxysilan und Acrylsäurepropyltrichlorsilan auf SiO₂-Substraten

Adsorption von Acrylsäurepropyltrimethoxysilan (AcTms) auf pulverförmiges SiO₂ (Silica)

Die Vorgehensweise bei der Adsorption des kurzkettigen Acrylsäurepropyltrimethoxysilan (AcTms) auf Silica wurde in Abschnitt 3.3 dargelegt. Die Adsorption auf Silicapulver stellt ein wichtiges Modellsystem für die Monoschichtbildung auf planen Si-Wafern dar. Dort kann ein IR-spektroskopischer Nachweis der Adsorption von kurzkettigen Substraten aufgrund geringer Filmschichtdicke und, damit einhergehend, schwachen Adsorbatbanden sehr schwierig sein. Das verwendete Silica zeichnet sich durch eine hohe spezifische Oberfläche aus, womit durch einfache Transmissionsmessungen über die KBr-Pressetechnik aussagekräftige Spektren zu erwarten sind.

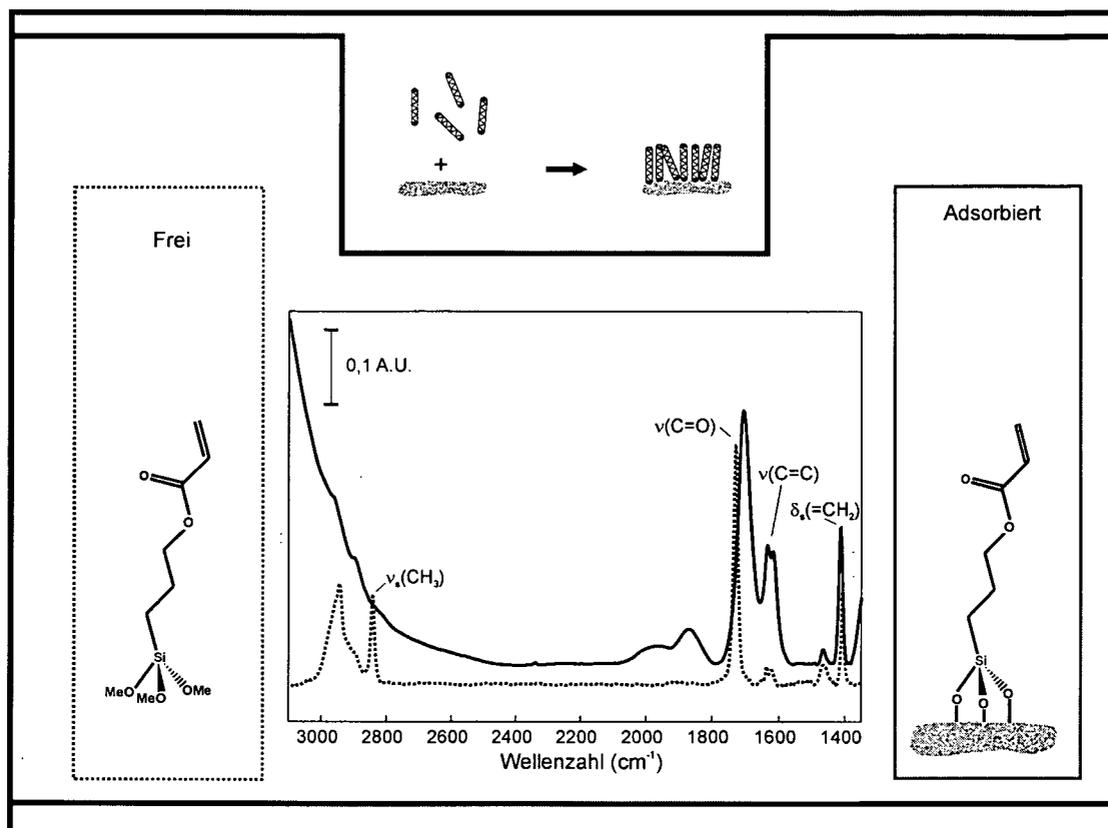
Abb.4.16 zeigt das Spektrum des freien AcTms (gemessen als 1 vol%-Lösung in CCl₄ in Transmission) im Vergleich mit dem immobilisierten Molekül (24 h Adsorption aus einer 1 vol%-Toluollösung).

Aufgrund der Kürze des Alkylspacers zeigen sich im $\nu(\text{CH})$ -Bereich nur sehr schwache Absorptionsbanden, die zusätzlich im Flankenbereich der intensitätsstarken $\nu(\text{OH})$ -Banden der Oberflächensilanolgruppen des Silicas liegen, und damit für eine quantitative Abschätzung der Adsorption ungeeignet sind. Freies AcTms weist eine intensive Bande bei 2841cm^{-1} auf, die $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ der Trimethoxysilanankergruppe zuzuordnen ist – diese Bande ist beim immobilisierten AcTms nicht oder kaum sichtbar, womit eine sehr weitgehende Hydrolyse der Ankergruppe im Zuge der Adsorption nahe gelegt wird. Eine wichtige Indikatorbande für eine erfolgreiche Adsorption ist die Carbonylschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Moleküls, die sowohl beim freien als auch beim immobilisierten AcTms zu einer starken Bande führt, wobei allerdings deutliche Unterschieden in der genauen Bandenlage erkennbar sind. Während sie beim ungebundenen Molekül bei 1728cm^{-1} liegt, ergibt sich adsorbiert ein Shift zu niedrigeren Wellenzahlen. Die exakte Bandenlage hängt dabei stark vom Bedeckungsgrad des Silicas ab, beginnend bei ca. 1695cm^{-1} bei sehr niedrigen Bedeckungen bis hin zu 1708cm^{-1} für die volle Monoschicht.

Der Grund für dieses Phänomen dürften Wechselwirkungen der polaren Acrylsäuregruppe mit den Oberflächensilanolgruppen des Silicas durch Backbonding sein (die vor allem im Submonoschichtbereich, also für unvollständige Bedeckungen zum Tragen kommen). Derartige Backbondingeffekte sind für kurzkettige Adsorbatmoleküle nicht ungewöhnlich und z.B. von Aminsichten bekannt, wo neben der

Ankergruppe auch die Aminofunktion über Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen an die Oberfläche anbinden kann [03EK].

Abbildung 4.16 IR-Spektren von freiem AcTms (1vol% CCl_4 -Lösung, Transmission) und auf Silica adsorbiertem AcTms (KBr-Pressling, Transmission)



Backbonding steht einer uniformen Orientierung und damit dem Ziel einer möglichst einheitlichen Mikroumgebung des reaktiven Zentrums der adsorbierten Moleküle entgegen. Auch laterale Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle untereinander könnten zu einer Wellenzahlerniedrigung von $\nu(\text{C}=\text{O})$ führen. Weitere Schwingungsabsorptionen finden sich für $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden (1636 und ca. 1620cm^{-1}), sie liegen für freie und immobilisierte Substanz sehr ähnlich, wobei sie auf Silica durch $\delta(\text{OH})$ -Banden von physisorbiertem Wasser überlagert sind, und für $\delta_s(\text{=CH}_2)$ der endständigen Doppelbindung, die für das angebundene Molekül bei 1415cm^{-1} und damit etwas höher als beim freien Molekül (1407cm^{-1}) liegt. Eine Übersicht über die wichtigsten IR-Banden findet sich in Tab.4.2.. Insgesamt ergibt sich bezüglich der charakteristischen Banden eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Spektren, womit AcTms-Monoschichten auf Silica unter den dargelegten einfachen Reaktionsbedingungen zugänglich ist.

Schwingungsbande	Freies AcTms	AcTms-[SiO ₂]
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2841	-
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1728	1695-1708
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1636 u. 1621	1636 u. 1617
$\delta_{\text{s}}(\text{=CH}_2)$	1407	1415

Tabelle 4.2 Schwingungsabsorptionen für freies und immobilisiertes AcTms

Variation des Bedeckungsgrades von AcTms-funktionalisiertem Silica

Neben dem qualitativen Nachweis einer erfolgten Adsorption muss auch der quantitative Aspekt der Immobilisierung beleuchtet werden. Fragen nach der maximal erreichbaren Bedeckung können klären helfen, ob eine Submonolayer-, Monolayer- oder Multilayerbedeckung vorliegt. Die Oberflächenkonzentration von adsorbierten Molekülen ist für deren Oberflächenreaktivität von großer Bedeutung, gewinnen doch, verglichen mit homogenen Reaktionen in Lösung, sterische Faktoren an Bedeutung. Das Ziel einer monoschichtartigen Bedeckung ist damit auch unter dem Gesichtspunkt einer möglichen zunehmenden Unzugänglichkeit der reaktiven Zentren der Monoschicht zu sehen.

Durch Verwendung von unterschiedlichen AcS-Konzentrationen in der Adsorptionslösung konnten bei gleichbleibender Adsorptionszeit unterschiedliche AcTms-Beladungen realisiert werden. Die quantitative Bestimmung wurde über Integration von $\delta_{\text{s}}(\text{=CH}_2)$ durchgeführt. Tab.4.3 enthält die so erreichten Ergebnisse und verdeutlicht, dass mit der angeführten Methode der Bedeckungsgrad des Silica variiert werden kann.

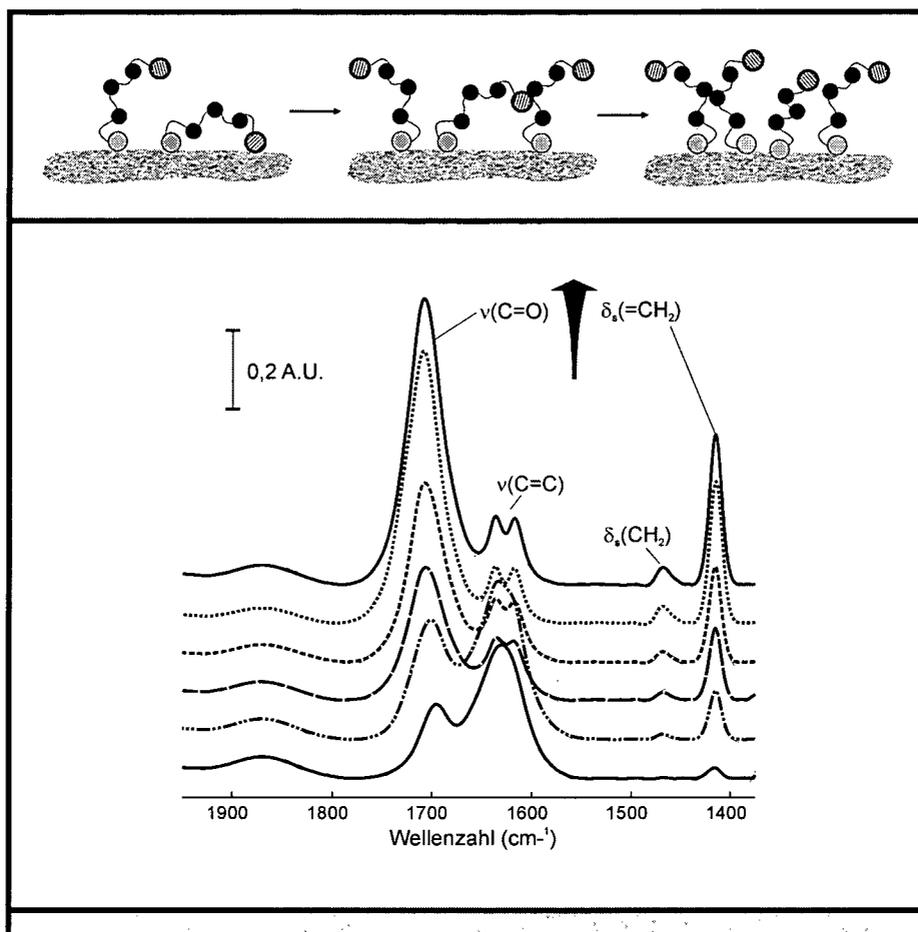
AcTms (μl)	Peakfläche $\delta_{\text{s}}(\text{=CH}_2)$
0	0
1	0,4096
8	1,916
10	2,816
13	3,919
25	3,747
50	5,981
200	5,714

Tabelle 4.3 Variation der Oberflächenbeladung des AcTms-funktionalisierten Silicas

Bis zur Verwendung von 50 μl AcTms (1vol% Lösung) kann eine Erhöhung der Beladung erreicht werden, eine darüber hinausgehende Konzentrationserhöhung der Adsorptionslösung zeigt keinen Effekt mehr (vergleiche $\delta_s(=\text{CH}_2)$ für 50 bzw. 200 μl AcTms in Tab.4.3). Der Adsorptionsprozess scheint selbstregulierend zu sein, da auch bei hohen Konzentrationen an Silan in Toluol (4vol%) und verlängerten Adsorptionszeiten bis hin zu 72 Stunden nur Integralwerte von ca. 6-6,5 erreicht werden. Durch Erhitzen der Adsorptionslösung auf 80°C konnten für $\delta_s(=\text{CH}_2)$ auch Integralwerte bis zu 8 erreicht werden, die allerdings auf Multischichtbildung und Adsorption von Polymerpartikel zurückzuführen sein dürften. Abb.4.17 zeigt die IR-Spektren von AcTms-funktionalisiertem Silica mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden – sowohl die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande als auch die $\delta_s(=\text{CH}_2)$ -Bande nehmen mit steigender Bedeckung zu und sind damit wichtige Indikatorbanden für den erreichten Bedeckungsgrad einer Adsorption von AcTms auf Silica.

Um Richtwerte für den tatsächlich erreichten Bedeckungsgrad zu erhalten, wurden unterschiedliche Adsorptionsansätze mit variierenden Mengen an AcTms in der Lösung für 72h gerührt. Die AcTms-Mengen wurden dabei so gering bemessen, dass bei ausreichend langer Adsorptionszeit in Anbetracht der hohen spezifischen Oberfläche des Silicas eine praktisch quantitative Adsorption zu erwarten war. Tatsächlich fanden sich in der Lösung nach Abtrennen des Silicas nur mehr vernachlässigbare Mengen an AcTms. Aus der Menge an Silan in der Lösung und der daraus resultierenden Beladung des Silicas (Peakfläche von $\delta_s(=\text{CH}_2)$ des beladenen Silicas) kann unter Annahme einer quantitativen Adsorption eine Eichgerade ermittelt werden (Peakfläche von $\delta_s(=\text{CH}_2)$ des beladenen Silicas als Funktion der adsorbierten Silanmenge). Mit dieser Quantifizierungsmethode ergeben sich für die maximal erreichten Werte der Peakfläche von $\delta_s(=\text{CH}_2)$ von ca. 5 - 6 Beladungswerte von knapp 10^{14} Molekülen/ cm^2 . Dieser Wert liegt deutlich unter dem Referenzwert für OTS ($5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/ cm^2), was angesichts des kurzen Alkylspacers und der doch vergleichsweise sperrigen Endgruppe durchaus plausibel erscheint. Jo et al. [99JO] berichten allerdings von Bedeckungen um $3 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 , allerdings unter Verwendung eines Aceton-Wasser-Essigsäuregemisches (10:2:1) als Lösungsmittel, womit Multischichtbildung durch Adsorption von Oligomeren und polymeren Partikeln nicht ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 4.17 IR-Spektren von AcTms-funktionalisiertem Silica (KBr-Presslinge, Transmission) mit unterschiedlichen Oberflächenbeladungen

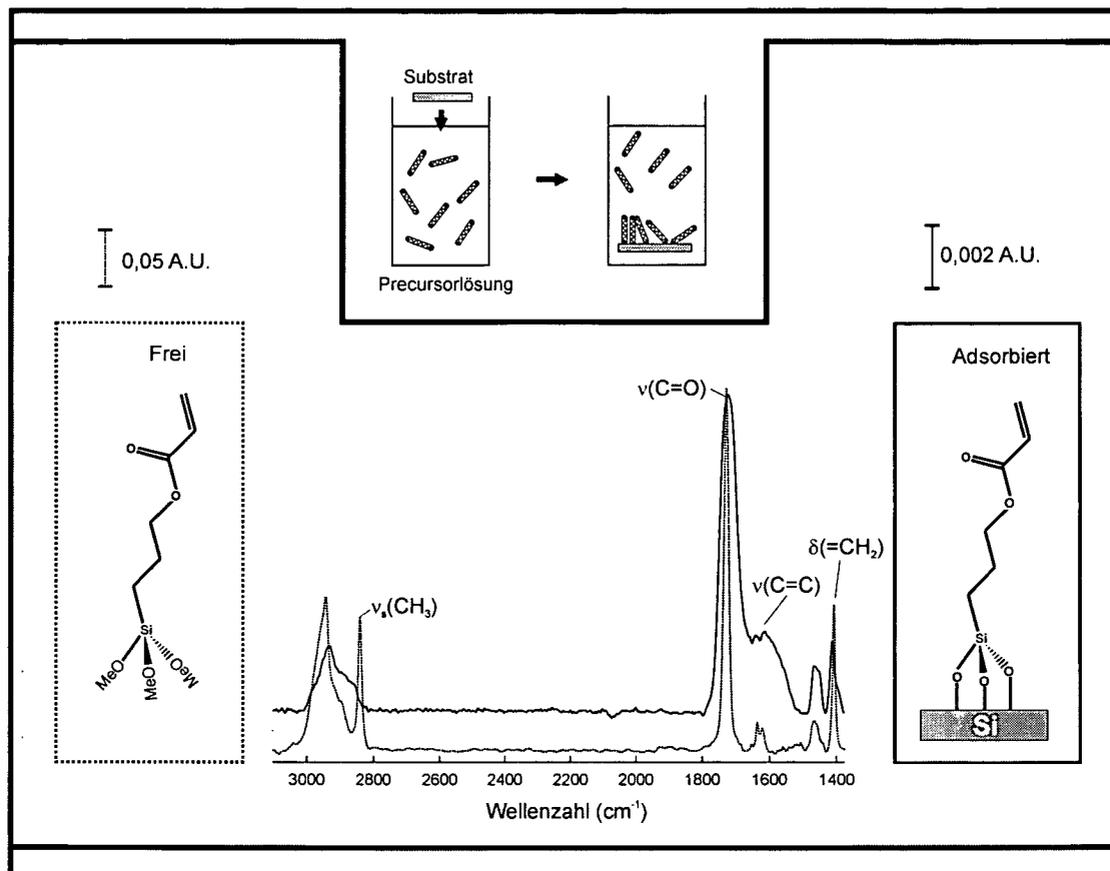


Adsorption von Acrylsäurepropyltrichlorsilan und Acrylsäurepropyltrimethoxysilan auf Si-Wafer

Im Gegensatz zum pulverförmigen Silica wurde für die Wafer neben AcTms auch Acrylsäurepropyltrichlorsilan (AcTcs) verwendet. Dieses zeichnet sich durch eine sehr viel stärkere Hydrolyseneigung und damit viel kürzere Adsorptionszeiten aus. Beim Pulver ist die Verwendung von AcTcs problematisch, da sehr leicht Polymeraggregate auftreten können, die beim Wafer durch Abwischen beseitigt werden können, während sie für Silica praktisch nicht abtrennbar sind und damit bei der anschließenden IR-spektroskopischen Charakterisierung einen höheren Bedeckungsgrad vortäuschen.

Die Vorgehensweise bei der Adsorption von AcTcs und AcTms auf Si-Wafer wurde bereits in Abschnitt 3.3 erläutert. Abb.4.18 zeigt in Analogie zu Abb.4.16 die IR-Spektren einer AcTms-Monoschicht auf einem Si-Wafer (Ge-Si-ATR) und des gelösten Precursormoleküls AcTms. Um die angegebene Schichtdicke von 0,92nm zu erreichen, musste 24h aus Toluol adsorbiert werden.

