

**Vergleich zweier chemischer
Gasphasenabscheidungsprozesse mit den
Precursoren $[\text{H}_2\text{AlOtBu}]_2$ und $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der
Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio-
und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes

von

Dipl. Ing. Cecile Dufloux

2012

Saarbrücken

Tag des Kolloquiums: 13.12.2012

Dekan: Prof. Dr. V. Helms

Vorsitz: Prof. Dr. H. Vehoff

Berichtstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. M. Veith

Prof. Dr. W. Possart

akad. Beisitzerin: Dr. A. Meltzer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2009 bis August 2012 am Leibniz Institut für Neue Materialien gGmbH unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c Michael Veith angefertigt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith möchte ich dafür danken, dass er es mir ermöglichte, dieses Interessante Thema zu verfolgen und mich stets dabei förderte. Seine stete Diskussionsbereitschaft und die erhaltene Unterstützung waren mir immer eine große Hilfe.

Ich möchte mich bei allen Personen herzlich bedanken, die auf unterschiedliche Weise zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Den Kolleginnen und Kollegen des Leibniz-Instituts für neue Materialien und des Voelcker's Labor, möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre danken.

Fr. Dr. Ingrid Grobelsek danke ich für die Durchführung einer Vielzahl von XRD-Messungen und REM-Analysen sowie die stete Diskussionsbereitschaft. Herr Christoph Nies danke ich für die IR-ERAS Messungen, Herr Dr. Michael Zimmer für die Aufnahme NMR-Spektren, Herr Dr. Herbert Schmitt für die TEM-Analysen, Fr. Dr. Hakima Smail für die Einführung in der chemischen Synthese, Herr Rhosan Vasani für die Durchführung der XPS-Messungen, Fr. Dr. Katrin Löw und Fr. Soraya Rosi Ghaemi für die Biokompatibilität Untersuchung und die Hilfe bei deren Interpretation.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Fr. Melanie Groh für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit bedanken.

Zum Schluss möchte ich bei meiner Familie für ihre Unterstützung sowie bei meinen Freuden, die mich in dieser Zeit außerhalb des Labors begleitet und aufgemuntert haben, bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IV
TABELLEVERZEICHNIS	IX
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	X
ZUSAMMENFASSUNG	1
ABSTRACT	2
RESUME	3
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	4
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK	6
2.1. Verwendete Precursoren und ihre Anwendung	6
2.1.1. <i>Tert</i> -Butoxyalan	6
2.1.2. N-Methyl-Pyperidine-stabilisiertes Dichloroalan	8
2.2. Chemische Gasphasenabscheidung	9
2.2.1. Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung	9
2.2.2. Thermische chemische Gasphasenabscheidung	13
2.2.3. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)	13
3. THERMISCHE GASPHASENABSCHEIDUNG	16
3.1. Experimenteller Aufbau der verwendeten CVD-Apparaturen	16
3.2. Parameter	17
3.3. Topographiegradient durch Abscheidung von [H₂AlO^tBu]₂ [43]	17
3.3.1. Prinzip und Optimierung.....	17
3.3.2. Ergebnisse	20
3.3.3. Diskussion.....	22
3.4. Kontrollierte Orientierung durch Zersetzung von [Cl₂AlH•2nmp]	23
3.4.1. Charakterisierung der Schichten	24

3.4.2.	Diskussion.....	48
4.	PLASMA ENHANCED CHEMICAL DEPOSITION (PECVD).....	63
4.1.	Anpassung der Anlage.....	63
4.2.	<i>tert</i> -Butoxyalan im PECVD-Prozess.....	64
4.2.1.	Untersuchte Parameter	64
4.2.2.	Ergebnisse	65
4.2.3.	Diskussion.....	85
4.3.	Dichloroalane im PECVD-Prozess	88
5.	DISKUSSION: PECVD IM VERGLEICH ZU THERMISCHEN CVD.....	90
6.	ANWENDUNG.....	95
6.1.	Topographiegradient für Zellwachstum	95
6.2.	Al-Kristalle als“ Surface Enhanced Raman Spectroscopic“ (SERS) Oberfläche	105
6.3.	PECVD Proben für Zellwachstum	109
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	112
8.	DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE UND CHARAKTERISIERUNG	116
8.1.	PECVD.....	116
8.1.1.	Reaktor.....	116
8.1.2.	Durchführung des Experiments.....	116
8.2.	Thermische CVD.....	118
8.2.1.	Reaktor.....	118
8.2.2.	Durchführung des Experiments.....	118
8.3.	Fluoreszenz	119
8.3.1.	Fluoreszenz Mikroskop.....	119
8.3.2.	Protokolle für die Färbung	120
8.4.	Analysemethoden	121
8.5.	Synthese den Precursore $[H_2AlO^tBu]_2$ und $[Cl_2AlH \cdot 2nmp]$	126
8.5.1.	Tert-butoxyalan.....	126

Inhaltsverzeichnis

8.5.2. N-Methylpyperidine stabilisiertes Dichloro alan	127
ANHANG.....	128
PUBLIKATIONEN.....	135
LITERATURVERZEICHNIS.....	137