Abbildung 4.18 IR-Spektren von freiem AcTms (1vol% CCl_4 -Lösung, Transmission) und einer AcTms-Monoschicht auf einem Si-Wafer (Ge-Si-ATR)



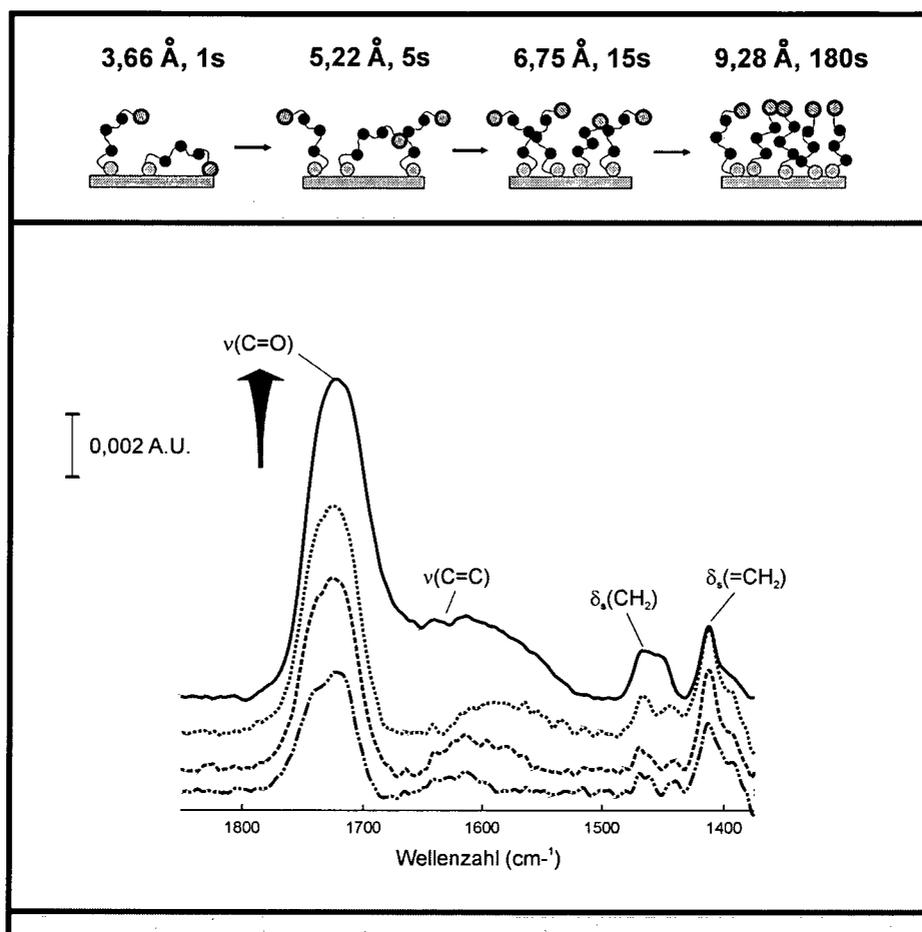
Erneut ergibt sich eine sehr gute qualitative Übereinstimmung der beiden Spektren. Im $\nu(\text{CH})$ -Bereich zeigen sich für den Wafer nur sehr schwache Banden. Bedenkt man, dass selbst geringste Kohlenwasserstoffkontaminationen derartige Bandenintensitäten erreichen können, so sollte dieser Spektrenbereich nicht für die Charakterisierung der Adsorption herangezogen werden. Die wichtigsten Banden sind, in Analogie zur Adsorption auf Silica, die $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Adsorbatmoleküls, deren Maximum auf dem Wafer bei 1723cm^{-1} liegt und damit dem freien Molekül sehr nahe kommt. Ansatzweise sind auch die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden zu erkennen, während die $\delta_{\text{s}}(=\text{CH}_2)$ bei 1412cm^{-1} erneut recht deutlich ist. Die erreichten maximalen Schichtdickenwerte liegen bei ca. $0,9\pm 0,1\text{nm}$ und legen eine monoschichtartige Bedeckung nahe. Über den Ordnungsgrad der Schichten kann kaum eine Aussage getroffen werden. Für Informationen über die Orientierung der Schichtmoleküle wären $\nu(\text{CH})$ -Banden von großer Bedeutung, diese sind allerdings aufgrund der Kürze des Alkylspacers zu schwach und unverlässlich, um Strukturinformation zu liefern. Aus dieser Sicht wären länger-kettige acrylsäurefunktionalisierte Adsorbatmoleküle eine wichtige Ergänzung.

Variation des Bedeckungsgrades von AcTcs-funktionalisierten Si-Wafern

Im Gegensatz zum pulverförmigen Substrat wurde bei Wafern eine variierende Bedeckung durch verschieden lange Eintauchzeiten des Substrates in die Adsorbatlösung (AcTcs in Toluol) bei gleich bleibender Precursorkonzentration erreicht. Abb.4.19 illustriert das Ergebnis einer derartigen Serie, gemessen mit Ge-Si-ATR. Es wird deutlich, dass einzig die $\nu(\text{C}=\text{O})$ die zunehmende Filmbildung in Form eines Ansteigens der Bandenintensität verlässlich reflektiert (tatsächlich ergibt sich für deren Intensität (Peakhöhe), aufgetragen als Funktion der Schichtdicke, ein annähernd lineares Verhalten, womit Orientierungseffekte der Acrylsäurefunktionalität ausgeschlossen werden können und die Bande damit ein Indikator für eine zunehmende Bedeckung ist). Die $\delta_s(\text{=CH}_2)$, die bei Silica als Substrat ein verlässlicher Parameter für den Bedeckungsgrad war, scheint hier bei allen Bedeckungen annähernd gleich stark zu sein. Es muss allerdings angemerkt werden, dass auch die Intensität dieser Bande sehr gering ist und damit nur qualitativ als Indikatorbande für eine erfolgte Adsorption herangezogen werden sollte. Als Screening-Methode für die Bestimmung des Bedeckungsgrades bietet sich vorzugsweise die Ellipsometrie an.

Dennoch ist bemerkenswert, dass auch auf Si-Wafern mit einer einfachen, IR-spektroskopischen single-reflex-Methode Information über ultradünne Filme von kurzkettigen Adsorbatmolekülen auf schnelle Weise gewonnen werden kann. Der Versuch, externe Reflexion als Messmethode für AcTcs-Schichten auf Si-Wafern einzusetzen, lieferte keine brauchbaren Spektren.

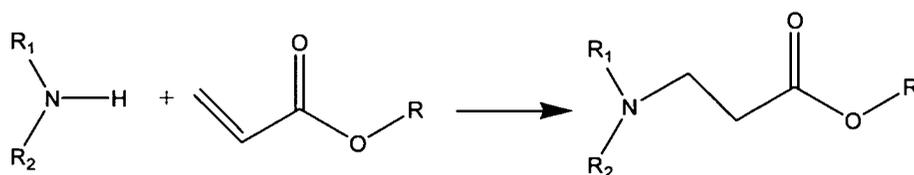
Abbildung 4.19 Variation des Bedeckungsgrades AcTcs-funktionalisierter Wafer (Ge-Si-ATR)



Oberflächenreaktionen von AcTms-funktionalisiertem Silica

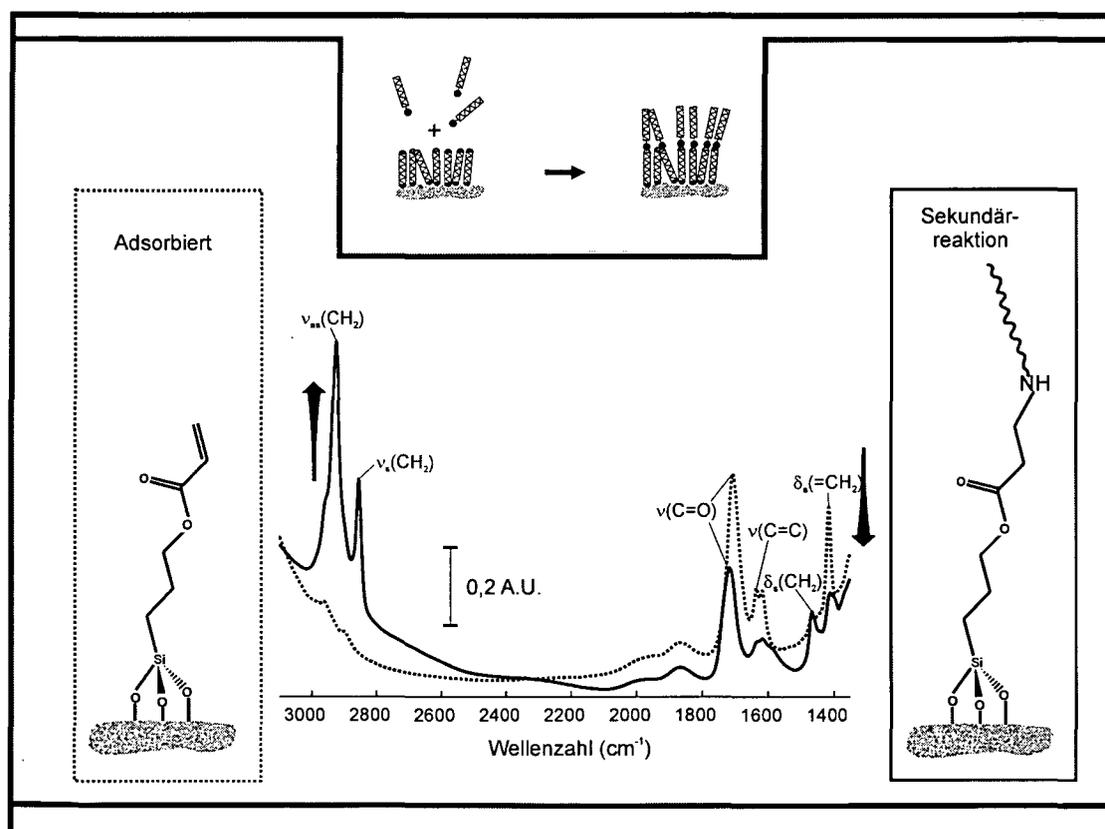
Um die Oberflächenreaktivität von AcTms-funktionalisiertem Silica zu untersuchen bieten sich besonders Michaelreaktionen (Anlagerung von Nukleophilen an aktivierte Doppelbindungen) an. Die Reaktion von Ammoniak oder Aminen mit α,β -ungesättigten Carbonsäureestern ist eine seit langem bekannte, in guter Ausbeute unter sehr milden Bedingungen ablaufende Standardreaktion der synthetischen Chemie. Als Produkte werden β -Aminocarbonsäureester erhalten (Abbildung 4.20). Acrylsäureester reagieren besonders leicht und primäre Amine sind in ihrer Reaktivität über sekundäre Amine zu stellen.

Abbildung 4.20 Anlagerung eines Amins an die aktivierte Doppelbindung eines Acrylsäureesters



Als Reagens für die Anlagerung an immobilisiertes AcTms wurde Octadecylamin (OdA, ein primäres Amin) ausgewählt. Neben der hohen Reaktivität des primären Amins sollte die lange Kohlenwasserstoffkette des OdA eine ausreichende Bandenintensität im IR garantieren. Abb.4.21 zeigt das IR-Spektrum des AcTms-funktionalisierten Silicas vor und nach der Reaktion mit OdA.

Abbildung 4.21 Reaktion von AcTms-funktionalisiertem Silica mit Octadecylamin (OdA) (Transmission, KBr-Presslinge)



Vergleicht man die Werte für das Integral von $\nu(\text{CH})$ vor und nach der Reaktion, so ergibt sich eine Zunahme um den Faktor 11-12. $\nu(\text{C}=\text{O})$ zeigt, zusätzlich zu einer Bandenverbreiterung, einen Shift um etwa 10cm^{-1} und liegt nun bei $1716\text{-}1717\text{cm}^{-1}$. Einen weiteren wichtigen Hinweis liefert die im Primärspektrum deutlich sichtbare $\delta(=\text{CH}_2)$ des Acrylsäureesters bei 1415cm^{-1} . Diese zeigt nach erfolgter Anbindung des Amins eine starke Abschwächung, das Integral verringert sich um ca. 80%.

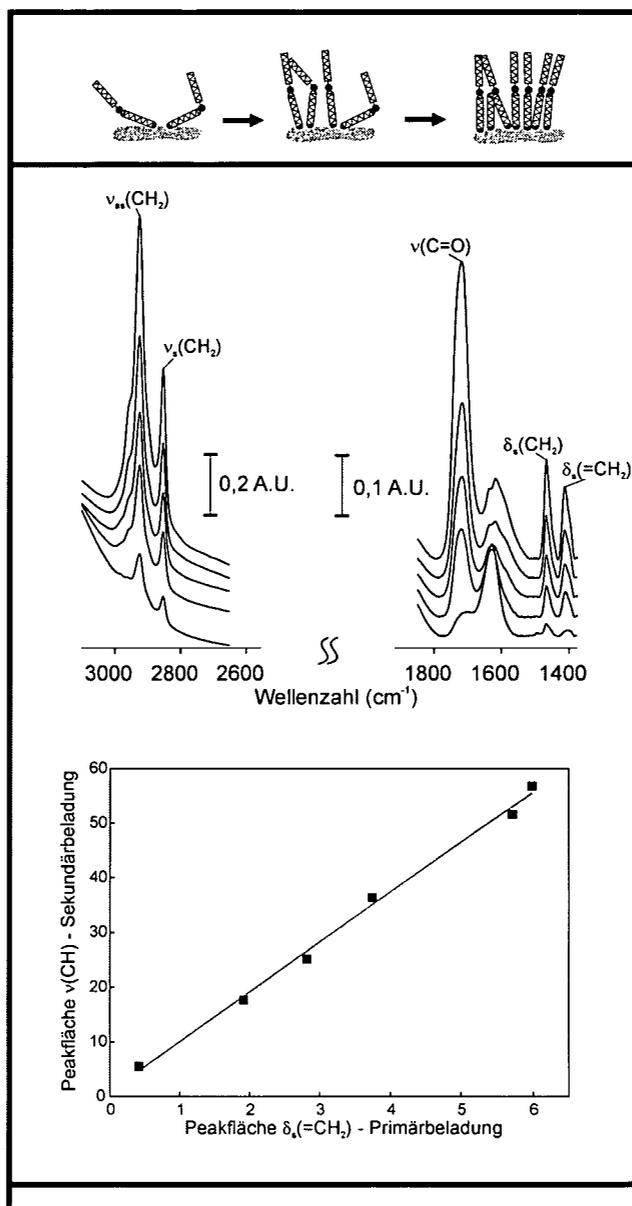
Anzumerken ist, dass das Integral nach der Reaktion schwierig auszuwerten ist, da bei ca. 1390cm^{-1} eine Schulterbande sichtbar wird, die $\delta_s(-\text{CH}_3)$ des anbindenden OdA zuzuordnen sein dürfte. Verwendet man statt der Bandenintegration die Peakhöhe vor und nach der Reaktion als Quantifizierungsmethode, so erhält man Reaktionsausbeuten um 75-80% (für eine exakte Auswertung müsste eine Peakdekonvolution durchgeführt werden, eine Orientierung über das Ausmaß der Reaktion ist aber auch ohne möglich). Bei 1467cm^{-1} zeigt das Primärspektrum eine schwache Bande, die $\delta_s(-\text{CH}_2)$ entspricht. Diese Bande zeigt erwartungsgemäß eine starke Zunahme von 0,8145 auf 3,581, entsprechend einem Faktor 4,4. Die $\nu(\text{C}=\text{C})$, die im Primärspektrum deutlich sichtbar waren, sind nach der Reaktion kaum mehr zu erkennen.

In Summe bestätigt das IR-Spektrum eine sehr weitgehende Anbindung des OdA an den Acrylsäureester unter den gewählten milden Reaktionsbedingungen. Die quantitative Auswertung der verschiedenen Banden ergibt eine Oberflächenreaktion im Ausmaß von ca. 75-80%. In Lösung liegen die Ausbeuten für die Addition primärer Amine bei Raumtemperatur (Methylamin, Ethylamin) bei ca. 80-90% [46ELV][52LEO].

Nachdem bei monoschichtartiger Bedeckung eine sehr weitgehende Reaktion nachgewiesen werden konnte, sollte nun das Reaktionsverhalten bei submonoschichtartiger Bedeckung untersucht werden. Der Frage, inwieweit der primäre AcTms-Bedeckungsgrad mit der anschließenden Anbindung von OdA korreliert, wurde dabei besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Abb.4.22 zeigt die Spektren von AcTms-funktionalisiertem Silica nach der Reaktion mit OdA, wobei von Pulvern mit unterschiedlicher Primärbeladung ausgegangen wurde (ansteigende Beladung von unten nach oben).

Bereits visuell ist ein Zusammenhang zwischen AcTms-Beladung und anschließender Anbindung von OdA sichtbar. Der genaue Zusammenhang zwischen primärer AcTms-Beladung (Integration von $\delta(=\text{CH}_2)$, Abszisse) und anschließender OdA-Anbindung (Integration von $\nu(\text{CH})$, Ordinate) findet sich ebenfalls in Abb.4.22. Der sich ergebende lineare Zusammenhang stellt sicher, dass die Reaktion des Pulvers mit OdA ihren Grund in der durchgeführten Adsorption von AcTms hat. Die Reaktion läuft bei unterschiedlichen Primärbelegungen bis hin zur monoschichtartigen Bedeckung mit gleich bleibender Ausbeute ab, womit sich die Annahme, dass die Zugänglichkeit der Reaktionszentren mit zunehmender Belegung abnimmt, nicht bestätigt. Unbeschichtetes Silica als Blindprobe zeigte keine Anbindung von OdA.