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2. 1 Molekularstruktur des Precursors $[H_2Al(O^iBu)]_2$ wie in[4] beschrieben	6
Abbildung 2. 4 Schematischer Ablauf des CVD-Prozesses nach[13]	10
Abbildung 2. 5 Schematische Darstellung der Abhängigkeit von Parametern, CVD-Phänomenen und Schichteigenschaften nach[15]	12
Abbildung 2. 6 Schematische Darstellung des Stromlaufs bei einem gepulsten Plasma. Das Plasma wird in kurzer Zeit bei einem kontinuierlichen Strom an- und ausgeschaltet.	15
Abbildung 3. 1 Schematischer Aufbau der verwendeten thermischen CVD-Anlage	16
Abbildung 3. 2 Schematische Darstellung des Prinzips der Temperaturengradient-Herstellung. Der Substrathalter ist auf 620 °C erhitzt. Das Substrat liegt quer mit einem Winkel von 18° auf dem Substrathalter. Dadurch wird ein Temperaturgradient verursacht, der zu einem Topographiegradient führt.	18
Abbildung 3. 4 IR-Kamerabilder. Für Bild A wurde eine Isothermentemperatur von 191 °C gegeben. Für Bild B wurde eine Temperatur von 360 °C gegeben.	19
Abbildung 3. 5 Foto der Topographiegradientenprobe. Die REM-Bilder wurden entlang der schwarzen Linie aufgenommen.	20
Abbildung 3. 6 Strukturenlänge versus Probestelle, mittels REM-Bildern der Gradientenprobe gemessen. Die drei REM-Bilder zeigen repräsentativ Teile der Probe mit einer 50.000 Fachen Vergrößerung.	21
Abbildung 3. 7 20*20 AFM-Bilder von Gradientenprobe mit Al/Al ₂ O ₃ , die von vier Stellen der Probe aufgenommen wurden. Im Teilchenbereich wurden zwei Vergrößerungen mit 5*5 µm gemacht, um die Abnahme der Teilchendurchmesser deutlicher zu zeigen.	22
Abbildung 3. 8 EDX-Spektrum einer Al-Schicht.	24
Abbildung 3. 9 Gegenübergestellte Diffraktogramme der 75-300, 100-300 und 125-300 Proben. Die Peak-Intensitäten wurden auf den (200) Peak normiert (rechts). Für mehr Deutlichkeit wurde der (111) Peak mit einer anderen Skalierung aufgetragen (links).	29
Abbildung 3. 10 Variation des Harris-Textur-Koeffizient für die (111)-Orientierung, (200)-Orientierung und (220) Orientierung	30

Abbildung 3. 11 <i>(111) Polfiguren der 75-250 und 75-400 Proben. Die Intensität nimmt in Richtung warme Farbe zu. Die Orientierung aller Kristallite, und daher die Textur der Probe, wurden für jeden Fall schematisch dargestellt.</i>	33
Abbildung 3. 12 <i>(111), (200) und (220) Polfiguren der 75-250, 75-300, 75-350 und 75-400 Proben.</i>	35
Abbildung 3. 13 <i>(111), (200) und (220) Polfiguren von der 100-300 und 100-300nmp-Probe. Bei beiden Proben war eine Fasertextur zu erkennen, die aber bei 100-300nmpn stärker ausgeprägt war.</i>	37
Abbildung 3. 14 <i>Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.</i>	39
Abbildung 3. 17 <i>REM-Aufnahme bei 4 000- (A), 19 000- (B) und 120 000- (C) facher Vergrößerung. Probe 100-250, Prozessdauer: 20 Minuten.</i>	41
Abbildung 3. 18 <i>REM-Aufnahmen bei 12 000- facher Vergrößerung der Probe 100-300 (A) und bei 7000 facher Vergrößerung der Probe 100-300nmp (B)</i>	41
Abbildung 3. 19 <i>75-250 Schicht-Glassubstrat-Interface. Für dieses Bild wurde die Schicht gekratzt und umgedreht.</i>	42
Abbildung 3. 20 <i>REM-Aufnahme bei verschiedener Substrattemperatur für $T_{\text{Precursor}}=75$ °C. Substrat: Glas</i>	42
Abbildung 3. 21 <i>REM-Aufnahme bei verschiedener Precursortemperatur für $T_{\text{Substrat}}=300$ °C. Substrat: Glas</i>	43
Abbildung 3. 22 <i>Entstehenden Fasern bei 75-500, 100-450 und 125-500</i>	44
Abbildung 3. 23 <i>REM-Aufnahmen bei 50 000- und 95 000- facher Vergrößerung der Probe 100-300 nmp.</i>	45
Abbildung 3. 25 <i>Precursor und seine Zerfallsprodukte.</i>	46
Abbildung 3. 26 <i>Massenspektrum im Bereich 0.6 bis 10 amu.</i>	46
Abbildung 3. 27 <i>Massenspektrum im Massenbereich 92 bis 105 amu.</i>	47
Abbildung 3. 28 <i>Massenspektrum im Bereich 33 bis 39 amu.</i>	48
Abbildung 3. 29 <i>Zersetzungsmechanismus-erster Vorschlag</i>	51

Abbildung 3. 30 Zersetzungsmechanismus-zweiter Vorschlag	52
Abbildung 3. 31 Beobachtete Al-Beschichtung nach dem Substrathalter	52
Abbildung 3. 32 Vorschlag für einen Kristallisationsmechanismus.....	55
Abbildung 3. 33 Wachstumsprozess eines Al-Kristall, in dem Al-Atome kontinuierliche an dem {100} Ebene abgelagert sind.	56
Abbildung 3. 34 Faserentstehung durch orientierte Anlagerung.....	57
Abbildung 3. 35 Gleitung den Korne entlang der Korngrenze wegen biaxiale Druck, nach [160]..	58
Abbildung 3. 36 Wachstumsmodel eines Whiskers.....	60
Abbildung 3. 37 Bildung von Fasern im Fall der geringerer nmp Konzentration in der Gasphase.	62
Abbildung 4. 1 Foto der PECVD-Anlage	64
Abbildung 4. 3 REM-Bilder der Schichten bei RT* (A), bei 200 (B), und 400 °C (C) hergestellt. Sie bestanden aus Nanoteilchen. Substrat: Glas.	66
Abbildung 4. 4 AFM-Bilder der Schichten bei RT*, bei 200 °C und bei 400 °C auf Glas, und deren Rauigkeit (Ra)	66
Abbildung 4. 5 Schema der TEM-Probenvorbereitung.....	67
Abbildung 4. 6 TEM-Aufnahmen der bei RT* (a, b), bei 200 °C (c, d) und bei 400 °C (e, f, g) hergestellten Schichten nach FIB-Vorbereitung.....	69
Abbildung 4. 7 EELS-Spektren eines Kristallits (A) und der Matrix(B).	69
Abbildung 4. 8 IR-ERAS-Spektren: Schichten, die mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^iBu]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{substrat} = RT, 200, 400 \text{ °C}$, $T_{precursor} = RT$, Abscheidedauer= 10 min, $d_{Schicht} = 90 \text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 70 ° , p-Polarisation).	70
Abbildung 4. 9 IR-ATR-Spektrum des Precursors $[H_2AlO^iBu]_2$	70
Abbildung 4. 10 ^{27}Al NMR-Spektrum. Der Hauptpeak und seine Schultern weisen auf sechs-, fünf- und vierfach gebundenes Aluminium.	72
Abbildung 4. 11 Ausschnitt des XPS-Spektrums der bei RT* hergestellten Schicht	73

- Abbildung 4. 12 *Ausschnitt des XPS-Spektrums der bei RT* hergestellten Schicht. Die sich überlagernden Einzelsignale weisen auf verschiedene C-Verbindungen hin.* 74
- Abbildung 4. 13 *Ausschnitt des XPS-Spektrums der ohne Heizung hergestellten Schicht. Die zwei überlagerten Einzelsignale weisen auf verschiedene O-Verbindungen hin.* 76
- Abbildung 4. 14 *Ausschnitt des XPS-Spektrums der Schicht. Ein einzelnes Signal ist zu sehen, das oxidischem Aluminium entspricht.* 77
- Abbildung 4. 16 *VIS-UV-Spektren für die drei Temperaturbedingungen.* 80
- Abbildung 4. 18 *XRD-Diffraktogramm der Schichten, die ohne zusätzliche Erhitzung (RT*), bei 200 und bei 400 °C hergestellt wurden. Sie zeigen keinen Hinweis auf eine kristalline Phase.* 82
- Abbildung 4. 19 *Bilder nach dem Nanoscratch Test.* 83
- Abbildung 4. 20 *Härte und Young-Modul der ohne Heizung entstandenen Schichten, auf Glas und PEEK.* 83
- Abbildung 4. 21 *Härte und Young-Modul der bei RT*, bei 200 °C und bei 400 °C entstandenen Schicht auf Glas.* 84
- Abbildung 4. 22 *Dielektrische Konstante je nach Temperaturbedingung bei fester Plasmaleistung und je nach Plasmaleistung bei fester Temperatur.* 85
- Abbildung 4. 23 *Schematische Darstellung der zwei Mechanismen, die zu organischer Kontamination führen können.* 87
- Abbildung 6. 1 *Verhalten der Zellen nach 24 Stunden, in Abhängigkeit der Strukturen. Oben: gefärbte Zellen, FDA (Grün) und PI (rot). Unten: Aufstellung von 14 REM Bildern, die im regelmäßigen Abstand die Probe entlang aufgenommen wurden.* 97
- Abbildung 6. 2 *Anzahl der angesiedelten Zellen nach 24 und 48 Stunden. Jedem Kreuz entspricht eine Aufnahme. Nach 24 Stunden zeigte die Anzahl an Zellagglomeraten eine Tendenz, der Probe entlang Richtung der Teilchen abzunehmen. Nach 48 Stunden ist keine Tendenz mehr zu erkennen.* 98
- Abbildung 6. 3 *Mit Zellen Bedeckte Fläche nach 24 Stunden Inkubation. Zwei Bereiche sind zu erkennen: die Seite mit den Nanowires ist zwischen 10 und 20 % bedeckt, während die Seite mit den Teilchen kaum bedeckt ist (einige %)* 99
- Abbildung 6. 4 *Mit Zellen Bedeckte Fläche nach 48 Stunden Inkubation. Die Verteilung ist homogener als nach 24 Stunden. Drei Bereiche sind trotzdem zu erkennen: Nanowires- Übergang- und Teilchen-Bereich, mit einer Bedeckung von bzw. 1.5-*

4.5 %, 7.5-12 %, 3.5-6 %. die Tendenz kehrt sich um, die Nanowires sind weniger bedeckt als der Rest der Probe.	99
Abbildung 6. 5 Lebendzellzahl nach 24 und 48 Stunden	100
Abbildung 6. 6 Fluoreszenzbild der Zellen nach 4 Stunden. Zellkerne erscheinen blau (DAPI) und das Zytoplasma rot (Phalloidin)	101
Abbildung 6. 7 a. Zellen auf der Teilchenzone. Der gelben Pfeil zeigt auf ein kontrahiertes Zytoplasma, der türkise Pfeil zeigt auf ein erweitertes Zytoplasma, b. Organisierte Aktinfaser, c. Fokale Adhäsionspunkte (weißer Pfeil)	102
Abbildung 6. 8 Fluoreszenzbild der Zellen nach 48 Stunden, (a) Nanowires-, (b) Übergang- (c) Teilchenbereiche und (d) Glas (= Referenz).....	103
Abbildung 6. 9 Mitose (blauer Pfeil) und Syncytium (gelber Pfeil)	104
Abbildung 6. 10 Zellanhaftung nach 4 und 48 Stunden Inkubation. Beste Zellanhaftung auf Teilchen-Bereich	104
Abbildung 6. 11 Differenzierung auf dem (a) Nanowires-, (b) Übergangs-, (c) Teilchen-Bereich and (d) Glas	105
Abbildung 6. 12 Energieniveaus einer Molekülschwingung: Strokes-Linien (a), elastische Streuung (b) und Anto-Strokes-Linien (c)	106
Abbildung 6. 13 untersuchte Probe	108
Abbildung 6. 14 REM-Aufnahme der Probe Glas/Al/Au.....	108
Abbildung 6. 15 Vergleichende Spektren der Rhodamine B, mit Glas und Glas/Al/Au als Substrat	108
Abbildung 6. 16 10*10 µm AFM Bilder von der unbehandelten Probe (ref), und nach HCl, KOH-10 s und KOH-20 s Behandlung.	110
Abbildung 6. 17 Bestimmung der mitochondrialen Dehydrogenase-Aktivität in Folge einer Kultivierung auf unbehandelten und mit einer KOH-Lösung behandelten Proben. HUVSMC wurden auf unterschiedlichen Substraten PECVD und PECVD-Ätzung für 1 und 3 Tage bei 37 °C inkubiert. Im Anschluss wurde die Zellviabilität (WST-1-Assay) bestimmt. Jeder Messwert stellt den Mittelwert +- Standardabweichung von drei unabhängigen Experimenten dar. Als Kontrollen wurden unbehandelte Zellen (Kontrolle) bzw. mit 2% Triton X-100 (Tx) behandelte Zellen mituntersucht.	111