Abbildung 4.22 Reaktion von AcTms-funktionalisierten Silicaprobe (unterschiedlicher Primärbe-
deckungsgrad) mit Octadecylamin (Transmission, KBr-Presslinge)

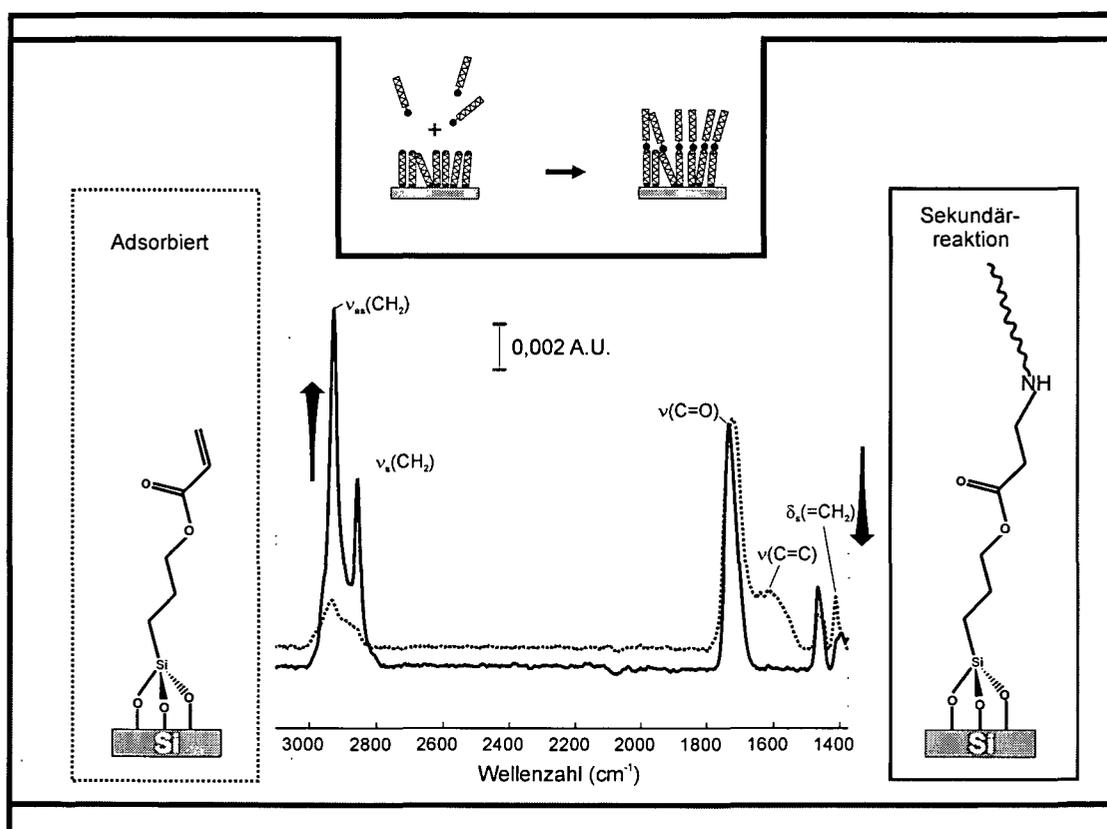


Oberflächenreaktionen von AcTcs-funktionalisierten Si-Wafern

Der Ablauf der Anbindung von OdA an AcTcs-funktionalisierte Wafer wurde in Abschnitt 3.6.1 detailliert beschrieben. Abb.4.23 zeigt das IR-Spektrum eines oberflächenmodifizierten Wafers vor und nach der Reaktion mit OdA. Es kommt in Analogie zum Pulver zu einer starken Zunahme der Bandenintensität im $\nu(\text{CH})$ -Bereich. Unter Einbeziehung der diskutierten Auswahlregeln von Ge-Si-ATR (Abschnitt 2.1.3) kann aus dem hohen Intensitätsverhältnis von $\nu(\text{CH}_2)$ zu $\nu(\text{CH}_3)$ und den Bandenlagen von $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (2928 cm^{-1}) und $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ (2856 cm^{-1}) auf einen weitgehend isotrop orientierten, lose gepackten Kohlenwasserstofffilm als Konsequenz der Anbindung des langkettigen Amins geschlossen werden. Diese Interpre-

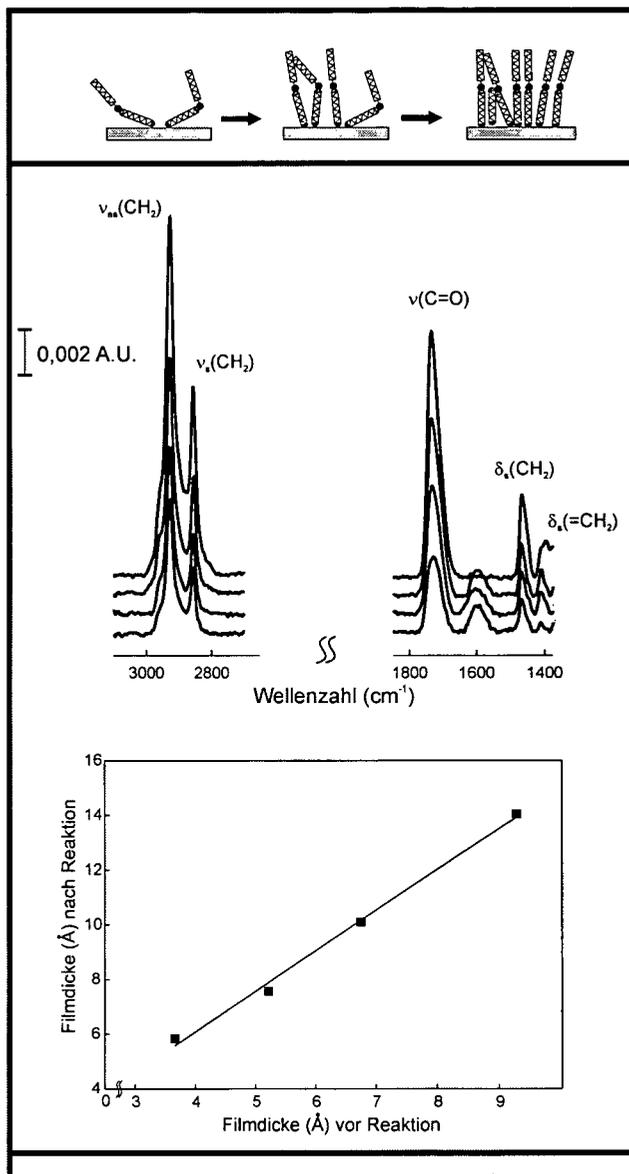
tation wird auch durch die relativ geringe Schichtdickenzunahme zwischen 0,2nm und 0,5nm bestätigt. Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ zeigt einen geringen Shift zu höheren Wellenzahlen ($1723\text{cm}^{-1} \rightarrow 1733\text{cm}^{-1}$), während $\delta_s(\text{CH}_2)$ stark abnimmt (eine quantitative Auswertung dieser Abnahme ist aufgrund der beim Silica bereits angesprochenen, durch die OdA-Anbindung auftauchende, $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Bande schwierig), eine qualitative Abschätzung legt allerdings einen sehr weitgehenden Umsatz der adsorbierten AcTcs-Moleküle nahe. Auffällig ist auch das starke Anwachsen der Bande bei 1467cm^{-1} , die $\delta_s(\text{CH}_2)$ repräsentiert, ein Resultat der Anbindung des langkettigen Amins.

Abbildung 4.23 Anbindung von Octadecylamin an eine AcTcs-Monoschicht auf einem Si-Wafer (Ge-Si-ATR)



Auch bei Si-Wafern kann bei der OdA-Anbindung von unterschiedlichen AcTcs - Primärbeladungen ausgegangen werden, wie in Abb.4.24 illustriert ist. Dabei zeigt sich wie beim Pulver ein eindeutiger Zusammenhang: Desto größer die Primärbeladung, desto mehr OdA wird an die Oberfläche gebunden. Im IR-Spektrum zeigt sich dieses Faktum in Form zunehmender $\nu(\text{CH})$ sowie $\delta_s(\text{CH}_2)$ -Banden. Zusätzlich findet sich Primär- und Sekundärbedeckung in Form ellipsometrischer Schichtdicken gegeneinander aufgetragen, wobei sich erneut ein linearer Zusammenhang ergibt.

Abbildung 4.24 Anbindung von Octadecylamin an AcTcs-Funktionalisierte Si-Wafer mit unterschiedlicher Primärschichtdicke (Ge-Si-ATR)



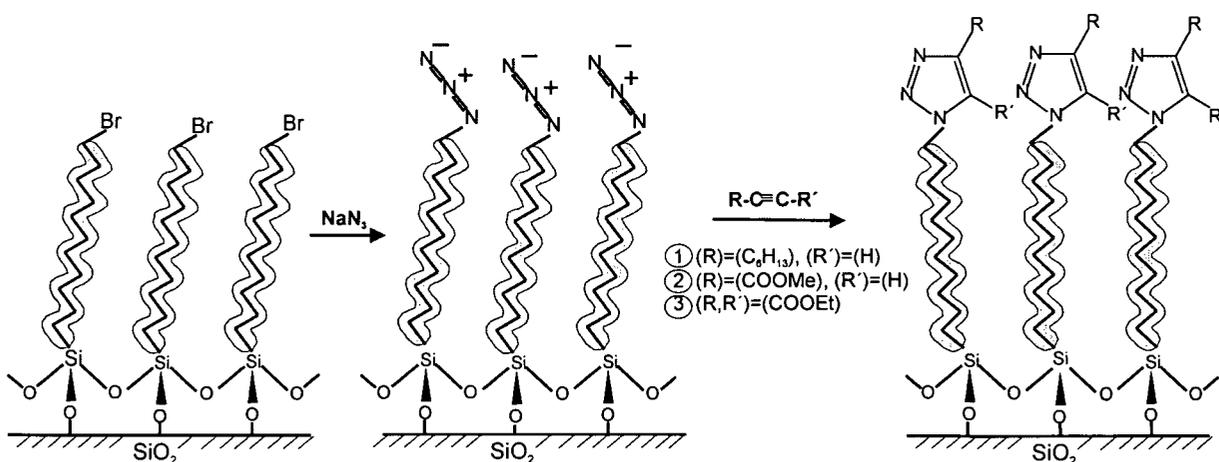
4.2.2 1,3-dipolare Cycloadditionen auf SiO_2 -Substraten

1,3-dipolare Cycloadditionen auf pulverförmigem SiO_2 (Silica)

Huisgen 1,3-dipolare Cycloadditionen stellen eine wertvolle und einfache Möglichkeit zur Oberflächenmodifizierung dar. Die Bedeutung dieser Reaktion für die organische Synthese wurde vielfach dargelegt [84HUI][95SUS][97KAN][02DEM][02ROS] und findet ihren Ausdruck als wichtiger Bestandteil des Click-Chemie-Konzeptes von Barry Sharpless [01KOL]. Der Vorteil der Reaktion liegt darin, dass Azide und Acetylene im allgemeinen leicht einzuführen sind, nicht mit sich selbst reagieren und eine außergewöhnliche Toleranz für andere chemische Funktionalitäten aufweisen. Diese Aspekte zusammen mit den guten Reaktionsausbeuten und den milden Reaktionsbedingungen schaffen ideale Voraussetzungen für die Einführung neuer chemischer Funktionalitäten auf SiO_2 -Oberflächen.

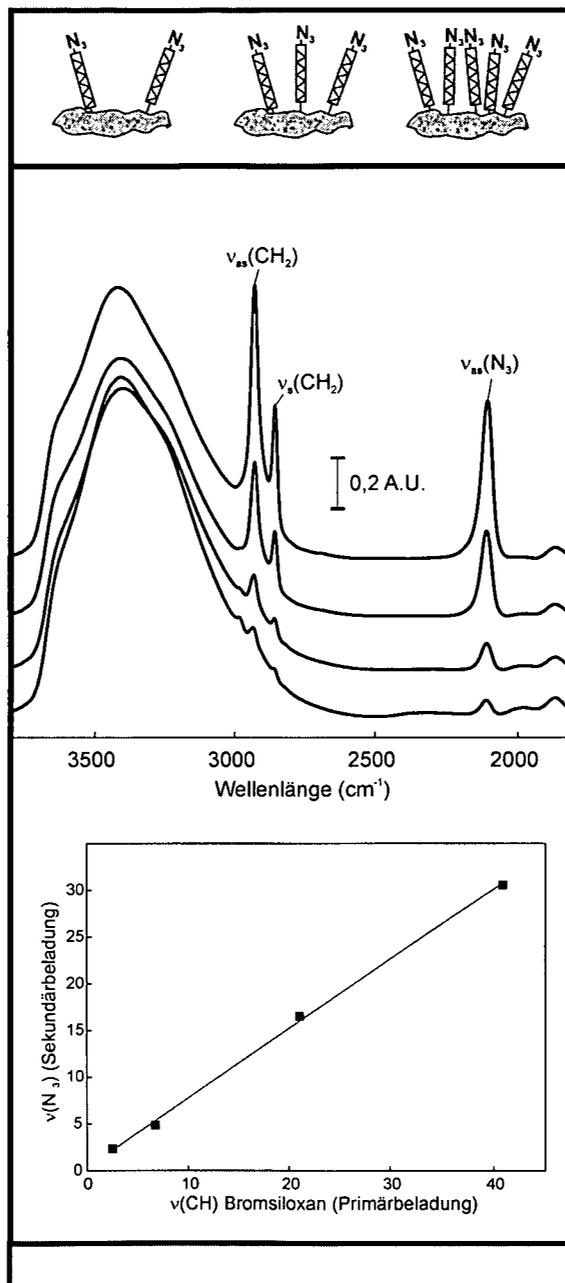
In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion einer azidterminierten Monoschicht auf Silica und Si-Wafern mit unterschiedlich substituierten Alkinen untersucht (Abb. 4.25).

Abbildung 4.25 Reaktion einer azidterminierten Monoschicht mit unterschiedlich substituierten Acetylenen



Zuerst wurde eine azidterminierte Monoschicht durch Adsorption von $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SiCl}_3$ und anschließender Umsetzung des Br-terminierten Layers mit NaN_3 eingeführt (Abschnitt 3.5.2). Abb.4.26 zeigt die IR-Spektren azidterminierter Schichten auf Silica, wobei von unterschiedlichen Primärbeladungen an Bromsiloxan ausgegangen wurde. Während sich im $\nu(\text{CH})$ -Bereich erwartungsgemäß keine spektralen Änderungen nach der Reaktion mit NaN_3 ergeben, findet sich bei 2102 cm^{-1} eine neue, sehr intensitätsstarke Bande, die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ zuzuordnen ist. Da diese starke Bande bei 1,3-diploaren Cycloadditionen mit Alkinen durch die resultierende Triazolbildung verschwinden sollte, stellt sie einen wichtigen Indikator für die erreichte Oberflächenreaktionsausbeute dar.

Abbildung 4.26 IR-Spektren (KBr-Presslinge, Transmission) von azidfunktionalisiertem Silica, ausgehend von unterschiedlichen Primärbeladungen an Br-Siloxan



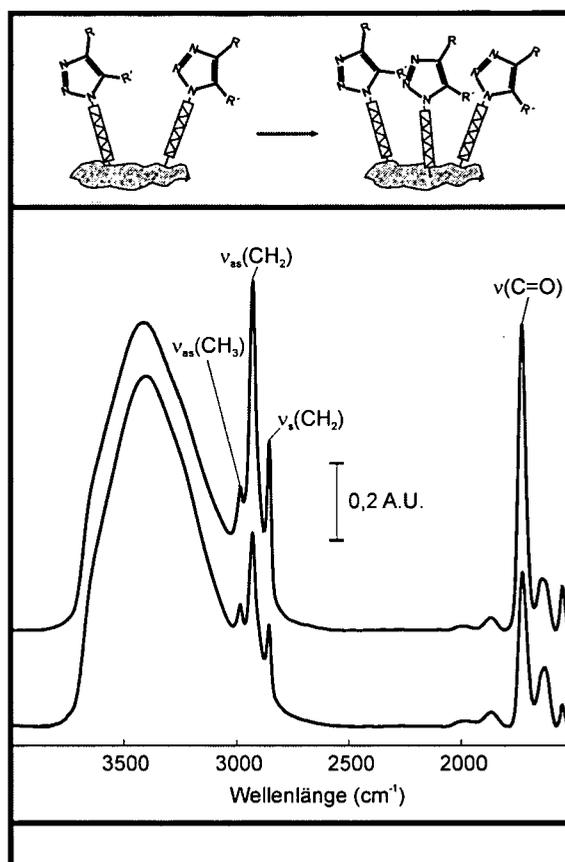
Ähnlich wie bei AcTms auf Silica kann auch bei dieser Reaktion die Oberflächenkonzentration der reaktiven Spezies über weite Strecken variiert werden. Einen wichtigen Hinweis darauf, dass der nukleophile Austausch des endständigen Broms durch das Azidion quantitativ abläuft, zeigt der sich ergebende lineare Zusammenhang zwischen Primärbeladung ($\nu(\text{CH})$ Bromsiloxan) und der Sekundärbeladung mit Azid ($\nu_{as}(\text{N}_3)$). Die Vollständigkeit dieser Reaktion wird auch in anderen Arbeiten bestätigt [98HEIS][96FRY].

Anschließend wurde mit dem Silica mittlerer Azidbedeckung (dritter Punkt der Gerade, Peakfläche $\nu_{as}(\text{N}_3)=16,55$) und dem Pulver mit maximaler Bedeckung

(letzter Punkt der Gerade, Peakfläche $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 48,1$) eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäurediethylester ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$, $\text{R}=\text{R}'=\text{COOC}_2\text{H}_5$), also einem doppelt aktivierten Acetylen, bei 70°C durchgeführt (Reaktionsdurchführung sh. Abschnitt 3.5.3). Dabei sollte ermittelt werden, ob die Cycloaddition unter Bedingungen, die in Lösung einen quantitativen Umsatz garantieren, für die Oberflächenreaktion sowohl bei hoher als auch bei mittlerer Bedeckung vergleichbare Umsätze zeigt.

Abb.4.27 illustriert das Ergebnis der beiden Reaktionen: Sowohl bei hoher als auch bei niedriger Bedeckung ist im IR-Spektrum nach der Reaktion kein Azidpeak mehr sichtbar, ein deutlicher Hinweis auf eine quantitative Reaktion in beiden Fällen.

Abbildung 4.27 IR-Spektren (KBr-Presslinge, Transmission) Anbindung von Acetylendicarbonsäurediethylester an azidfunktionalisiertes Silica mit 2 unterschiedlichen Primärbedeckungsgraden



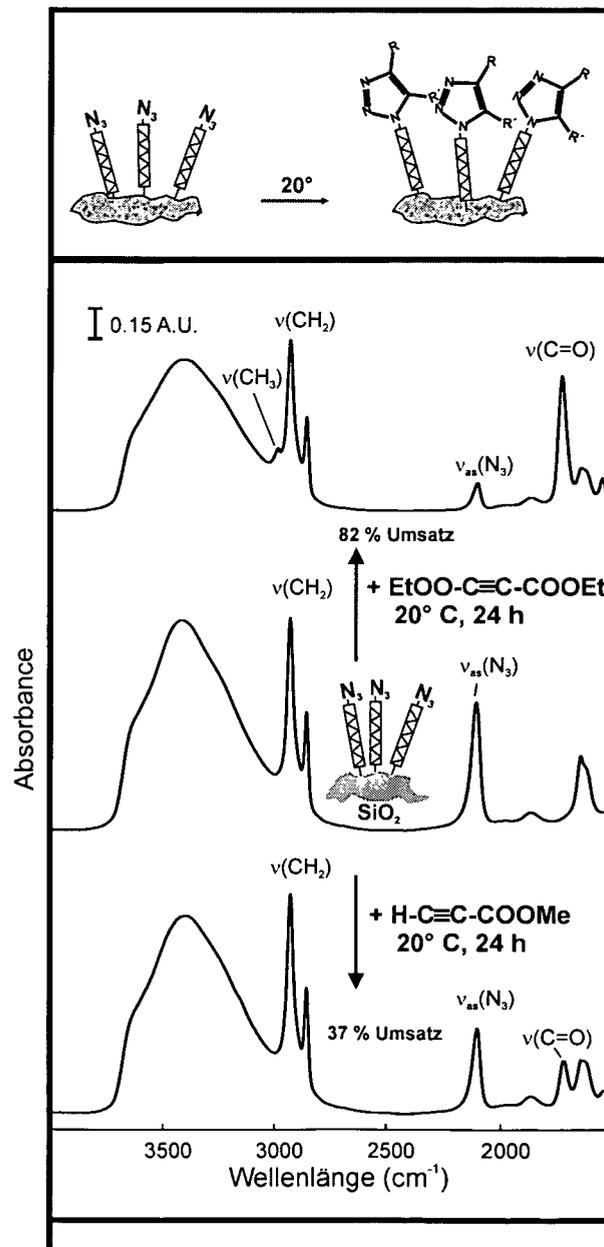
Letzte Zweifel werden bei der genauen Analyse der Peakflächenverhältnisse der sich durch die Anbindung des Acetylenen ergebenden $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Peaks beseitigt: Dieses liegt bei 1,92, während die Peakflächenverhältnisse der $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ der beiden Primärschichten bei 1,84 lag. Eine doppelt so hohe Azidprimärbedeckung führt also auch zu einer doppelt so starken Anbindung von Acetylen an das Pulver.