Tabelleverzeichnis

Tabelle 2. 1 <i>Wichtigsten Parameter</i>	15
Tabelle 3. 1 <i>Probenverzeichnis</i>	26
Tabelle 3. 2 <i>Peak-Intensitäten. Die Proben sind folgendermaßen beschriftet: Precursortemperatur-Substrattemperatur. Alle Peak-Intensitäten wurden in Relation auf die (111) Peak-Intensität gesetzt</i>	27
Tabelle 3. 3 <i>Vergleichende bevorzugte Orientierung der Proben 100-300, 100-300nm Als Referenz sind die Intensitäten für eine statistisch orientierte Al-Probe gegeben (Standrad)</i>	36
Tabelle 3. 4 <i>Kristallitgrößen für jede untersuchte Probe. Sie wurden durch die (111) und (200) Reflexausbreitung mit der Scherrer-Gleichung bestimmt</i>	38
Tabelle 4. 1 <i>Untersuchte Parameter</i>	65
Tabelle 4. 2 <i>$C_{(1s)}$-$Al_{(2p)}$-Abstand der bei RT^* hergestellten Schicht, verglichen mit [67]</i>	75
Tabelle 4. 3 <i>Bindungsenergie von $C_{(1s)}$ nach[68-71]</i>	75
Tabelle 4. 4 <i>Bindungsenergie von $O_{(1s)}$ nach [67, 72-75]</i>	77
Tabelle 4. 5 <i>Bindungsenergie von $Al_{(2p)}$ nach[67, 72-75]</i>	78
Tabelle 4. 6 <i>Vergleich der Peak-Position der PECVD-Schicht-Raman-Spektren mit[80, 81]</i>	79
Tabelle 4. 7 <i>Druck ab welcher die erste Oberfläche-Zerstörung erscheinen</i>	82
Tabelle 8. 1 <i>Verwendete Farbstoffe</i>	120

Abkürzungsverzeichnis

PEEK	Polyether ether ketone
CVD	Chemical Vapour Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
PECVD	Plasma Enhanced CVD (Plasma unterstützte CVD)
MOCVD	Metallorganische CVD
RF	Radio Frequenz
IR	Infrarot
ATR	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
ERAS	External Reflection Absorption Spectroscopy (Reflexions-Absorption-Spektroskopie)
UHV	Ultra Hoch Vakuum
REM	Rasterelektronenmikroskop
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
FIB	Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopie (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
RT	Raumtemperatur
NMR	Nuclear magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
nmp	N-Methylpiperidin

Zusammenfassung

Ist eine Energiequelle gleich einer anderen? Um die Eigenschaften eines Materials gezielt zu ändern, kommen unter anderem Beschichtungsprozesse in Frage. Darunter wird häufig die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) eingesetzt. In diesem Verfahren findet aufgrund einer Energiezufuhr eine chemische Reaktion aus der Gasphase statt. Während die thermische Energie für die Aktivierung einer chemischen Reaktion längst bekannt ist, gibt es auch neue und alternative Möglichkeiten wie die konstitutive Energie eines Plasmas. In dieser Arbeit wurde durch die vergleichende Zersetzung zweier Precursoren mittels thermischer- und Plasma-CVD (PECVD) gezeigt, dass der Energietyp einen Einfluss auf die erhaltene Schicht hat. Die Zersetzung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ mittels thermischer CVD führte je nach Substrattemperatur zu verschiedenen Al- und Al_2O_3 -basierten Strukturen. Dies wurde benutzt, um Topographiegradientproben herzustellen, die erfolgreich als Biooberfläche eingesetzt wurden. Die Zersetzung desselben Precursors mittels PECVD führte zu amorphen feinkörnigen Al_2O_3 -Schichten, die organische Verunreinigung und oberflächlich eingebettete Nano- Al_2O_3 -Kristallite Einschlüsse enthielten. Sie wurden als Biooberfläche getestet. Die Zersetzung von $[\text{HAlCl}_2 \cdot 2\text{nmp}]$, die mittels PECVD nicht erfolgreich war, führte durch Abspaltung von N-Methyl-Pyridine, H_2 und Cl_2 zu texturierten Al-Schichten. Sie wurden erfolgreich als Surface-enhanced Raman Spectroscopy (SERS)-Oberfläche eingesetzt.