Selbst bei monoschichtartiger Bedeckung liegt eine praktisch quantitative Reaktion vor. Dies ist überraschend, da der sich durch die Reaktion bildende Triazolring doch sterisch anspruchsvoller ist als die praktisch lineare Azidfunktionalität. Eine Erklärung

wäre, dass der Azidlayer auf dem Silica eine geringere Packungsdichte aufweist als die bekannten, dichtgepackten und hochgeordneten Monoschichten langkettiger Alkyltrialkoxo- oder Alkyltrichlorsilane. Ein weiterer sicherer Hinweis für eine Anbindung des Alkins sind die deutlich sichtbaren $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ -Banden der Esterreste bei 2984cm^{-1} .

Als nächstes wurden die Reaktionsbedingungen untersucht, die eine vollständige Anbindung von Alkinen an azidfunktionalisiertes Silica erlauben. Getestet wurde 2 unterschiedliche Reaktionstemperaturen (70°C und Raumtemperatur) sowie 3 unterschiedlich substituierte Alkine $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}$ (1), COOCH_3 , H (2), COOC_2H_5 , COOC_2H_5 (3)). Abb.4.28 zeigt die IR-Spektren der Pulver nach 24-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur.

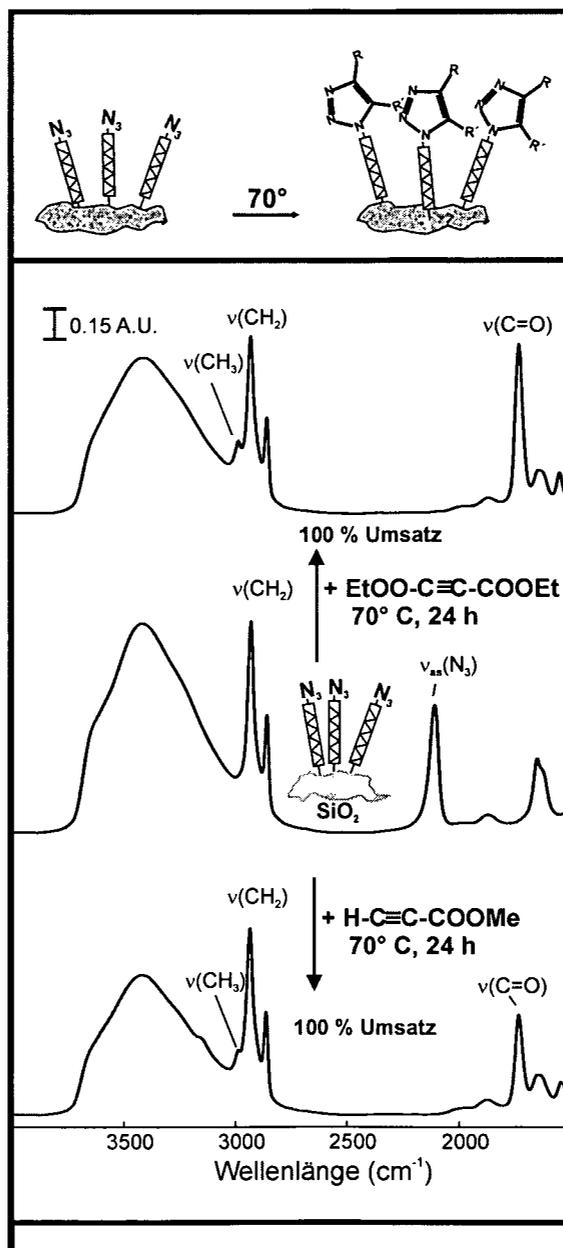
Abbildung 4.28 Reaktion einer azidterminierten Monoschicht auf Silica mit unterschiedlich substituierten Acetylenen bei Raumtemperatur (KBr-Presslinge, Transmission)



Für Verbindung (1), ein unaktiviertes Alkin (keine elektronenziehenden Reste), ergab sich keine Reaktion, das Spektrum ist deshalb nicht dargestellt. Das einfach aktivierte, monosubstituierte Acetylen (2) ergibt einen Reaktionsumsatz von 37% (Verhältnis der Peakflächen von $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ vor und nach der Reaktion), während sich für das doppelt aktivierte Alkin (3) mit 82% Reaktionsumsatz bereits bei Raumtemperatur eine beinahe quantitative Reaktion ergibt – dieses Ergebnis stimmt mit der erwarteten Reaktivitätserhöhung bei Einführung zusätzlicher elektronenziehender Reste überein [84HUI]. Die spektralen Änderungen bestehen im Auftauchen von $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1726cm^{-1} (2), 1732cm^{-1} (3)), der angesprochenen Abnahme von $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ sowie einer entstehenden $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ bei 2984cm^{-1} , die für das monosubstituierte Acetylen (2) kaum sichtbar ist. Alle diese Änderungen reflektieren die Reaktion des terminalen Alkins mit dem Acetylen.

Die gleichen Reaktionen wurden auch bei 70°C ausgeführt, die korrespondierenden IR-Spektren finden sich in Abb.4.29. Das nicht aktivierte Acetylen zeigt neuerlich keine Reaktion, während sich für (2) und (3), basierend auf dem kompletten Verschwinden von $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ und der Intensitätszunahme von $\nu(\text{C}=\text{O})$ verglichen mit dem unvollständigen Umsatz von Abb.4.28, ein quantitativer Umsatz ergibt.

Abbildung 4.29 Reaktion einer azidterminierten Monoschicht auf Silica mit unterschiedlich substituierten Acetylenen bei 70°C (KBr-Presslinge, Transmission)

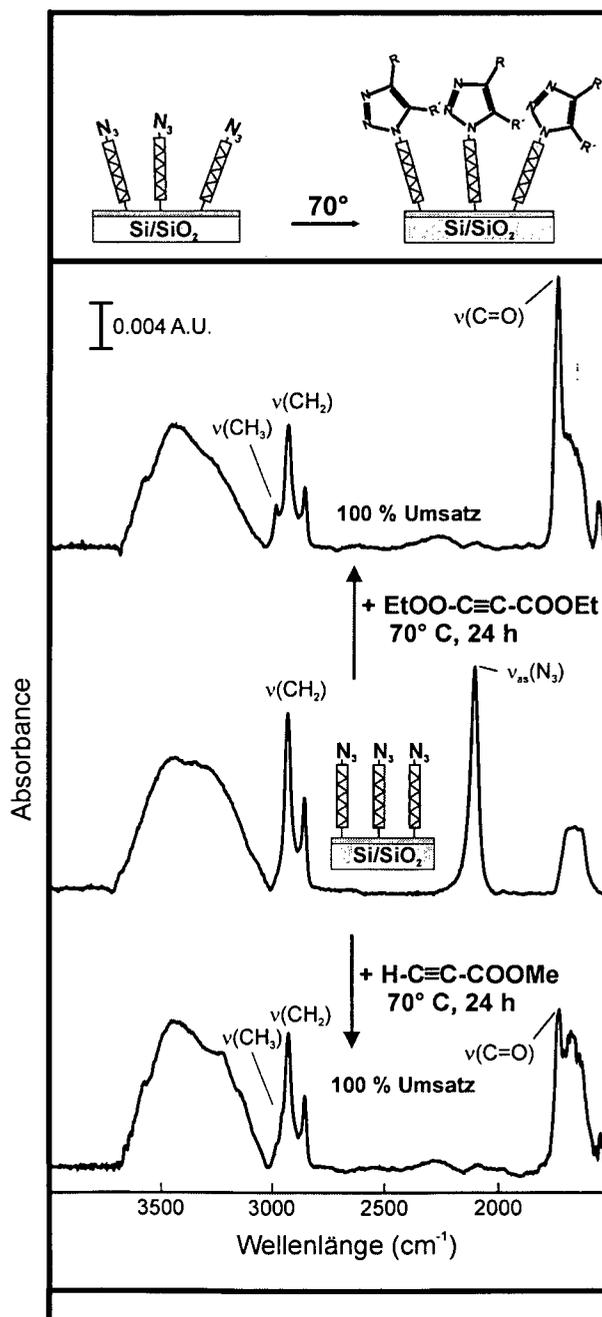


1,3-dipolare Cycloadditionen auf Si-Wafern

Die gleichen Experimente wie für das Silica wurden auch auf Si-Wafern (Si/SiO₂) durchgeführt. Die Reaktion wurde dabei über Ge-Si-ATR und Ellipsometrie verfolgt. Für den Bromsiloxan-Primärlayer wurde eine Schichtdicke von 1,45±0,1nm gemessen, die nach der Reaktion mit NaN₃ praktisch konstant blieb (1,35±0,1nm). Das IR-Spektrum einer azidterminierten Monoschicht auf einem Si-Wafer (Abb.4.30, mittleres Spektrum) zeigt eine starke Bande bei 2102cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$) sowie CH-Streckschwingungen bei 2929cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) und 2956cm⁻¹ ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$). Zieht man die diskutierten Oberflächenauswahlregeln der verwendeten Ge-Si-ATR-Methode, bei

der nur Übergangsdipolmomente mit einer Orientierung senkrecht zur Oberfläche detektiert werden, in Betracht, so deuten die hohen Intensitäten der $\nu(\text{CH})$ -Banden auf eine isotrope, ungeordnete Monoschicht hin. Diese Interpretation wird auch durch die hohe Peakfrequenz der $\nu(\text{CH})$ -Banden unterstützt, die praktisch identisch mit den Spektren auf gepulvertem SiO_2 sind.

Abbildung 4.30 Reaktion einer azidterminierten Monoschicht auf Si-Wafern mit unterschiedlich substituierten Acetylenen bei 70°C (Ge-Si-ATR)



Taucht man diese azidmodifizierte Wafer nun bei 70° für 24h in eine ethanolische Lösung der Acetylene (1) und (2) (sh. Abschnitt 3.6.3), so ergeben sich die gleichen

spektralen Änderungen wie für die pulverförmigen Substrate bei 70° (Abb.4.30): Der $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Peak verschwindet komplett, $\nu(\text{C}=\text{O})$ Peaks bei 1732cm^{-1} (**2**) und 1736cm^{-1} (**3**) tauchen auf und zusätzlich wird eine schwache $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ -Bande bei 2984cm^{-1} sichtbar. Die ellipsometrische Dicke nach der Reaktion betrug $1,83\text{nm}$ für (**2**) und $1,95\text{nm}$ für (**3**).

Betrachte man die Regioselektivität der Reaktion, so können sich bei Addition von (**2**) 2 unterschiedliche Regioisomere bilden. Diese haben den Methoxycarbonyl-substituent entweder in Position 4 oder in Position 5 des 1,2,3-Triazol-Ringes. In Lösung ergibt sich eine 1:1-Mischung der beiden Isomere [02ROS], während durch Anwendung eines Kupfer(I)-Katalysators ausschließlich das 4-substituierte Triazol entsteht. Die IR-Spektren liefern keine Information über die Produktverteilung bei Reaktion auf Silica oder Si-Wafern. Grundsätzlich könnte das 4-substituierte Produkt, wo der Substituent von der Oberfläche wegzeigt, gegenüber dem 5-substituierten Produkt bevorzugt sein.

4.3 IR-Spektroskopische Untersuchung der Wechselwirkung von SAMs mit angepressten Festkörperoberflächen

IR-Spektren von „komprimierten“, zwischen 2 gegeneinander angepressten Festkörpern eingebetteten Monoschichten (gemessen über Ge-Si-ATR oder interner Transmission) können, verglichen mit den korrespondierenden Spektren der unkomprimierten Filme in Kontakt mit Luft, wertvolle Zusatzinformation liefern. Neben druckinduzierten strukturellen Änderungen sind vor allem mögliche chemische Wechselwirkungen der terminalen funktionellen Gruppe mit dem gegenüberliegenden, angepressten Medium, von hohem Interesse. Diese Wechselwirkungen können von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen bis hin zur Ausbildung starker kovalenter Bindungen reichen – Letztere sind hinsichtlich eines möglichen Low-Temperature-Waferbonding von höchstem Interesse.

Auch für Anwendungen wie molekulare Schalter oder monolayerbasierten Transistoren sind Erkenntnisse über die Struktur dieser „buried interfaces“, wo Ladungen basierend auf einzelnen Molekülen oder Molekülgruppen über die Fest-Fest-Grenzfläche transportiert werden sollen, hochinteressant.

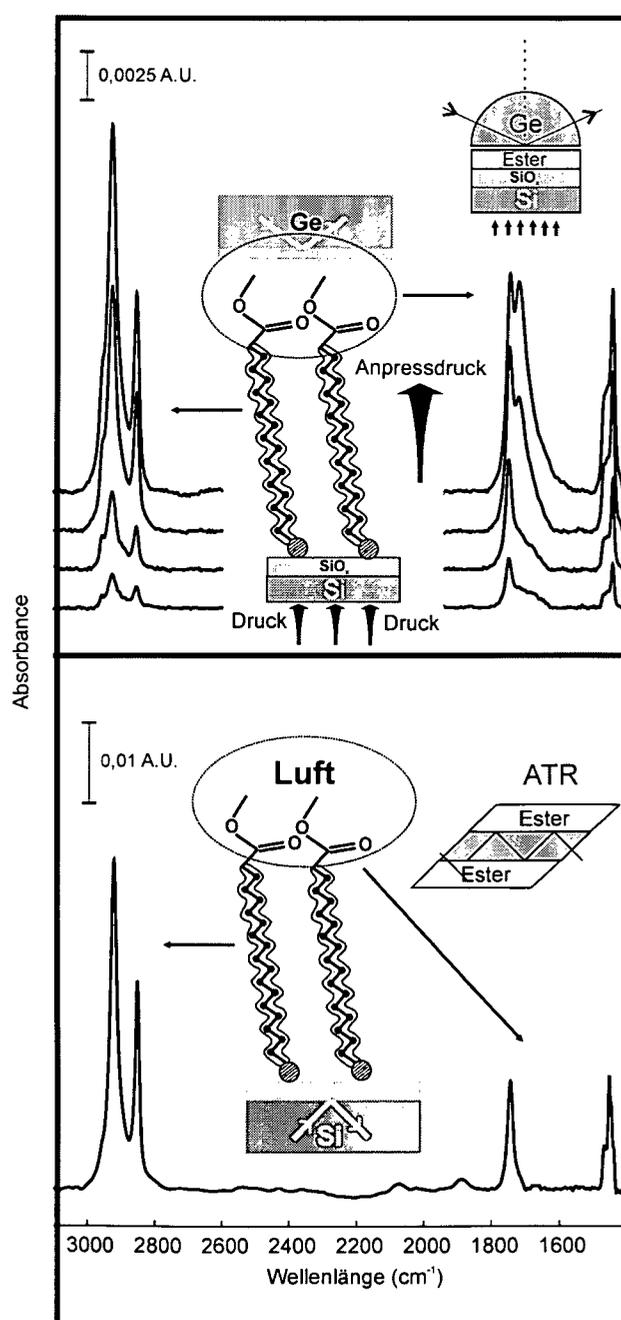
In der vorliegenden Arbeit wurde als Modellsystem ein langkettiger Ester mit einer Trichlorsilankengruppe ($\text{Cl}_3\text{-Si-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOCH}_3$, sh. Abschnitt 3.3 und Abschnitt 4.1.1) auf Si-Wafern immobilisiert und anschließend durch Anpressen gegen oberflächemodifiziertes Si (Interne Transmission) oder Ge (Ge-Si-ATR) IR-spektroskopisch charakterisiert. Neben strukturellen Änderungen durch Kompressionseffekte lag das Augenmerk auf möglichen Wechselwirkungen der polaren, terminalen Estergruppe mit der anliegenden, angepressten Festkörperoberfläche. Ist, wie basierend auf den in Abschnitt 4.1.1 diskutierten Ergebnissen, durch Anpressen der planen Festkörper tatsächlich ein praktisch atomarer Kontakt der eingebetteten Monoschicht zumindest lokal möglich, so sollten polare Bindungen und Gruppen, die zu Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen (etwa mit der gegenüberliegenden Oberfläche) befähigt sind, gewissermaßen ein interner Sensor für die Qualität des Kontaktes sein.

4.3.1 Wechselwirkung von esterterminierten Monoschichten mit angepressten Festkörperoberflächen

In Abschnitt 4.1.1 wurde die Monoschichtbildung des verwendeten Esters durch Auswertung der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungsabsorptionen, basierend auf Ge-Si-ATR-Spektren gemessen bei Maximaldruck, diskutiert. In diesem Abschnitt wird die Diskussion auf eine Anpressserie einer vollen Estermonoschicht, also eine Abfolge von Ge-Si-ATR Spektren gemessen bei ansteigendem Anpressdruck, erweitert, wobei der Schwerpunkt auf der polaren Carbonylbande $\nu(\text{C=O})$ der terminalen Estergruppe liegt. Abb.4.31 zeigt eine derartige Anpressserie eines esterfunktionalisierten Si-Wafers gegen einen Ge-Kristall als Einfallsmittel (Ge-Si-

ATR). Neben den sich verstärkenden $\nu(\text{CH})$ -Banden und der $\delta_s(\text{CH}_3)$ bei 1439cm^{-1} ist besonders die Carbonylbande interessant: Während sie bei niedrigen Drücken zwar einen asymmetrischen Peak, aber nur ein Peakmaximum bei 1746cm^{-1} aufweist, taucht bei mittleren und höheren Drücken eine deutliche, zweite Bande bei 1716cm^{-1} auf, die im letzten Spektrum bei Maximaldruck beinahe ebenso stark wie die Carbonylbande bei 1746cm^{-1} ist. Als Vergleich ist ein Spektrum einer Estermonoschicht auf Si, gemessen über multi-Reflex-ATR, dargestellt, wo die Carbonylbande annähernd symmetrisch ist und ein Peakmaximum bei 1743cm^{-1} mit einer schwachen Schulter im niederfrequenten Ast aufweist.

Abbildung 4.31 Abfolge von Ge-Si-ATR Spektren einer esterterminierten Monoschicht $\text{O}_x\text{-Si}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$ auf einem Si-Wafer, gemessen bei verschiedenen Anpressdrücken



Eine mögliche Interpretation dieses Sachverhaltes ergibt sich in der Annahme einer tatsächlichen Wechselwirkung der terminalen Estergruppe mit dem gegenüberliegenden Germaniumoxid bzw. dessen Oberflächenhydroxylgruppen. Nach einer ersten Abschätzung (basierend auf den Peakintensitäten) liegen ca. 50% der Estergruppen in Wechselwirkung mit der Germaniumoxidoberfläche vor, womit tatsächlich ein sehr weitgehender Kontakt der beiden Festkörpergrenzflächen indiziert wird. Dass Estergruppen mit Hydroxylgruppen von Festkörpern über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken, ist bekannt [04BRA]. Es handelt sich dabei um eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung, wobei die Carbonylgruppe als Elektronendonator und die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe als Elektronenakzeptoren fungieren. Dies resultiert in einer Änderung der Kraftkonstante der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung und damit in einem Peakshift (i.a. zu niedrigeren Wellenzahlen) [84FOW]. Van den Brand et al. untersuchten die Wechselwirkung von verschiedenen Estermolekülen mit Aluminiumoxid und fanden für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Streckschwingung der adsorbierten Estermoleküle ebenfalls 2 Banden, getrennt durch $20\text{-}30\text{cm}^{-1}$, die sie wechselwirkenden und nicht wechselwirkenden Carbonylgruppen der adsorbierten Estermoleküle zuschrieben.

Vermindert man, ausgehend vom mit maximalen Druck angepressten Wafer, den Anpressdruck, so zeigt sich, dass der Effekt reversibel ist, d.h. die den wechselwirkenden Estergruppen zugeschriebene Carbonylbande bei 1716cm^{-1} nimmt wieder ab, bis schließlich erneut eine nur geringfügig wechselwirkende Estermonoschicht, illustriert durch das unterste Spektrum in Abb.4.31, erreicht wird. Dies verdeutlicht, dass die Esterfunktionalität chemisch intakt bleibt und nicht z.B. durch Verseifung, wie sie bei Wechselwirkung mit Aluminiumoxid bei erhöhten Temperaturen bekannt ist [01ÖDE], zerstört wird. Fallweise trat ein Bonding der beiden Festkörper auf, der angepresste Wafer klebte am Ge-Kristall fest und konnte nur durch intensive Behandlung im Ultraschallbad entfernt werden.