Abstract

Is an energy source equal to another? Coatings are often used to modify material properties. Chemical vapour deposition is a versatile technique for the production of various types of coating. In such a process, the substrate is exposed to one or more volatile precursors, which react on the substrate surface to produce the coating. By thermal CVD, the decomposition of the precursor is induced by the heating of the substrate. By Plasma Enhanced CVD (PECVD), the decomposition of the precursor is induced by the high energy electrons of the plasma. In this work, we showed that the energy used for the decomposition has an influence on the final product. The decomposition of $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ by thermal CVD leads to different Al- and Al_2O_3 structures, depending on the decomposition temperatures. This particularity was used to produce samples with a gradient of topography, which were successfully used as Bio surfaces. The decomposition of the same precursor by PECVD leads to amorphous Al_2O_3 coating with organic contamination. A thin layer containing embedded Al_2O_3 crystallite of about 5 nm was formed at the top surface of the coating. These coating were used as Bio surfaces. The decomposition of $[\text{HAlCl}_2 \cdot 2\text{nmp}]$ by thermal CVD was not successful, but lead to high textures Al-coating by thermal CVD after elimination of nmp (N-Methyl-Pyridine), Cl_2 and H_2 . These coating were successfully used as Surface-Enhanced-Raman-Spectroscopy samples.

Résumé

Une source d'énergie peut-elle avoir les mêmes effets qu'une autre? Peut-elle être similaire à une autre? Les procédés de recouvrement de surface sont souvent utilisés afin d'optimiser les propriétés de surface d'un matériau. Parmi eux, le procédé de dépôt chimique en phase gazeuse (Chemical Vapour Deposition- CVD) est souvent employé. Dans un tel procédé, un substrat est exposé à un précurseur en phase vapeur qui réagit à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Pour avoir lieu, la réaction chimique a besoin d'un apport d'énergie qui peut être fourni par différentes sources. Si l'usage d'une énergie thermique pour activer une réaction chimique est connue depuis longtemps, de nouvelles ouvertures semblent possible; tel que l'énergie constitutive d'un plasma. Au cours de ce travail, il est montré, au moyen de la décomposition de deux précurseurs par le biais d'une énergie thermique (CVD thermique) ou de la mise en œuvre d'un plasma (PECVD), que le type d'énergie employé a une influence sur la composition et la structure du dépôt obtenu. Ainsi, la décomposition du précurseur $[H_2AlOtBu]_2$ via l'énergie mise en œuvre dans un dispositif de CVD-thermique donne en fonction de la température de décomposition différentes structures d'aluminium et oxyde d'aluminium. Cette particularité du précurseur est mise à profit pour la fabrication d'échantillons avec gradient de topographie, qui sont alors utilisés avec succès en tant que surface bio-compatible. En présence d'un plasma froid, ou les électrons du gaz ionisé par un courant alternatif entrent en collision avec les molécules de précurseur, la décomposition de celui-ci produit des couches amorphes d'oxyde d'aluminium à grains fins contaminés avec des espèces organiques, et qui contient à la surface du dépôt des inclusions de nano-cristaux d'oxyde d'aluminium. Ces couches furent testées en tant que surface biocompatible. La décomposition du précurseur $[HAlCl_2 \cdot 2nmp]$, qui via la PECVD ne mène pas à la formation d'un dépôt, conduit via thermal CVD à la formation de couches d'aluminium texturées après un détachement de nmp (N-Methyl-Piperidine), H_2 et Cl_2 . Ces couches furent testées avec succès en tant que substrat permettant une meilleure analyse des signaux dans la spectroscopie Raman (intensification et discrimination) : « Surface-Enhanced-Raman-Spektroskopie » (SERS)-surfaces.

1. Einleitung und Zielsetzung

Ist eine Energiequelle gleich einer anderen?

Um die Eigenschaften eines Materials gezielt zu ändern, kommen Beschichtungsprozesse wie die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) in Anwendung, die für ihre Vielseitigkeit bekannt ist, und in der Industrie teilweise eingesetzt wird. In diesem Verfahren steht ein Substrat unter einem Gasfluss. Aufgrund einer Energiezufuhr findet eine chemische Reaktion aus der Gasphase statt, und eine Schicht wird auf dem Substrat gebildet. Die Gasphase besteht aus ausgewählten Molekülen, Precursor genannt, die die für die gewünschte Schichtzusammensetzung erforderlichen chemischen Elemente bringen. Soll die Schicht aus mehreren Elementen bestehen, werden oft mehrere Precursoren eingespeist. Um Al_2O_3 zu erzeugen wurden z.B. oft aluminiumhaltige Moleküle wie z.B. AlCl_3 zusammen mit einer Sauerstoff-Quelle eingespeist [19]. Um den Prozess zu vereinfachen und dadurch Zeit und Geld zu sparen, wurden Verbindungen synthetisiert, Single-Source-Precursor (SSP) [130] genannt, die schon alle gewünschten Elementen enthalten.

In einem CVD-Prozess kann die Zersetzung des Precursors durch mehrere Energiequellen aktiviert werden. Die thermische Zersetzung ist die bekannteste davon. In diesem Prozess wird der Precursor zu einem erhitzten Substrat geführt, wo er reagiert und eine Schicht bildet. Je nach Precursor ist aber eine hohe Temperatur erforderlich, was dieses Verfahren für temperatursensible Substrate ungeeignet macht und hohe Produktionskosten verursacht. Um diesen Nachteile auszugleichen wurden andere Energiequellen eingesetzt. Neben dem Laser kommt das Plasma häufig in Frage. Das Plasma-CVD-Verfahren ermöglicht die Beschichtung von Substraten ohne oder mit geringerer zusätzlicher Erwärmung. Ein Plasma besteht aus einem ionisiertes Gas. Die energiereichen Elektronen des Plasmas bringen die für die chemische Reaktion erforderliche Energie. Außerdem ermöglicht dieses Verfahren die Beschichtung von großen Proben und solchen mit komplizierter Form und ist up-scaling fähig, was es in der Industrie beliebt macht.

Es stellen sich folglich mehrere Fragen:

- Ist die Zersetzung eines Precursors mit verschiedenen Energiequellen überhaupt immer möglich, und führt sie zu denselben Ergebnissen, unabhängig von der Energiequelle?
- Wie beeinflusst die Energiequelle die Zersetzungsprodukte bzw. Reaktionswege?