Um die Interpretation einer Oberflächenwechselwirkung des immobilisierten Esters bei Anpressvorgängen zu verifizieren, wurden auch interne Transmissionsmessungen herangezogen. Anpressen einer Estermonoschicht gegen natives Siliziumoxid sollte ebenfalls eine, möglicherweise noch weitergehende Wechselwirkung (durch geringere Oberflächenrauigkeit und höhere Oberflächenhydroxyldichte des Siliziumoxids) zeigen. Zusätzlich kann Siliziumoxid (wesentlich einfacher als Germaniumoxid) chemisch modifiziert werden, z.B. durch die auf dem self-assembly-Prozess basierende Abscheidung von Monoschichten. Als Messanordnung wurde auf eine Si-Halbkugel als Einfallsmittel eine Estermonoschicht adsorbiert und anschließend verschieden vorbehandelte Si-Wafer angepresst. Die Messanordnung wurde bereits in Abschnitt 3.7.4 diskutiert, als Unterlage diente wiederum ein goldbeschichtetes Glasplättchen. Damit ergibt sich eine Mischung aus interner Transmission bei Durchtritt der Strahlung durch die Si-Si-Grenzfläche und verstärkter externer Reflexion bei anschließender Rückreflexion der Strahlung an der Grenzfläche Si-Gold. Da allerdings ausschließlich das Einfallsmittel (Si-Halbkugel) esterfunktionalisiert ist, finden sich Esterbanden ausschließlich in Form eines internen Transmissionsspektrums wieder. Charakterisiert wird also wieder ein „buried

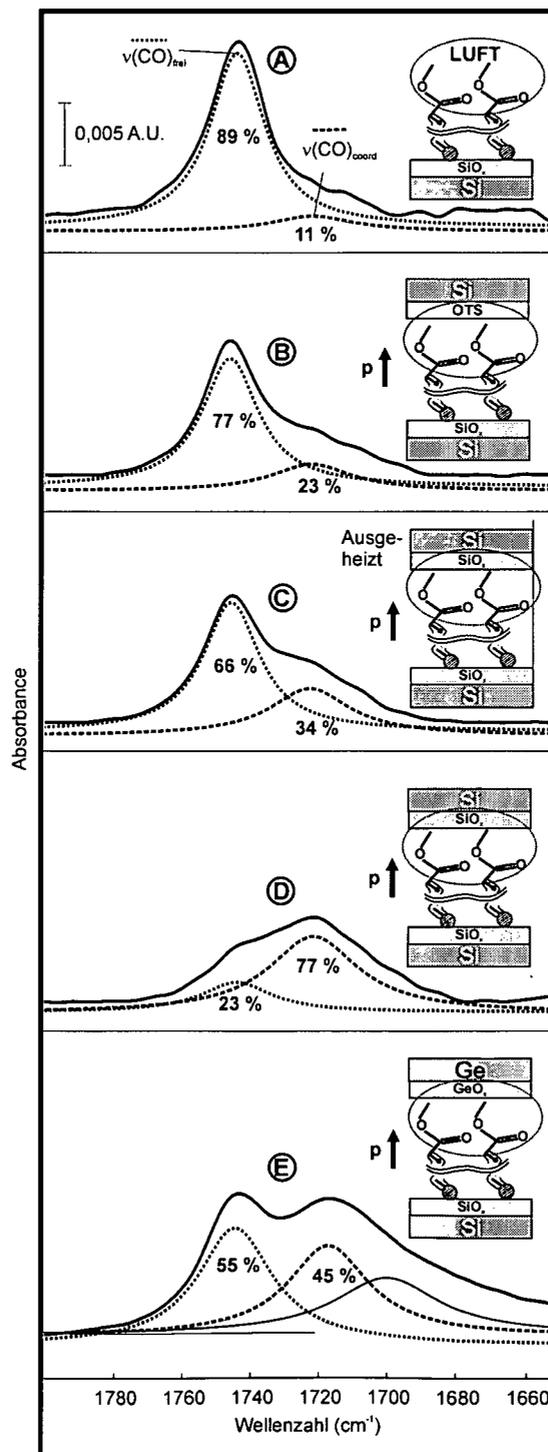
interface“, im Gegensatz zu Ge-Si-ATR allerdings eine Si-Si-Grenzfläche mit einer dazwischen eingebetteten Estermonoschicht.

Abb.4.32 zeigt die Spektren (gemessen bei Maximaldruck), wobei der angepresste Wafer unterschiedliche Vorbehandlungen erfuhr. Von oben nach unten findet sich zuerst als Vergleich ein herkömmliches (multi-Reflex) ATR-Spektrum (**A**), gefolgt von 3 internen Transmissionsspektren (**B-D**), wobei die auf dem Kristall adsorbierte Esterschicht mit einem OTS-beschichteten Wafer (**B**), einem nativen, aber bei 200° ausgeheizten Si-Wafer (**C**) und einem nativen Si-Wafer (**D**) kontaktiert wurde. Abschließend findet sich das bereits in Abb.4.31 dargelegte Spektrum der Ge-Si-ATR-Messung (gemessen bei maximalem Druck) (**E**). Die beobachteten Carbonylpeaks wurden über ein Peak-Dekonvolutionsprogramm aufgetrennt, womit separate $\nu(\text{C=O})$ -Peaks für wechselwirkende und freie Estergruppen erhalten wurden. Das ATR-Spektrum, bei dem die Estermonoschicht in Kontakt mit Luft ist, zeigt eine eindeutige Dominanz der freien $\nu(\text{C=O})$ -Bande bei 1743 cm^{-1} (Peakflächenanteil 89%), während wechselwirkende Estergruppen ergänzend mit 11% nur zu einem sehr geringen Anteil präsent zu sein scheinen – dieser Restanteil könnte durch Wechselwirkung einzelner terminaler Estergruppen mit der Substratoberfläche durch Backbonding erklärt werden. Bereits in Abschnitt 4.1.1 wurde deutlich, dass die Estermonoschichten bezüglich ihres Ordnungsgrades nicht an die anisotropen, hochgeordneten OTS-Schichten heranreichen (höhere Intensität und Bandenlage der $\nu(\text{CH}_2)$), womit derartige Defekte in der Filmstruktur denkbar sind. Spektrum (**B**) zeigt, vergleichbar mit (**A**), ebenfalls nur eher geringe Wechselwirkungen (77 % $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$, 23 % $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$). Da die Wechselwirkung auf Lewis-Säure-Base-Bindungen zwischen der polaren C=O-Bindung und den Oberflächenhydroxylgruppen zurückgeführt wurde, überrascht dieser Sachverhalt nicht: Ein hochgeordneter, apolarer OTS-Film zeigt keine reaktiven Zentren für derartige Wechselwirkungen und sollte so bei Anpressen gegen die Estermonoschicht zu einem weitgehend ungestörtes Esterspektrum führen. Dass dennoch ca. ein Viertel der Estermoleküle im Wechselwirkungsstatus vorliegt, könnte neben dem angesprochenen Backbonding auch an Resten von physisorbiertem Wasser liegen, die auf den Filmen präsent sind und so bei Druck ebenfalls Wechselwirkungen induzieren könnten. Eine wichtige Ergänzung bilden die Spektren (**C**) und (**D**): Während für ausgeheizte Si-Wafer, wo die Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen durch Kondensationsreaktionen stark vermindert wird, eine Wechselwirkung ebenfalls stark zurückgedrängt werden kann (66 % $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$, 34 % $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$), ergibt sich für einen nativen Si-Wafer ein völlig anderes Bild: Es dominiert $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$ (77%), während $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$ ergänzend nur mehr mit 23% existent ist. Der native Siliziumwafer mit seinem an Oberflächenhydroxylgruppen reichen Oxid führt also zu einer sehr umfassenden Wechselwirkung. Der Vergleich von (**C**) und (**D**) ist auch deswegen so wertvoll, da Substrate mit identischen Oberflächeneigenschaften hinsichtlich ihrer Rauigkeit verglichen werden, während allein die reaktiven, zu Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen befähigten, Zentren verändert werden.

Es soll noch angemerkt werden, dass zusätzlich als Vergleich zu Spektrum (**B**) auch ein alkoholfunktionalisierter Si-Wafer (hergestellt durch Reduktion des langkettigen

Esters) angepresst wurde. Dessen Aufspaltungsmuster bezüglich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden ist vergleichbar mit dem Ge-Si-ATR-Spektrum, womit sich auch für einen hydroxyterminierten Kohlenwasserstofffilm mit seiner polaren Endgruppe im Gegensatz zum unreaktiven, apolaren OTS-Film, starke Wechselwirkungen ergeben. Zuletzt (E) findet sich das bereits für Abb.4.31 diskutierte Ge-Si-ATR-Spektrum bei Maximaldruck.

Abbildung 4.32 IR-Spektren (ATR (A), interne Transmission (B-D), Ge-Si-ATR (E)) charakterisieren die Wechselwirkung einer esterterminierten Monoschicht auf Silizium mit verschiedenen Medien



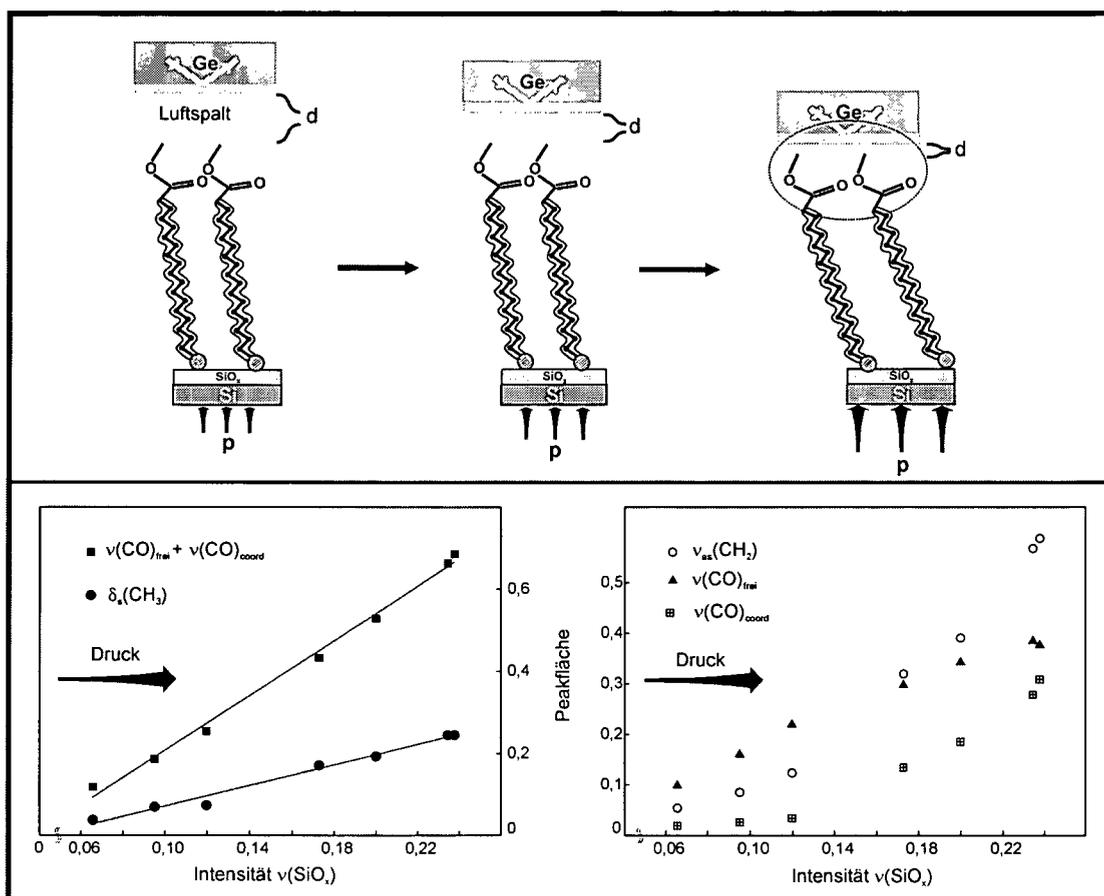
Nachdem sichergestellt ist, dass die Aufspaltung der $\nu(\text{C=O})$ -Bande eine Konsequenz der Wechselwirkung mit verschiedenen Oberflächen ist, sollte eine genaue Analyse der einzelnen Bandenintensitäten einer Anpressserie (gemessen mit Ge-Si-ATR, Abb.4.31) einerseits das genaue Verhältnis von wechselwirkenden und freien Estergruppen bei bestimmten Anpressdrücken klären und weiters mögliche Kompressionseffekte auf die Monoschicht offen legen. Abb.4.33 zeigt den Gang der wichtigsten Esterbanden eines vollen Films (als Peakfläche) mit steigendem Anpressdruck (repräsentiert in Form der steigenden Intensität der SiO_x -Bande). Dabei wird deutlich, dass sowohl $\delta_s(\text{CH}_3)$ als auch die Summe aus $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$ und $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$ ein lineares Verhalten in Abhängigkeit vom Anpressdruck zeigen. Die Übergangsdipolmomente dieser Banden zeigen also keinerlei Orientierungsänderung mit ansteigendem Druck und sind damit genauso wie $\nu(\text{SiO}_x)$ ein Maß für den erreichten Anpressdruck, die daraus resultierende Spaltdicke der Grenzfläche Ge-Si und die sich so ergebende Bandenverstärkung. Anders verhält es sich mit den rechts dargestellten, getrennt aufgetragenen Peakflächen für $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$ und $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$: Die freie, ungestörte Carbonylbande, repräsentativ für den freien Ester, zeigt mit steigendem Anpressdruck eine Bandenverstärkung, diese Kurve flacht allerdings immer mehr ab. Dieses Abweichen von einem linearen Verstärkungsverhalten kann entweder über eine Orientierungsänderung der Esterfunktionalität oder durch eine Abnahme der Oberflächenkonzentration des freien Esters erklärt werden. Da Orientierungseffekte aufgrund des linearen Verlaufes der Summe der Peakflächen von $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$ und $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$ bereits ausgeschlossen wurden, bleibt nur die Abnahme der Oberflächenkonzentration des freien Esters übrig. Entsprechend umgekehrt verhält es sich mit den koordinierten Estergruppen: Sie zeigen spiegelbildlich zu $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$ ein Abweichen vom linearen Verstärkungsverhalten in Form einer immer höheren Steigung der Kurve, ihre Oberflächenkonzentration nimmt also immer mehr zu.

Dieses Verhalten entspricht prinzipiell den Erwartungen und ergibt sich prinzipiell bereits visuell aus der in Abb.4.31 dargestellten Ge-Si-ATR-Anpressserie: Druck-erhöhung einhergehend mit Spaltdickenerniedrigung begünstigt selbstverständlich das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen mit der gegenüberliegenden Oberfläche und verschiebt das Gleichgewicht in Richtung wechselwirkender Carbonylbanden.

Zusätzlich findet sich in Abb.4.33 die $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ als Funktion von $\nu(\text{SiO}_x)$ dargestellt. Erstaunlicherweise zeigt sich auch dort ein starkes Abweichen von einem linearen Verstärkungsverhalten. Da für die unreaktiven CH_2 -Gruppen (die zusätzlich großteils im langkettigen Alkylspacer „eingegraben“ sind) chemische Wechselwirkungen praktisch ausgeschlossen werden können, bleibt nur eine Orientierungsänderung der Alkylketten als Erklärung. Die positive Abweichung vom linearen Verhalten bedeutet (in Anbetracht der in Abschnitt 2.1.3 diskutierten Auswahlregeln für Ge-Si-ATR) einen stärkeren Neigungswinkel der Alkylketten als Konsequenz der steigenden mechanischen Belastung durch den steigenden Anpressdruck. Es kommt also tatsächlich zu Deformationserscheinungen und möglicherweise auch zu einem Übergang zu einer isotroperen Filmstruktur. Da allerdings die Peaklagen von

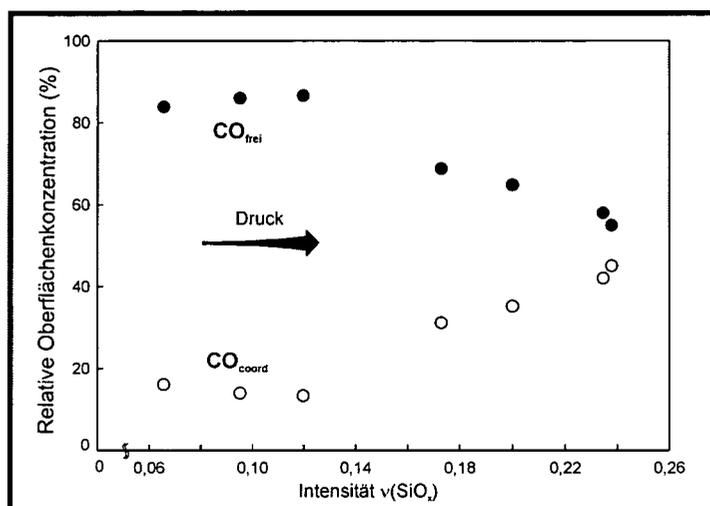
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ und $\nu_s(\text{CH}_2)$ praktisch unverändert bleiben, dürfte sich die Packungsdichte nur innerhalb geringer Grenzen ändern (tatsächlich ist es zwar denkbar, dass Anlegen eines Druckes zu einer isotroperen Filmstruktur führt, prinzipiell sollte sich die Packungsdichte der Filmmoleküle durch Druckerhöhung eher erhöhen).

Abbildung 4.33 Intensitätsverhalten der charakteristischen IR-Banden (Ge-Si-ATR, Anpressserie) einer Estermonoschicht mit steigendem Anpressdruck



Ergänzend zeigt Abb.4.34 die relativen Oberflächenkonzentrationen von $\text{C}=\text{O}_{\text{frei}}$ und $\text{C}=\text{O}_{\text{coord}}$ in Abhängigkeit vom Anpressdruck (berechnet aus den jeweiligen Peakflächenanteilen). In Übereinstimmung mit Ab.4.33 zeigt sich, dass bis hin zu mittleren Anpressdrücken ($\nu(\text{SiO}_x)$ ca. 0,12) die freie Esterform dominiert, da die Spaltdicke offenbar noch keine Wasserstoffbrückenbindungen erlaubt. Diese werden erst bei höheren Drücken, wo es offenbar zum unmittelbaren Kontakt der beiden Grenzflächen kommt, möglich – als Konsequenz findet sich ein starker Abfall der Oberflächenkonzentration der freien Esterspezies, während wechselwirkende Moleküle stark zunehmen.