Die Beantwortung dieser Fragen ist sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Industrie von Bedeutung. Das Verständnis dieser zwei Varianten eines Verfahrens und deren Unterschied führte dazu, den Precursor je nach Prozess gezielter zu synthetisieren und je nach Schichtwünschen

zwischen thermischen- und Plasma-CVD zu unterscheiden. Die Industrie kann davon profitieren, indem weniger zeit- und geldaufwändige Prozesse dadurch eingesetzt werden können.

Um diese Fragen zu beantworten wurde die Zersetzung von zwei Precursoren, $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ (mit nmp= N-methylpiperidine) und $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ mittels thermischer- und plasma-CVD verglichen.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem thermischen CVD-Prozess. Die thermische Zersetzung des SSP $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ wurde in der AK Veith schon gründlich untersucht [2, 6-9, 11, 43-45, 96-99]. Er stellt die Besonderheit dar, je nach Zersetzungstemperatur zu verschiedenen aluminium- und aluminiumoxid-basierten Strukturen zu führen, deren Einsetzbarkeit als biokompatible Oberflächen schon bewiesen wurde und derzeit noch untersucht wird [2, 6-9, 11, 43-45, 96-99, 101-102]. Solche Biokompatibilitäts-Untersuchungen sind zeit-, substrat- und zellaufwändig. Um diesen Aufwand zu minimieren, wurden Topographiegradienten hergestellt und als Biooberfläche eingesetzt. Sie ermöglichen es, mit wenigen Proben Oberflächeneigenschaften zu testen, die Zellantworten wie Adhäsion, Proliferation oder Differenzierung hervorrufen. Ihr entscheidender Vorteil ist der große Parameterraum der Oberflächeneigenschaften, der gleichzeitig untersucht werden kann. Dazu wurde die Besonderheit dieses Precursors, je nach Zersetzungstemperatur zu verschiedenen Strukturen zu führen, verwendet.

Die thermische Zersetzung des Dichloroalans, die zur Al-Schichten führt [12], wurde mittels XRD und REM systematische untersucht. Unter milden Temperaturbedingungen wurden in der (111)-Richtung orientierte Schichten erhalten, die im größten Teil aus Oktaeder-Kristallen bestanden. Bei etwas höheren Temperaturen entstanden Fasern. Zersetzungs- und Kristallisationsmechanismus werden in dieser Arbeit diskutiert. Dünne Al-Schichten wurden bezüglich ihrer Einsetzbarkeit als SERS-Substrat getestet.

In einem zweiten Teil wurden diese zwei Precursoren in einem Plasma-CVD-Prozess eingesetzt. Mit diesem Prozess führte die Zersetzung des $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ zu einer transparenten, gelblichen, amorphen, feinkörnigen Al_2O_3 Schicht, die eine organische Verunreinigung enthielt. Nano- Al_2O_3 -Kristallite Einschlüsse waren in der Schichtoberfläche eingebettet. Die Anwendung dieser Schichten als Biooberfläche wurde untersucht. Die Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ mittels PECVD hingegen führte zu keiner Schichtbildung. In einem dritten Teil wurden die unterschiedlichen Einflüsse einer Energiequelle bzw. eines Prozesses auf die Zersetzung eines Precursors und die Voraussetzung für einen erfolgreichen Plasma-CVD Prozess diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1. Verwendete Precursoren und ihre Anwendung

2.1.1. *Tert*-Butoxyalan

Das *tert*-Butoxyalan stellt eine farblose bei Raumtemperatur kristalline Verbindung dar. Sie hat einen Schmelzpunkt von 71 °C und beginnt bei Raumtemperatur bei einem Druck von 1 mbar zu sublimieren [3].

Die Synthesemethode der Verbindung erfolgt in einer direkten Umsetzung des etherstabilisierten Alans mit dem Alkohol [4, 5].

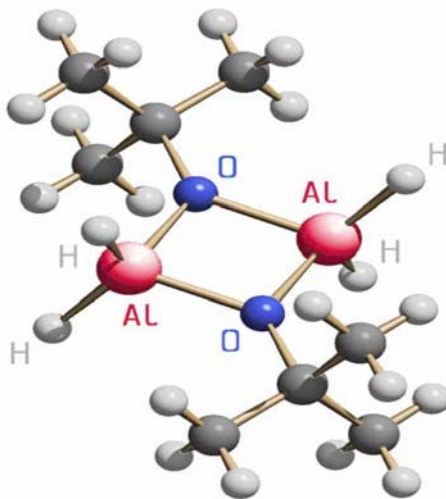
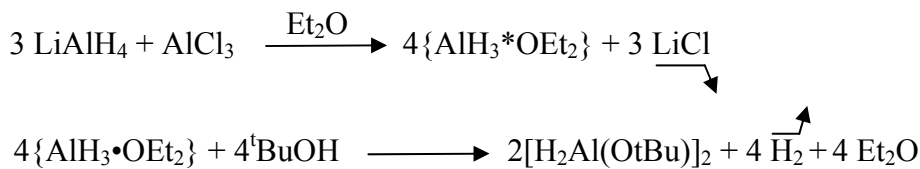


Abbildung 2. 1 Molekularstruktur des Precursors $[\text{H}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})]_2$ wie in[4] beschrieben

Das Molekül besteht aus zwei Monomeren Einheiten ($\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}$), die über die Sauerstoffatome der *tert*-Butoxygruppe miteinander verknüpft sind. Es entsteht ein zentraler, planarer, viergliedriger Al_2O_3 -Ring. Die Aluminiumatome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung, die verbrückenden Sauerstoffatome in einer trigonalplanaren. Die Wasserstoffatome stehen senkrecht zum Al_2O_3 -Ring [4].

Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD)

Je nach Substrattemperatur führt die Gasphasenabscheidung des *tert*-Butoxyalans zu Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und Eigenschaften. Ab einer Substrattemperatur oberhalb von 490 °C entsteht eine schwarze Kompositschicht aus Aluminium und Aluminiumoxid [6, 7]. Eine genaue Untersuchung dieser Schicht mittels REM (Rasterelektronen Mikroskop) und TEM (Transmission Electron Microscop, Transmissionelektronen Mikroskop) zeigt eine aus Nanowires bestehende Schicht[2]. Die Nanowires, deren Wachstumsmechanismus in der Arbeit von E. Sow erklärt wird[2], besitzen eine sogenannte „Core/Shell“-Struktur. Ein Aluminiumkern ist in einer Aluminiumoxidehülle eingeschlossen. Unterhalb einer Temperatur von 490 °C bilden sich Core/Shell-Nanoteilchen. Bei noch tieferen Temperaturen bis zu 250 °C bildet sich eine amorphe metastabile hydridische Aluminiumoxidschicht (HAIO). Eine Zusammenfassung aus E. Sows Dissertation ist in Abbildung 2.2 gegeben.

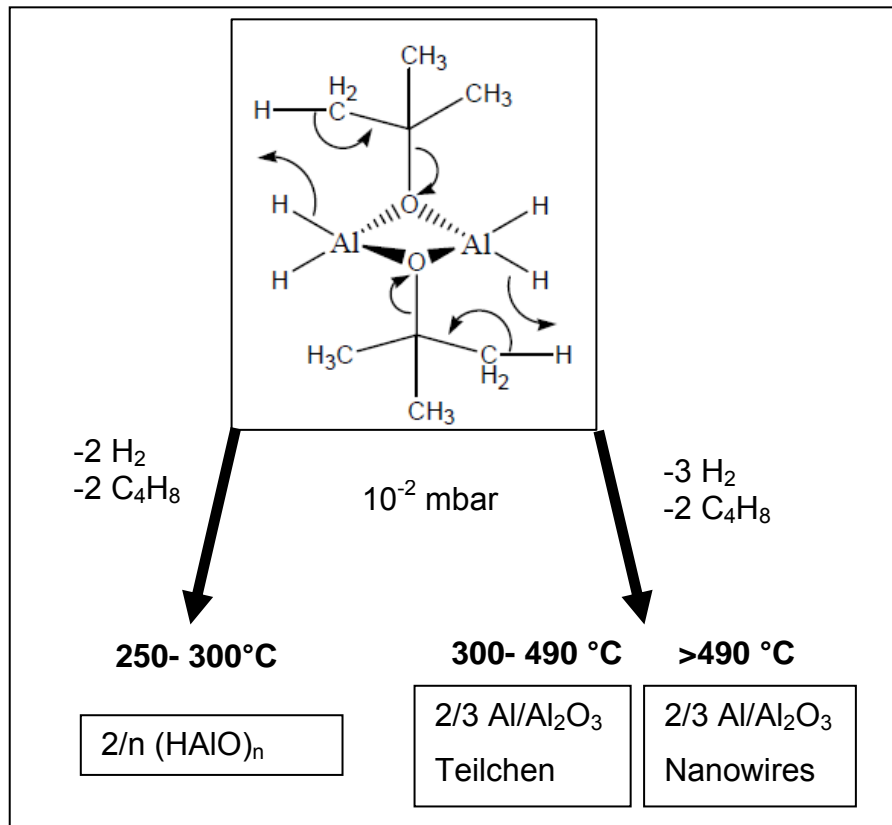


Abbildung 2. 2 Zersetzungsprodukte des $[H_2Al(OtBu)]_2$ durch Gasphasenabscheidung bei unterschiedlichen Bedingungen, nach [2]

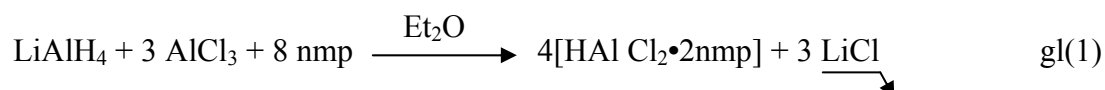
Eine interessante Anwendung ergibt sich aus der thermischen Umwandlung des HAIO in die Kompositphase. Durch Laserbehandlung ist es möglich, die Probe lokal zu erhitzen und dadurch nano- und mikrostrukturierte Schichten aus beiden Systemen zu erzeugen. Die Eigenschaften der beiden Beschichtungen wie Benetzung kann so in einer Schicht vereint werden. In den Dissertationen von C. Petersen und C. Aktas wurden solche strukturierten Oberflächen auf Biokompatibilität untersucht[8, 9].

Untersuchungen zur Gasphasenabscheidung des Precursors und zur Bildung der unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen und deren Eigenschaften lassen sich in den aus dem Arbeitskreis von Herrn. Prof. Dr. Veith angefertigten Dissertationen [2, 3, 8-10] sowie in den Veröffentlichungen[6, 7, 11] finden.

2.1.2. N-Methylpiperidine-stabilisiertes Dichloroalan

Das basenstabilisiertes Dichloroalan wurde erstmal von Dr. T. Kirs [1, 12] synthetisiert. Es stellt eine farblose bei Raumtemperatur kristalline Verbindung dar. Sie beginnt bei 75 °C bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar zu sublimieren.

Die Synthesemethode der Verbindung erfolgt in der Stabilisierung des Alans mit den N-Methylpyperidin (nmp) [1, 12]:



Bei der Verbindung handelt es sich um ein basenstabilisiertes monomeres Chloroalan. Das zentrale Al-Atom ist pentakoordiniert, mit einer verzerrt bipyramidalen Anordnung. Die Chlor- und Wasserstoffatome bilden die Basis der Pyramide und die Stickstoffatome den Scheitelpunkt (Abb. 2.3). Die N–Al–N Einheit zeigt eine Ablenkung von der Geraden von 8.49 ° [1].