Abbildung 4.34 Oberflächenkonzentrationen $C=O_{\text{frei}}$ und $C=O_{\text{coord}}$ bei verschiedenen Anpressdrücken von Ge-Si-ATR-Messungen



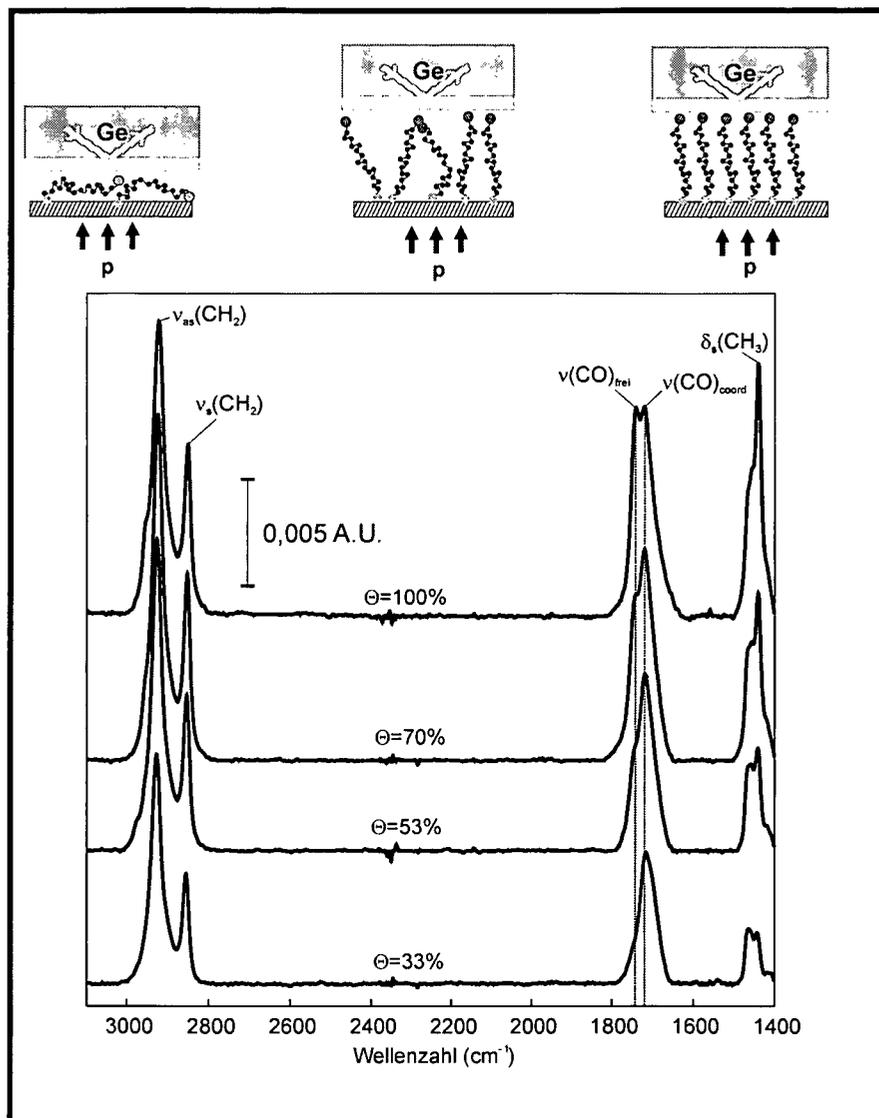
Infrarotspektroskopie kann also substantiell zur Charakterisierung derartiger „buried interfaces“ beitragen. Über das Verhalten einzelner Peaks der vollen Monoschicht kann deren Kompressibilität und im Falle der Banden terminaler Gruppen auch mögliche chemische Wechselwirkungen mit angepressten, oberflächenmodifizierten Festkörpern einfach und schnell untersucht werden.

4.3.2 Wechselwirkung von esterterminierten Submonoschichten mit angepressten Festkörperoberflächen

Nachdem über Ge-Si-ATR-Anpressserien und interne Transmission wichtige Strukturinformation über Estermonoschichten auf Siliziumwafern gewonnen werden konnte, sollten die Messungen nun auch auf den Submonoschichtbereich ausgeweitet werden. Bereits in Abschnitt 4.1.1 wurde das Wachstum und der Ordnungsprozess anhand des Intensitätsganges der $\nu(\text{CH})$ -Banden diskutiert und so die hohe Aussagekraft von Ge-Si-ATR-Messungen illustriert. Ergänzend sollte nun die wechselwirkungssensitive $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande, die für volle Monoschichten wichtige Einblicke in Wechselwirkungen eines relativ hoch geordneten Esterfilmes mit verschiedenen modifizierten Festkörperoberflächen gewährte, für unterschiedliche Stadien des Filmwachstums untersucht werden. Erwartet wurde dabei, dass Submonoschichten unterschiedlichen Ordnungsgrades und unterschiedlicher Struktur auch unterschiedliche Wechselwirkungen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ der terminalen Esterfunktionalität zeigen und so zu einem tiefergehenden Verständnis des Filmwachstums beitragen können.

Abb.4.35 zeigt vier Spektren von Esterschichten (Ge-Si-ATR, maximaler Anpressdruck) unterschiedlichen Bedeckungsgrades, die repräsentativ für verschiedene Stadien des Schichtwachstums sind, beginnend mit einem sehr geringen Bedeckungsgrad ($\Theta=33\%$) über mittlere Bedeckungsgrade ($\Theta=53\%$, $\Theta=70\%$) hin zur vollen Estermonoschicht ($\Theta=100\%$).

Abbildung 4.35 Ge-Si-ATR-Spektren (maximaler Anpressdruck) von Esterschichten mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad Θ auf Siliziumwafern



Dabei zeigen sich für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande tatsächlich große Unterschiede bezüglich des Wechselwirkungsverhaltens mit der anliegenden Ge/GeO_x-Fläche. Während (wie in Abschnitt 4.3.1 diskutiert) für den vollen Film nur ca. 50% der Estermoleküle im Wechselwirkungsstatus vorliegen, nimmt diese Wechselwirkung, ansteigend mit abnehmender Bedeckung, stark zu, so dass bei $\Theta=33\%$, basierend auf einer rein visuellen Betrachtung der Spektren ohne Peak-Dekonvolution, der überwiegende Teil der Estermoleküle in Wechselwirkung vorzuliegen scheint.

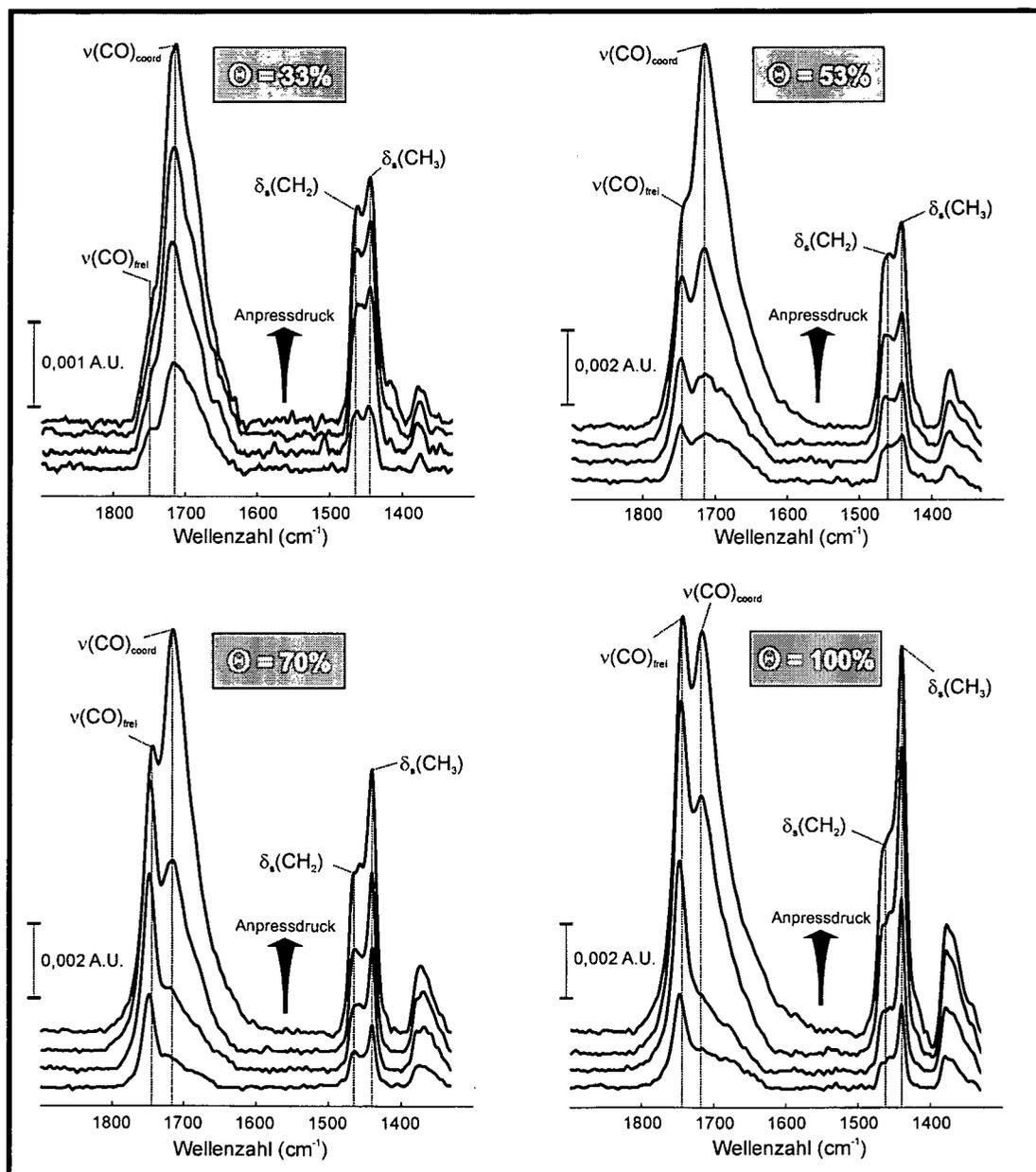
Eine Interpretation dieses Sachverhaltes ist insofern schwierig, da das Auftreten zweier $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden, die bei der Diskussion des vollen Esterfilms in Abschnitt 4.3.1 auf die Wechselwirkung mit einer anliegenden Festkörperoberfläche zurückgeführt wurde, bei Filmen mit geringem Bedeckungsgrad auch auf Backbonding der langkettigen Estermoleküle und Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen sein könnte. Eine Auftrennung dieser beiden Effekte ist unmöglich,

womit Aussagen über das Filmwachstum und die Filmstruktur bei Hochdruck-Ge-Si-ATR-Spektren basierend auf der $\nu(\text{C=O})$ -Bande für niedrige Bedeckungen problematisch sind. Wichtige ergänzende Informationen liefern allerdings Anpressserien jener Filme, für die in Abb.4.35 die Hochdruck-Ge-Si-ATR-Spektren dargestellt wurden. Bei sehr niedrigen Anpressdrücken können Wechselwirkungen mit dem anliegenden Ge-Kristall (aufgrund des großen Luftspalts) weitgehend ausgeschlossen werden, womit das Auftreten zweier $\nu(\text{C=O})$ -Banden ausschließlich auf das angesprochene Backbonding, also die Wechselwirkung der Estergruppe mit den Oberflächenhydroxylgruppen des eigenen Substrats, zurückgeführt werden kann. Niedrigdruck-Ge-Si-ATR-Spektren gewähren also Einsicht in die Struktur des „freien“, nichtkomprimierten Esterfilms, während weiteres Anpressen das Wechselwirkungspotential der terminalen Filmgruppen durch druckinduzierte Wechselwirkungen offen legt. Abb.4.36 zeigt 4 Ge-Si-ATR-Anpressserien von Filmen unterschiedlichen Bedeckungsgrades.

Die Niedrigdruckspektren (jeweils unterstes Spektrum) zeigen dabei für den niedrigsten Bedeckungsgrad ($\Theta=33\%$) eine Estermonoschicht mit fast ausschließlich wechselwirkenden $\nu(\text{C=O})$ -Banden und demnach eine Filmstruktur, wo die terminalen Estergruppen mit der Substratoberfläche durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberflächensilanolgruppen angebunden sind. Bei derartig niedrigen Bedeckungsgraden erscheint ein derartiges Verhalten sehr plausibel: Aufgrund der geringen Packungsdichte steht innerhalb der Schicht ausreichend Raum zur Verfügung, um Moleülkonformationen zu realisieren, die ein „Zurückbiegen“ der Moleküle zu erlauben, um durch Oberflächenwechselwirkungen die polare Estergruppe zu stabilisieren. Die in Abschnitt 4.1.1 diskutierte hohe Intensität der $\nu(\text{CH})$ -Banden bei sehr geringen Schichtdicken unterstützt das Bild eines ungeordneten Filmes, wo die Moleküle möglicherweise nahezu flach oder sehr stark geneigt an die Oberfläche angebunden vorliegen.

Mit zunehmenden Bedeckungsgraden verschiebt sich das Bandenintensitätsverhältnis $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}/\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$ immer mehr, bis schließlich bei hohen Bedeckungen $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$ dominant wird. Dies unterstützt das Bild von Estermolekülen, die mit zunehmender Packungsdichte immer geordneter und damit aufrechter stehenden, womit auch Backbonding abnimmt und bei sehr hohen Bedeckungen weitgehend zurückgedrängt wird. Dem Ordnungsprozess der Estermoleküle, basierend auf dem self-assembly-Mechanismus, der neben der Anbindung der Trichlorsilanankergruppe an das Si-Substrat vor allem durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten gestützt wird, steht also die Wechselwirkung einer polaren Endgruppe mit der Substratoberfläche entgegen.

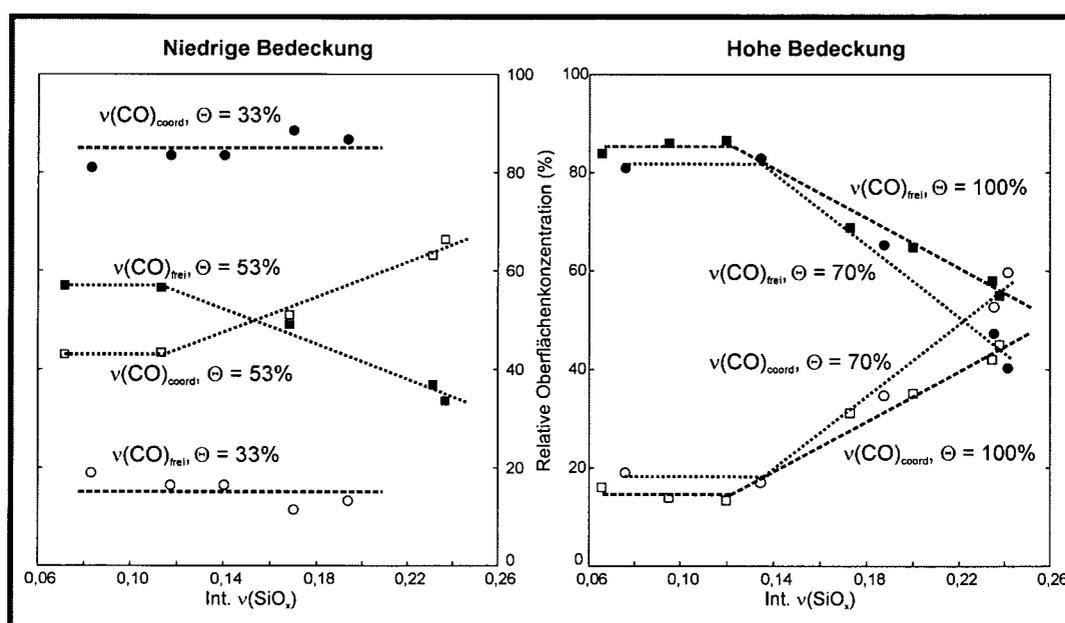
Abbildung 4.36 Ge-Si-ATR-Spektren (Anpresserserien) von Esterschichten mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad Θ auf Siliziumwafern



Interessant ist nun das Verhalten der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden bei zunehmendem Druck (Abb.4.36): Bei geringem Bedeckungsgrad ($\Theta=33\%$) ergibt sich erwartungsgemäß kaum eine Änderung bei Druckerhöhung und $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{coord}}$ bleibt neben der als kleine Schulter auftretenden $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}}$ die dominante Bande: Die terminalen, durch Backbonding wechselwirkenden Estergruppen bleiben auch bei Druckerhöhung erwartungsgemäß in diesem Zustand. Bei mittleren Bedeckungsgraden ($\Theta=53\%$, $\Theta=70\%$) ändert sich das Bandenintensitätsverhältnis $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{coord}}/\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}}$ bei Druckerhöhung allerdings entscheidend. Während bei den Niederdruckspektren $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}}$ einen substantiellen Beitrag zum Spektrum liefert, wird dieser bei Druckerhöhung immer geringer und $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{coord}}$ wird immer dominanter. Bei

niedrigen Drücken liegt demnach ein beträchtlicher Anteil der terminalen Estergruppen bereits frei vor (dieser Anteil ist umso höher, desto höher der Bedeckungsgrad ist), wogegen bei Druckerhöhung Wechselwirkungen induziert werden und ein immer größerer Anteil der Estermoleküle im wasserstoffbrückengebundenen Status (angebunden an die angepresste Oberfläche) vorliegt. Eine quantitative Analyse dieses Sachverhaltes findet sich in Abb.4.37, wo die relativen Oberflächenkonzentrationen von $C=O_{\text{frei}}$ und $C=O_{\text{coord}}$ (berechnet aus den Peakflächenanteilen) für verschiedene Bedeckungsgrade mit ansteigendem Druck berechnete wurden.

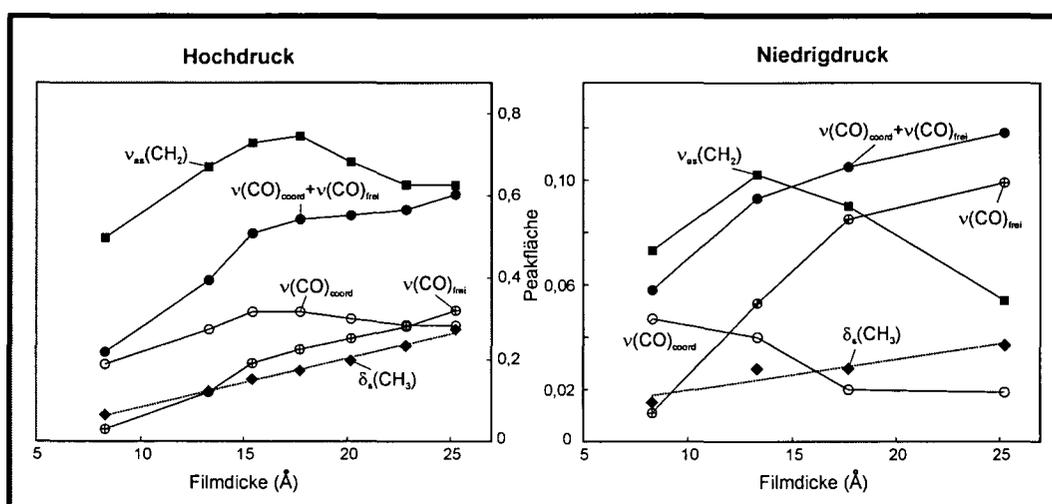
Abbildung 4.37 Relative Oberflächenkonzentrationen von $C=O_{\text{frei}}$ und $C=O_{\text{coord}}$ von Esterschichten unterschiedlichen Bedeckungsgrades auf Si-Wafern mit steigendem Anpressdruck (Ge-Si-ATR)



Für $\Theta=33\%$ liegt überwiegend $v(\text{C}=\text{O})_{\text{coord}}$ vor, unabhängig vom angelegten Anpressdruck. Bei $\Theta=53\%$ ist das Verhältnis $v(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}} / v(\text{C}=\text{O})_{\text{coord}}$ ca. 1,5, bereits bei mittleren Anpressdrücken beginnt dieses allerdings zu kippen und für das Hochdruckspektrum findet sich ein Verhältnis von ca. 0,4. Bei hohen Bedeckungsgraden ($\Theta=70\%$, $\Theta=100\%$) liegt das Verhältnis $v(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}} / v(\text{C}=\text{O})_{\text{coord}}$ bei niedrigen Drücken bei ca. 4, es beginnt sich ebenfalls bei mittleren Drücken zu ändern und endet bei ca. 0,7 für $\Theta=70\%$ und 1,2 für $\Theta=100\%$. Ob druckinduzierte Wechselwirkungen ausschließlich durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen des Germaniumoxids zu Stande kommen, bleibt offen. Während dies für hohe Bedeckungsgrade wahrscheinlich scheint, ist für geringe und mittlere Bedeckungsgrade ein druckinduziertes Backbonding nicht völlig auszuschließen. Dies würde auch eine Orientierungsänderung der Alkylketten beinhalten. Hinweise, dass dies möglich ist, finden sich bereits in Abschnitt 4.3.1, wo der Gang von $v_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ mit steigendem Anpressdruck hinsichtlich möglicher Kompressionseffekte diskutiert wurde.

In Abb.4.38 finden sich die Peakflächen der wichtigsten IR-Banden des Esters mit steigender Schichtdicke für höchsten und niedrigsten Anpressdruck der Ge-Si-ATR-Messung dargestellt. Die einzige Bande, die lineares Verhalten zeigt, ist $\delta_s(\text{CH}_3)$. Sie zeigt also keinerlei Orientierungseffekte und stellt damit ein Maß für ansteigenden Bedeckungsgrad dar. Die $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ zeigt sowohl für hohen als auch für niedrigen Druck eine relativ starken Orientierungseffekt in Richtung höherer Ordnung und damit schwächer geneigten Alkylketten. Ein Orientierungseffekt findet sich allerdings auch für die Summe aus $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$ und $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$, womit auch für die terminale Estergruppe eine gewisse Vorzugsorientierung bei Schichten mit hohem Bedeckungsgrad angenommen werden muss. Unter diesem Aspekt muss auch betont werden, dass die berechneten Intensitätsverhältnisse und Oberflächenkonzentrationsverhältnisse von $\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$ und $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$ nur dann Gültigkeit haben, wenn beide Spezies von dieser Orientierungsänderung gleichermaßen betroffen sind.

Abbildung 4.38 Peakflächen der wichtigsten IR-Banden von Esterfilmen steigender Schichtdicke auf einem Si-Wafer für höchsten und niedrigsten Anpressdruck einer Ge-Si-ATR-Messung



Aus Abb.4.38 folgt direkt Abb.4.39, die die Oberflächenkonzentrationen von $\text{C=O}_{\text{coord}}$ und C=O_{frei} bei hohem und niedrigem Anpressdruck beinhaltet. Bei niedrigem Druck zeigt sich bereits bei sehr geringen Schichtdicken als Konsequenz des Ordnungsprozesses ein starker Abfall der ursprünglich überwiegenden $\text{C=O}_{\text{coord}}$, bei ca. 1,2nm liegen beide Spezies in gleicher Konzentration vor. Schichtdicken um 1,7nm geben schließlich bereits annähernd das finale Verhältnis von $\text{C=O}_{\text{coord}}$ zu C=O_{frei} von ca. 6-7 wieder. Dies ist interessant, da für die Intensität von $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ in Abb.4.38 bei diesen Schichtdicken, verglichen mit dem vollen Film bei ca. 0,25nm, noch vergleichsweise hohe Werte auftreten. Bei mittleren Filmdicken liegt also, bedingt durch die bereits recht hohe Packungsdichte, nur mehr ein sehr geringer Anteil an Estergruppen vor, die mit dem Substrat wechselwirken, während die Filmstruktur noch weitgehend isotrop ist. Die Oberflächenkonzentrationen bei

Hochdruckmessungen wurden prinzipiell bereits diskutiert, durch druckinduzierte Wechselwirkungen nimmt der Anteil von $C=O_{\text{coord}}$ mit der Schichtdicke wesentlich langsamer ab als für die Niedrigdruckspektren, für den vollen Film liegen beide Carbonylspezies in annähernd gleicher Konzentration vor.

Abbildung 4.39 Relative Oberflächenkonzentrationen von $C=O_{\text{coord}}$ und $C=O_{\text{frei}}$ bei hohem und bei niedrigem Anpressdruck (Ge-Si-ATR) für unterschiedliche Filmdicken der Esterschicht auf einem Si-Wafer

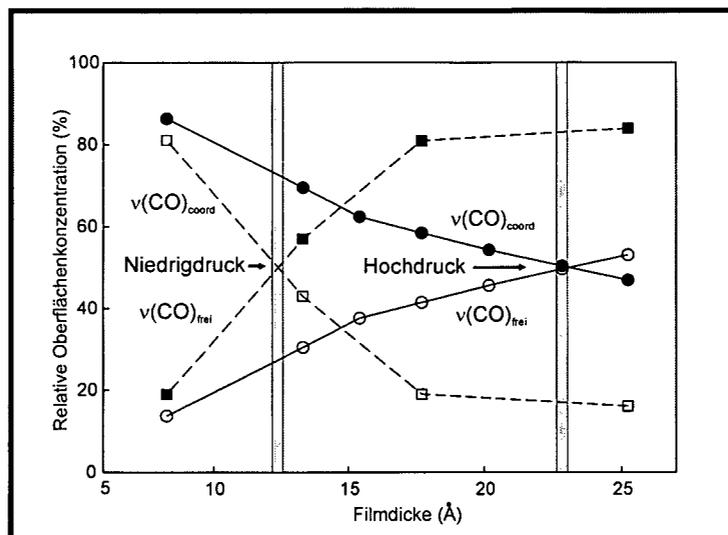
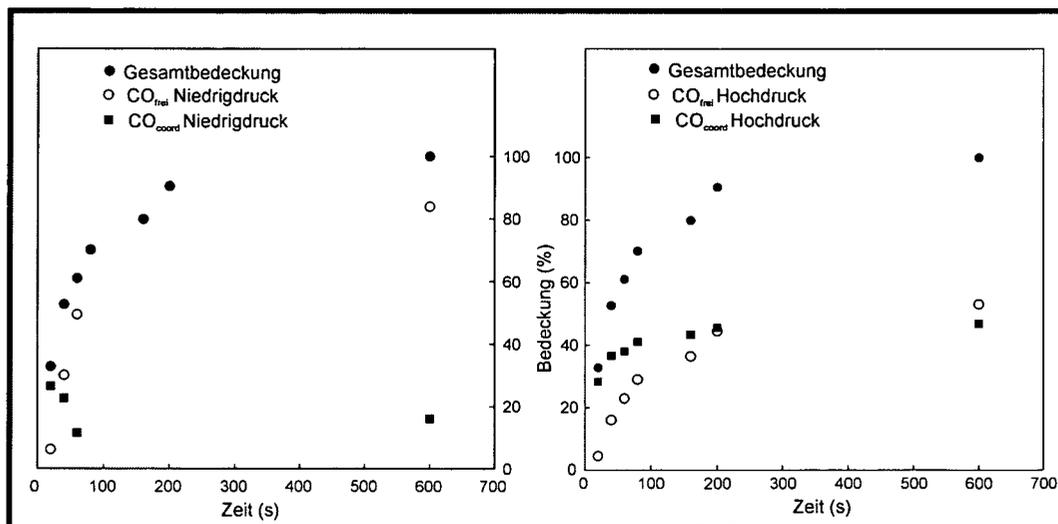


Abb.4.40 zeigt abschließend die relativen Bedeckungsgrade für $C=O_{\text{coord}}$ und $C=O_{\text{frei}}$ (berechnet aus den relativen Peakflächenanteilen) sowie den Gesamtbedeckungsgrad (berechnet aus den Schichtdicken) in Abhängigkeit von der Zeit für hohen und niedrigen Druck. Besonders die Bedeckungsgrade bei niedrigem Druck geben dabei wichtige Einblicke in den Filmbildungsmechanismus (linker Teil). So steigt $C=O_{\text{coord}}$ zu Beginn sehr stark an (Abscheidung von Ester-molekülen, die neben der Chemisorption durch die Trichlorsilanankergruppe auch über ihrer terminalen Estergruppe mit der Oberfläche wechselwirken), um anschließend im Zuge des beginnenden Ordnungsprozesse, induziert durch weiter abgeschiedene Moleküle oder Molekülgruppen, sehr schnell abzufallen, während gleichzeitig die Oberflächenkonzentration von $C=O_{\text{frei}}$ stark ansteigt. Für die Hochdruckspektren steigen beide Spezies mit zunehmender Abscheidezeit an, der Abfall von $C=O_{\text{coord}}$, wie für die Wachstumskurve bei niedrigem Druck beobachtet, wird durch druckinduzierte Wechselwirkungen ausgeglichen.

Abbildung 4.40 Relative Bedeckungsgrade für $C=O_{\text{coord}}$ und $C=O_{\text{frei}}$ von Esterschichten auf Si-Wafern in Abhängigkeit von der Filmwachstumszeit (Ge-Si-ATR, Hoch- und Niederdruckmessung)



5 Ausblick

Mit der Entwicklung einer hochempfindlichen IR-spektroskopischen Technik zur Charakterisierung von ultradünnen organischen Filmen einerseits und zur Dokumentation von Grenzflächenreaktionen zwischen angepressten Medien andererseits scheint ein wichtiger Schritt hinsichtlich der Vision eines adsorbatschichtbasierten low-temperature-Waferbondings gelungen. Nachdem sowohl acrylsäureterminierte Monoschichten (Michaelreaktion mit gelösten Aminen) als auch azidterminierte Monoschichten (1,3-dipolare Cycloadditionen mit gelösten Acetylenen) ein sehr ermutigendes Reaktionsverhalten zeigten, werden zukünftige Arbeiten beleuchten, ob diese Reaktionstypen auch für Inter-Schichtreaktionen und damit für Bonding Prozesse zwischen Si-Wafern geeignet sind.

Die Basis für derartige Arbeiten wurde geschaffen, die Zukunft wird spannende und hoffentlich auch positive Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten zwischen chemisorbierten Adsorbatschichten bringen.

6 Referenzen

1 Einleitung

- [83NUZ] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481
- [84MAO] R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **100** (1984) 465
- [87NUZ1] R.G. Nuzzo, F.A. Fusco, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2358
- [87NUZ2] R.G. Nuzzo, B.R. Zegarski, L.H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 733
- [87POR] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3559
- [89BAI1] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 321
- [89BAI2] C.D. Bain, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Langmuir* **5** (1989) 723
- [89ULM] A. Ulman, *J. Mater. Educ.* **11** (1989) 205
- [89COL] C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Angew. Chem.* **101** (1989) 522
- [89DEP] V. DePalma, N. Tillman, *Langmuir* **5** (1989) 868
- [89WAS1] S.R. Wasserman, Y.-T. Tao, J.M. Whitesides, *Langmuir* **5** (1989) 1074
- [89WAS2] S.R. Wasserman, G.M. Whitesides, I.M. Tidswell, B.M. Ocko, P.S. Pershan, J.D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5852
- [90BAL] N. Balachander, C.N. Sukenik, *Langmuir* **6** (1990) 1621
- [90NUZ] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 558
- [91ANG] D.L. Angst, G.W. Simmons, *Langmuir* **7** (1991) 2236
- [91BRY1] M.A. Bryant, J.E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3630
- [91BRY2] M.A. Bryant, J.E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8284
- [91TID] I.M. Tidswell, T.A. Rabedeau, P.S. Pershan, S.D. Kosowsky, J.P. Folkers, G.M. Whitesides, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 2854
- [91WID] C.A. Widrig, C. Chung, M.D. Porter, *J. Electroanal. Chem.* **310** (1991) 335
- [91ULM] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, (1991)
- [91LAI] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 7152
- [91SIL] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré, J.J. Benattar, *Langmuir* **7** (1991) 1647
- [92LI] Y. Li, J. Huang, R.T. McIver, J.C. Hemminger, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 2428
- [92LAI] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9022
- [92OLS] J.R. Olson, D.E. Ray, J.O. Stoffer, *J. Comput. Mater.* **26** (1992) 1181
- [92OHT] T. Ohtake, N. Mino, K. Ogawa, *Langmuir* **8** (1992) 2081
- [92TRI] C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir* **8** (1992) 1120
- [92SCHW] D.K. Schwartz, S. Steinberg, J. Israelachvili, J.A.N. Zasadzinski, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3354
- [93BRA] S. Brandriss, S. Margel, *Langmuir* **9** (1993) 1232
- [93LEG] J.D. Le Grange, J.L. Markham, C.R. Kurjian, *Langmuir* **9** (1993) 1749
- [93NEM] A. Nemetz, T. Fischer, A. Ulman, W. Knoll, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5912

- [93DÜR] U. Dürig, O. Zuger, B. Michel, L. Häussling, H. Ringsdorf, *Phys. Rev.* **B48** (1993) 1711
- [94JAF] D.M. Jaffey, R.J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3012
- [94PAR] A.N. Parikh, D.L. Allara, I.B. Azouz, F.B. Rondolez, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 7577
- [94ANS] D. Anselmetti, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, H. Kang, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Europhys. Lett.* **27** (1994) 365
- [94DEL] E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, D. Anselmetti, H.-J. Güntherodt, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Langmuir* **10** (1994) 2869
- [95BAN] R. Bange, J. Yarwood, A.M. Morgan, *Langmuir* **11** (1995) 618
- [95HOF1] H. Hoffmann, U. Mayer, H. Brunner, A. Krischanitz, *J. Mol. Struct.* **349** (1995) 305
- [95HOF2] H. Hoffmann, U. Mayer, A. Krischanitz, *Langmuir* **11** (1995) 1304
- [95HOF4] H. Hoffmann, U. Mayer, H. Brunner, A. Krischanitz, *Vib. Spectrosc.* **8** (1995) 151
- [95KUM] A. Kumar, N.L. Abbott, E. Kim, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 219
- [95SCH] J.B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12528
- [95PID] C. Pidgeon, S. Ong, H. Liu, X. Quiu, M. Pidgeon, A.H. Dantzig, J. Munroe, W.J. Hornback, J.S. Kasher, L. Glunz, T. Szczerba, *J. Med. Chem.* **38** (1995) 590
- [95WEA] K. Weaver, J.O. Stoffer, E.D. Day, *Olym. Compos.* **16** (1995) 161
- [96POI] G.E. Poirier, E.D. Pylant, *Science* **272** (1996) 1145
- [96FRY] G.E. Fryxell, P.C. Rieke, L.L. Wood, M.H. Engelhard, R.E. Williford, G.L. Graff, A.A. Campbell, R.J. Wiacek, L. Lee, A. Halverson, *Langmuir* **12** (1996) 5064
- [96MRK] M. Mrksich, G.M. Whitesides, *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **25** (1996) 55
- [96BRU] H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, *Surf. Sci.* **368** (1996) 279
- [96VAN] H. Vanryswyk, E.D. Turtle, R. Watson-Clark, T.A. Tanzer, T.K. Herman, P.Y. Chong, P.J. Waller, A.L. Taurog, C.E. Wagner, *Langmuir* **12** (1996) 6143
- [96ULM] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533
- [97RYE] R.R. Rye, *Langmuir* **13** (1997) 2588
- [97LIO] A. Lio, D.H. Charych, M. Sameron, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 3800
- [97POI] G.E. Poirier, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1117
- [97WIN] T. Wink, J. van Zuilen, A. Bult, W.P. van Bennekom, *Analyst* **122** (1997) 43R
- [98HEIS] A. Heise, M. Stamm, M. Rauscher, H. Duschner, H. Menzel, *Thin Solid Films* **327-329** (1998) 199
- [98VAL] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch, G. Friedbacher *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7190
- [98ZAM] F.P. Zamborini, R.M. Crooks, *Langmuir* **14** (1998) 3279
- [99BRU] H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, *Langmuir* **15** (1999) 1999
- [99JO] H. Jo, F.D. Blum, *Langmuir* **15** (1999) 2444
- [99LAH] J Lahiri, E. Ostuni, G.M. Whitesides, *Langmuir* **15** (1999) 2055
- [99VAL1] T. Vallant, W. Simanko, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **18** (1999) 3744

- [99VAL2] T. Vallant, J. Kattner, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Langmuir* **15** (1999) 5339
- [99PIN] R.D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S.H. Hong, C.A. Mirkin, *Science* **283** (1999) 661
- [99TON] Q.-Y. Tong, U. Gösele, *Semiconductor Wafer Bonding*, Wiley, New York (1999)
- [99YOU] M.N. Yousaf, M. Mrksich, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 4286
- [00CHE] V. Chechik, R.M. Crooks, C.J.M. Stirling, *Adv. Mater.* **16** (2000) 1161
- [00LEI] T. Leitner, G. Friedbacher, T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Mikrochim. Acta* **133** (2000) 331
- [00LIU] G.-Y. Liu, S. Xu, Y.L. Quian, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 457
- [01KOL] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **113** (2001) 2056
- [01SCHW] D.K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** (2001) 107
- [01NIR] K.C. Nirmalya, K. Vijayamohan, *Biosens. Bioelectron.* **17** (2002) 1
- [03COL] J.P. Collman, N.K. Devaraj, C.E.D. Chidsey, *Langmuir* **20** (2004) 1053
- [03FOI] J. Foisner, A. Glasner, J. Kattner, H. Hoffmann, G. Friedbacher, *Langmuir* **19** (2003) 3741
- [03VUI] D. Vuillaume, S. Lenfant, *Microelectron. Eng.* **70** (2003) 539
- [03MA] H.Y. Ma, C. Yang, B.S. Yin, G.Y. Li, S.H. Chen, J.L. Luo, *Appl. Surf. Sci.* **218** (2003) 143
- [03SUL] T.P. Sullivan, W.T.S. Huck, *Eur. J. Org. Chem.* **1** (2003) 17
- [04LEE] J.K. Lee, Y.S. Chi, I.S. Choi, *Langmuir* **20** (2004) 3844
- [04FOI] J. Foisner, A. Glasner, T. Leitner, H. Hoffmann, G. Friedbacher, *Langmuir* **20** (2004) 2701
- [04MCC] R.L. McCreery, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4477
- [04WHE] C.M. Whelan, M. Kinsella, H.M. Ho, K. Maex, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) B33
- [05LOV] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* **104** (2005) 1103

2 Methoden

- [77AZZ] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland, Amsterdam (1977)
- [80HAR] A. Hartstein, J.R. Kirtley, J.C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 201
- [80YEH] P. Yeh, *Surf. Sci.* **96** (1980) 41
- [82HAT] A. Hatta, T. Ohshima, W. Suetaka, *Appl. Phys.* **A29** (1982) 71
- [84SIG] A.A. Sigarev, V.A. Yakovlev, *Opt. Spectrosc.* **56** (1984) 336
- [84MAO] R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **100** (1984) 465
- [86MAO] R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **112** (1986) 457
- [86DLU] R.L. Dluhy, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1373
- [86UDA] A. Udagawa, T. Matsui, S. Tanaka, *Appl. Spectros.* **40** (1986) 794
- [87HAY] B.E. Hayden, *Reflection Absorption Infrared Spectroscopy (Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces, Methods of Surface Characterization)*, S.267, Wiley, New York (1987)
- [87HAR] N. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, 3te Auflage, Harrick Scientific Corp., Ossining, New York, (1987)
- [88WON] J.S. Wong, Y.S. Yen, *Appl. Spectros.* **42** (1988) 598
- [88ISH1] Y. Ishino, H. Ishida, *Langmuir* **4** (1988) 1341
- [88ISH2] Y. Ishino, H. Ishida, *Appl. Spectrosc.* **42** (1988) 1296
- [88OLS] J.E. Olsen, F. Shimura, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1934

- [88TIL] N. Tillmann, A. Ulman, J.S. Schildkraut, T.L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6136
- [89OLS] J.E. Olsen, F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 1353
- [89YEN] Y.S. Yen, J.S. Wong, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7208
- [91EHR] W. Ehrley, R. Butz, S. Mantl, *Surf. Sci.* **248** (1991) 193
- [92BER] V.M. Bermudez, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 152
- [92PAR] A.N. Parikh, D.L. Allara, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 927
- [92CHE] S.S. Cheng, D.A. Scherson, C.N. Sukenik, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 5436
- [92SPE] R.P. Sperline, Y. Song, H. Freiser, *Langmuir* **8** (1992) 2183
- [93BUO] J.T. Buontempo, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5835
- [93HAS] T. Hasegawa, J. Umemura, T. Takenaka, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 9009
- [93MIE] J.A. Mielezarski, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 2649
- [94WEN] P. Wenzl, M. Fringeli, J. Goette, U.P. Fringeli, *Langmuir* **10** (1994) 4253
- [95BAN] R. Bange, J. Yarwood, *Langmuir* **11** (1995) 4393
- [95CHE] S.S. Cheng, D.A. Scherson, C.N. Sukenik, *Langmuir* **11** (1995) 1190
- [95HAS] T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi, J. Umemura, *Langmuir* **11** (1995) 1236
- [95GER] A. Gericke, H. Hühnerfuss, *Langmuir* **11** (1995) 225
- [95LIN] M.R. Linford, P. Fenter, P.M. Eisenberger, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 3145
- [95JAN] W.-H. Jang, J.D. Miller, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10272
- [95HOF1] H. Hoffmann, U. Mayer, H. Brunner, A. Krischanitz, *J. Mol. Struct.* **349** (1995) 305
- [95HOF2] H. Hoffmann, U. Mayer, A. Krischanitz, *Langmuir* **11** (1995) 1304
- [95HOF3] H. Hoffmann, U. Mayer, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 5871
- [95HOF4] H. Hoffmann, U. Mayer, H. Brunner, A. Krischanitz, *Vib. Spectrosc.* **8** (1995) 151
- [95MIE] J.A. Mielezarski, E. Mielezarski, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 3206
- [95CHA] Y.J. Chabal, M.A. Hines, D. Feijoo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 1719
- [95NAL] R. Nalezinski, A.M. Bradshaw, K. Knorr, *Surf. Sci.* **331-334** (1995) 255
- [96BRU] H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, *Surf. Sci.* **368** (1996) 279
- [96WEL] M.K. Weldon, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, E.E. Chaban, L.C. Feldman, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 3095
- [97BRU] H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 209
- [99VAL2] T. Vallant, J. Kattner, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Langmuir* **15** (1999) 5339
- [99PIC] F. Picard, T. Buffeteau, B. Desbat, M. Auger, M. Pezolet, *BioPhys. J.* **76** (1999) 539
- [01HIR] C.J. Hirschmugl, *Surf. Sci.* **500** (2002) 577
- [01ZHA] M. Zharnikov, M. Grunze, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13(49)** (2001) 11333
- [02GRI] P.R. Griffiths, J.M. Chalmers, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Wiley, New York (2002)
- [02ROC] N. Rochat, A. Chabal, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud, P. Mur, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 5029
- [03MIL] M. Milosevic, S.L. Berets, A.Y. Fadeev, *Appl. Spectrosc.* **57** (2003) 724

- [04MUL] M.E. Mulcahy, S.L. Berets, M. Milosevic, J. Michl, *J. Phys. Chem.* **108** (2004) 1519
- [05HOF] H. Hoffmann, T. Leitner, *Encyclopedia of Analytical Science*, S.543, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam (2005)

3 Experimentelle Methoden

- [63CRA] F. L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg, H.L. Steinberg, *Res. Natl. Bur. Stand., Sect A* **67** (1963) 363
- [95HOF4] H. Hoffmann, U. Mayer, H. Brunner, A. Krischanitz, *Vib. Spectrosc.* **8** (1995) 151
- [96BRU] H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, *Surf. Sci.* **368** (1996) 279
- [96FRY] G.E. Fryxell, P.C. Rieke, L.L. Wood, M.H. Engelhard, R.E. Williford, G.L. Graff, A.A. Campbell, R.J. Wiacek, L. Lee, A. Halverson, *Langmuir* **12** (1996) 5064
- [99KAT] J. Kattner, *Numerische Simulation von Infrarotspektren dünner Schichten*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (1999)
- [00BAS] B. Basnar, M. Madera, G. Friedbacher, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, *Microchim. Acta* **133** (2000) 325
- [04GLA] A. Glasner, J. Foisner, G. Friedbacher, H. Hoffmann, *Anal. Bioanal. Chem.* **379** (2004) 653

4 Ergebnisse und Diskussion

- [46ELV] S.M. McElvain, G. Stork, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1049
- [51LEO] N.J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2371
- [84HUI] R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York (1984)
- [84FOW] F.M. Fowkes, D.O. Tischler, J.A. Wolfe, L.A. Lannigan, C.M. Ademu-John, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **22** (1984) 547
- [88KIR] C.T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1255
- [89OLS] J.E. Olsen, F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 1353
- [89LAN] P. Lange, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 201
- [90BEN] W. Bensch, W. Bergholz, *Semicond. Sci. Technol.* **5** (1990) 421
- [91LAI] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 7152
- [92DUB] L.H. Dubois, R.G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 437
- [95MAR] C. Martinet, R.A.B. Devine, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 4343
- [95HOF2] H. Hoffmann, U. Mayer, A. Krischanitz, *Langmuir* **11** (1995) 1304
- [95SUS] R. Sustmann, *Heterocycles* **40** (1995) 1
- [96WEL] M.K. Weldon, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, E.E. Chaban, L.C. Feldman, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 3095
- [96FRY] G.E. Fryxell, P.C. Rieke, L.L. Wood, M.H. Engelhard, R.E. Williford, G.L. Graff, A.A. Campbell, R.J. Wiacek, L. Lee, A. Halverson, *Langmuir* **12** (1996) 5064
- [97BRU] H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 209
- [97KAN] E.J. Kantorowski, M.J. Kurth, *Mol. Divers.* **2** (1997) 207
- [98HEIS] A. Heise, M. Stamm, M. Rauscher, H. Duschner, H. Menzel, *Thin Solid Films* **327-329** (1998) 199

- [99HOF] H. Hoffmann, T. Vallant, H. Brunner, J. Kattner, T. Leitner, U. Mayer, G. Friedbacher, G. Schugerl, R. Svagera, M. Ebel, *Abstracts of Papers*, 220th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, August 20-24, 2000(2000)
- [99VAL2] T. Vallant, J. Kattner, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Langmuir* **15** (1999) 5339
- [99JO] H. Jo, F.D. Blum, *Langmuir* **15** (1999) 2444
- [01KOL] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **113** (2001) 2056
- [01ÖDE] K. Ödberg, P. Persson, A. Shchukarev, B. Eliasson, *Thin Solid Films* **397** (2001) 102
- [02DEM] Z.P. Demko, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 2113
- [02ROS] V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 2596
- [02ROC] N. Rochat, A. Chabal, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud, P. Mur, J. *Appl. Phys.* **91** (2002) 5029
- [03SZC] A. Szczygiel, *Adsorption and Reactions of Self-Assembled Monolayers on Germanium and Silicon Surfaces*, Dissertation, Technische Universität Wien (2003)
- [03EK] S. Ek, E.I. Iiskola, L. Niinistö, *Langmuir* **19** (2003) 3461
- [04BRA] J. van den Brand, O. Blajiev, P.C.J. Beentjes, H. Teryn, J.H.W. de Wit, *Langmuir*

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1.1 Bildung einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM)</i>	1
<i>Abbildung 1.2 Klassifizierung von SAMs anhand der Substrate</i>	2
<i>Abbildung 1.3 SAM-Bildung auf Gold(111)</i>	3
<i>Abbildung 1.4 Struktur einer Thiolmonoschicht auf Gold(111)</i>	4
<i>Abbildung 1.5 Abscheidung eines langkettigen Alkyltrichlorsilans auf Si</i>	5
<i>Abbildung 1.6 Temperaturbehandlung bei Silizium-Waferbonding</i>	10
<i>Abbildung 1.7 Ausgewählte Clickreaktionen von adsorbierbaren Precursormolekülen</i>	12
<i>Abbildung 1.8 Husigen 1,3-dipolare Cycloaddition eines Azides mit einem Alkin</i>	12
<hr/>	
<i>Abbildung 2.1 Schematische Darstellung IR-spektroskopischer Oberflächeanalysemethoden</i>	14
<i>Abbildung 2.2 Dreiphasenmodell einer RAIRS-Messung zur Berechnung der Absorptionsintensitäten</i>	15
<i>Abbildung 2.3 Simuliertes IR-Spektrum einer Modellabsorption auf Gold als Substrat für verschiedene Neigungswinkel α des Übergangsdipolmomentes gemessen mit p-polarisierter Strahlung</i>	17
<i>Abbildung 2.4 Simuliertes IR-Spektrum einer Modellabsorption auf Silizium als Substrat für verschiedene Neigungswinkel α des Übergangsdipolmomentes gemessen mit p-polarisierter Strahlung</i>	19
<i>Abbildung 2.5 Schematische Darstellung einer internen Reflexionsmessung (Single-Reflex-Messanordnung)</i>	20
<i>Abbildung 2.6 Stehende Wellen einer total reflektierenden Grenzfläche im optisch dichteren und im optisch dünneren Medium</i>	21
<i>Abbildung 2.7 Optischer Lichtweg einer MIT-Messanordnung</i>	24
<i>Abbildung 2.8 Schema einer Germanium-ATR Messanordnung</i>	25
<i>Abbildung 2.9 Schematischer Aufbau eines Ellipsometers mit rotierendem Analysator</i>	29

<i>Abbildung 3.1 Schematischer Strahlengang einer externen Reflexionsmessung</i>	35
<i>Abbildung 3.2 Die für Germanium-ATR-Messungen verwendete Seagull-Messzelle</i>	36
<i>Abbildung 3.3 Verschiedene Ansichten des Probenträgers für Ge-Si-ATR-Messungen</i>	37
<hr/>	
<i>Abbildung 4.1 Ge-Si-ATR-Spektren (Anpressserie) eines oxidierten, unbeschichteten Si-Wafers</i>	41
<i>Abbildung 4.2 Ge-Si-ATR-Spektren von Octadecylsiloxan (C₁₈), Dodecylsiloxan (C₁₂) und Decylsiloxan (C₁₀) auf Silizium</i>	43
<i>Abbildung 4.3 IR-Spektren von OTS auf Silizium als Substrat gemessen mit Ge-Si-ATR (Anpressserie) und als externe Reflexion</i>	44
<i>Abbildung 4.4 Wachstum einer O_xSi(CH₂)₁₆-COOCH₃-Monoschicht auf Si untersucht mit Ge-Si-ATR</i>	46
<i>Abbildung 4.5 Einfluss der Luftspaltdicke auf die Bandenintensität eines Modellfilmes gemessen mit Ge-Si-ATR</i>	47
<i>Abbildung 4.6 Einfluss der Filmdicke eines Modellfilmes auf die Bandenintensität gemessen mit Ge-Si-ATR und Ge-ATR (interne Reflexion)</i>	48
<i>Abbildung 4.7 Einfluss des Einfallswinkels der probenden Strahlung auf $IEzI^2$ des elektrischen Feldes in einem Modellfilm gemessen mit Ge-Si-ATR</i>	49
<i>Abbildung 4.8 Vergleich herkömmlicher IR-spektroskopischer Untersuchungsmethoden für ultradünne Filme auf Si mit Ge-Si-ATR</i>	50
<i>Abbildung 4.9 IR-Spektren von ODT auf Gold als Substrat gemessen mit verstärkter externer Reflexion (Anpressserie) und als externe Reflexion</i>	52
<i>Abbildung 4.10 Einfluss von Luftspalt, Filmdicke und Einfallswinkel auf die Amplitude der senkrechten Komponente des elektrischen Feldes $IEzI^2$ in einem organischen Modellfilm</i>	54
<i>Abbildung 4.11 Intensität der $\nu_{as}(CH_2)$-Bande eines ODS-Filmes auf Gold gemessen mit verstärkter externer Reflexion in Abhängigkeit von der Luftspaltdicke und dem Einfallswinkel der probenden Strahlung</i>	55
<i>Abbildung 4.12 Experimentell bestimmte Abhängigkeit der $\nu_{as}(CH_2)$ eines ODS-Filmes auf Gold gemessen mit verstärkter externer Reflexion</i>	56

- Abbildung 4.13 Doppelt beschichteter Si-Wafer (eine Fläche OTS, die andere -Si-C₁₁-N₃) gemessen mit 2 unterschiedlichen Anordnungen des Wafers 58
- Abbildung 4.14 Vergleich der Spektren eines hochgeordneten und eines isotropen OTS-Filmes gemessen mit einer Kombinationsmethode aus interner Transmission und verstärkter externer Reflexion 59
- Abbildung 4.15 Ein OTS-Spektrum, gemessen mit einer Kombinationsmethode aus interner Transmission und verstärkter externer Reflexion bei einer Auflösung von 1cm⁻¹ 60
- Abbildung 4.16 IR-Spektren von freiem AcTms (1vol% CCl₄-Lösung, Transmission) und auf Silica adsorbiertem AcTms (KBr-Pressling, Transmission) 62
- Abbildung 4.17 IR-Spektren von AcTms-funktionalisiertem Silica (KBr-Presslinge, Transmission) mit unterschiedlichen Oberflächenbeladungen 65
- Abbildung 4.18 IR-Spektren von freiem AcTms (1vol% CCl₄-Lösung, Transmission) und einer AcTms-Monoschicht auf einem Si-Wafer (Ge-Si-ATR) 66
- Abbildung 4.19 Variation des Bedeckungsgrades AcTcs-funktionalisierter Wafer (Ge-Si-ATR) 68
- Abbildung 4.20 Anlagerung eines Amins an die aktivierte Doppelbindung eines Acrylsäureesters 69
- Abbildung 4.21 Reaktion von AcTms-funktionalisiertem Silica mit Octadecylamin (OdA)(Transmission, KBr-Presslinge) 69
- Abbildung 4.22 Reaktion von AcTms-funktionalisierten Silicaproben (unterschiedlicher Primärbedeckungsgrad) mit Octadecylamin (Transmission, KBr-Presslinge) 71
- Abbildung 4.23 Anbindung von Octadecylamin an eine AcTcs-Monoschicht auf einem Si-Wafer (Ge-Si-ATR) 72
- Abbildung 4.24 Anbindung von Octadecylamin an AcTcs-Funktionalisierte Si-Wafer mit unterschiedlicher Primärschichtdicke (Ge-Si-ATR) 73
- Abbildung 4.25 Reaktion einer azidterminierten Monoschicht mit unterschiedlich substituierten Acetylenen 74
- Abbildung 4.26 IR-Spektren (KBr-Presslinge, Transmission) von azidfunktionalisiertem Silica, ausgehend von unterschiedlichen Primärbeladungen an Br-Siloxan 75
- Abbildung 4.27 IR-Spektren (KBr-Presslinge, Transmission) Anbindung von Acetylendicarbonsäurediethylester an azidfunktionalisiertes Silica mit 2 unterschiedlichen Primärbedeckungsgraden 76

- Abbildung 4.28 Reaktion einer azidterminierten Monoschicht auf Silica mit unterschiedlich substituierten Acetylenen bei Raumtemperatur (KBr-Presslinge, Transmission) 77
- Abbildung 4.29 Reaktion einer azidterminierten Monoschicht auf Silica mit unterschiedlich substituierten Acetylenen bei 70°C (KBr-Presslinge, Transmission) 79
- Abbildung 4.30 Reaktion einer azidterminierten Monoschicht auf Si-Wafern mit unterschiedlich substituierten Acetylenen bei 70°C (Ge-Si-ATR) 80
- Abbildung 4.31 Abfolge von Ge-Si-ATR Spektren einer esterterminierten Monoschicht $O_x\text{-Si}(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOCH}_3$ auf einem Si-Wafer, gemessen bei verschiedenen Anpressdrücken 83
- Abbildung 4.32 IR-Spektren (ATR (A), interne Transmission (B-D), Ge-Si-ATR (E)) charakterisieren die Wechselwirkung einer esterterminierten Monoschicht auf einem Si-Wafer mit verschiedenen Medien 86
- Abbildung 4.33 Intensitätsverhalten der charakteristischen IR-Banden (Ge-Si-ATR, Anpressserie) einer Estermonoschicht mit steigendem Anpressdruck 88
- Abbildung 4.34 Oberflächenkonzentrationen $\text{C}=\text{O}_{\text{frei}}$ und $\text{C}=\text{O}_{\text{coord}}$ bei verschiedenen Anpressdrücken von Ge-Si-ATR-Messungen 89
- Abbildung 4.35 Ge-Si-ATR-Spektren (maximaler Anpressdruck) von Esterschichten mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad Θ auf Siliziumwafern 90
- Abbildung 4.36 Ge-Si-ATR-Spektren (Anpressserien) von Esterschichten mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad Θ auf Siliziumwafern 92
- Abbildung 4.37 Relative Oberflächenkonzentrationen von $\text{C}=\text{O}_{\text{frei}}$ und $\text{C}=\text{O}_{\text{frei}}$ von Esterschichten unterschiedlichen Bedeckungsgrades auf Si-Wafern mit steigendem Anpressdruck (Ge-Si-ATR) 93
- Abbildung 4.38 Peakflächen der wichtigsten IR-Banden von Esterfilmen steigender Schichtdicke auf einem Si-Wafer für höchsten und niedrigsten Anpressdruck einer Ge-Si-ATR-Messung 94
- Abbildung 4.39 Relative Oberflächenkonzentrationen von $\text{C}=\text{O}_{\text{coord}}$ und $\text{C}=\text{O}_{\text{frei}}$ bei hohem und bei niedrigem Anpressdruck (Ge-Si-ATR) für unterschiedliche Filmdicken der Esterschicht auf einem Si-Wafer 95
- Abbildung 4.40 Relative Bedeckungsgrade für $\text{C}=\text{O}_{\text{coord}}$ und $\text{C}=\text{O}_{\text{frei}}$ von Esterschichten auf Si-Wafern in Abhängigkeit von der Filmwachstumszeit (Ge-Si-ATR, Hoch- und Niederdruckmessung) 96

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 3.1 Verwendete Chemikalien</i>	30
<i>Tabelle 3.2 Verwendete Adsorbate</i>	31
<i>Tabelle 3.3 Verwendete Substrate</i>	31

<i>Tabelle 4.1 Simuliertes IR-Spektrum eines 1nm dicken organischen Filmes auf Silizium mit zwei Absorptionsbanden bei 3000cm^{-1} (parallel orientiert) und bei 2900cm^{-1} (senkrecht orientiert)</i>	51
<i>Tabelle 4.2 Schwingungsabsorptionen für freies und immobilisiertes AcTms</i>	63
<i>Tabelle 4.3 Variation der Oberflächenbeladung des AcTms-funktionalisierten Silicas</i>	63

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: DI Thomas Lummerstorfer
Geburtsdatum: 01. 10. 1976
Geburtsort: Linz
Staatsbürgerschaft: Österreich
Familienstand: ledig
Adresse: Hamberg 29, 4201 Gramastetten

Ausbildung

Ab Apr. 2002 – Jun. 2005 Doktoratstudium der technischen Wissenschaften an der Technischen Universität Wien
Dissertation: *IR-spektroskopische Charakterisierung der Struktur und des Reaktionsverhaltens chemisorbierter Monoschichten*

Ab Okt. 2001 Anstellung als Studienassistent der TU Wien

Okt. 1996 – März 2002 Studium der Technischen Chemie an der Technischen Universität Wien in 11 Semestern, Abschluss beider Studienabschnitte mit Auszeichnung
Diplomarbeit: *IR-Spektroskopische Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen auf SiO₂-Substraten*

Aug. 1995 – Apr. 1996 Ableistung des Präsenzdienstes beim österr. Bundesheer

Sept. 1988 – Jun. 1995 Bundesrealgymnasium Peuerbachstraße, 4040 Linz;
Matura mit Auszeichnung

Sept. 1984 – Juni 1987 4-jährige Volksschulbildung in Gramastetten