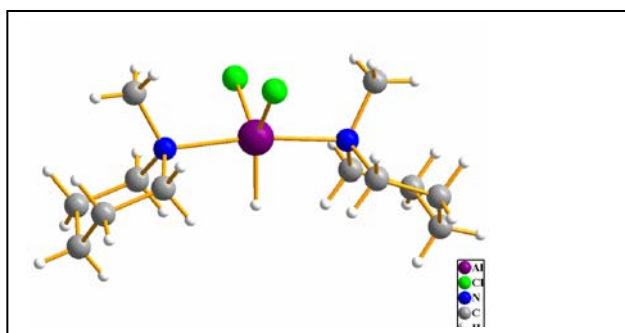


Abbildung 2. 3 Molekularstruktur des Precursors $[\text{Cl}_2\text{Al} \cdot 2\text{nmp}]$ mit nmp: N-methylpiperidin, nach[1]

2.2. Chemische Gasphasenabscheidung

2.2.1. Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung

Definition chemische Gasphasenabscheidung (CVD): An der Oberfläche eines Substrates wird aufgrund einer chemischen Reaktion aus der Gasphase eine Feststoffkomponente hergestellt[13].

Eine ganze Reihe chemischer Reaktionen sind bei der CVD beteiligt, wie thermische Zersetzung (Pyrolyse), Reduktion, Hydrolyse, Disproportionierung oder Oxidation. Diese Reaktionen können durch verschiedene Energiezufuhr aktiviert werden, wie Photonaktivierung, Plasmaaktivierung, oder thermische Aktivierung.

Eine CVD-Reaktion ist durch Thermodynamik und Kinetik bestimmt. Thermodynamik ist die für die Reaktion determinierende Triebkraft. Kinetik bestimmt den Transportprozess und bedingt den Geschwindigkeitskontrol Mechanismus, oder anders gesagt, wie schnell die Reaktion ist.

Thermodynamik[14]

Eine Reaktion kann nur stattfinden, wenn die Thermodynamik es erlaubt. Der Energietransfer, auch freie Energie genannt (ΔG_r), soll negativ sein.

Um ΔG_r° zu berechnen, sind die Kenntnisse der thermodynamischen Eigenschaften jeder Komponente erforderlich, insbesondere ihre Gibbs-Energie (ΔG_f). Der Zusammenhang ist wie folgt ausgedrückt:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{Reaktanten})$$

Die Gibbs-Energie ist kein fester Wert, sondern variiert in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie Reaktanttyp, deren molaren Verhältnisse, Temperaturprozess und Prozessdruck. Der Zusammenhang ist wie folgt ausgedrückt:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum Z_i \Delta G_{f,i}^\circ$$

Z_i : stöchiometrischer Koeffizient der Komponente „i“ in der CVD-Reaktion (negativ für Reaktanten, positiv für Produkte)

$\Delta G_{f,i}^\circ$: Standard-Gibbs-Energie der Komponente „i“ bei Temperaturen T unter 1 atm.

R: Gaskonstante

T: Absolute Temperatur

$$Q = \prod_i a_i^{z_i}$$

A_i : Aktivität der Komponente i; 1 für Feststoff, $p_i = x_i P_T$ für Gas

P_i : Teildruck der Komponente i

P_T : Totaler Druck

X_i : Molfraktion der Komponenten i

Kinetik[13, 15]

CVD ist ein Nicht-Gleichgewichts-Prozess. Seine Kinetik involviert eine chemische Reaktion in der Gasphase, auf dem Substrat, Chemiesorption und Desorption. Der langsamste Schritt bestimmt die Beschichtungsrate.

Die Prozessabläufe, die während einer CVD-Reaktion stattfinden, können wie folgt zusammengefasst werden:

- Reaktionsgas wird im Reaktor eingeleitet
- Gas diffundiert durch die Grenzschicht
- Gas kommt in Kontakt mit der Substratoberfläche
- Reaktionen finden auf der Substratoberfläche statt
- Gasförmige Nebenprodukte diffundiert entfernt von der Oberfläche

In den meisten CVD-Reaktoren ist der Gasstrom so gering, dass er sich laminar verhält. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit an den inneren Wänden und an der Substratoberfläche gleich null. Dieser Fall ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

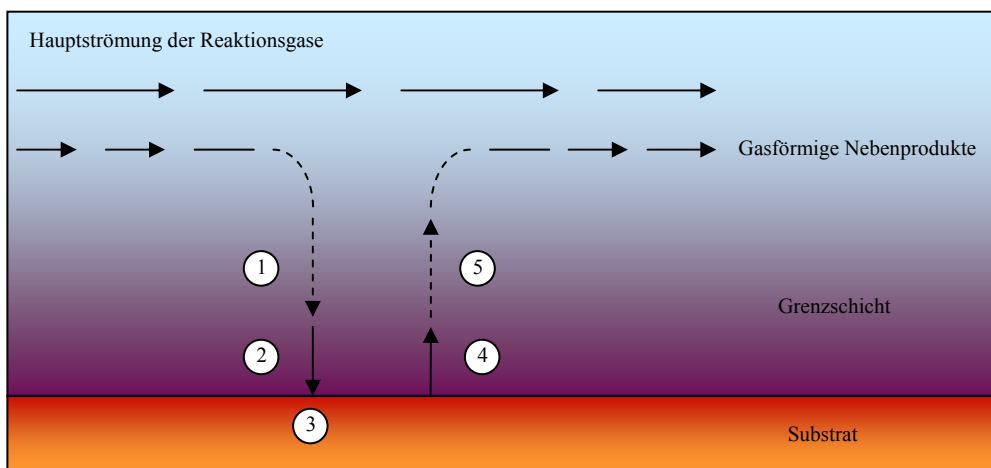


Abbildung 2. 4 Schematischer Ablauf des CVD-Prozesses nach[13]

1. Diffusion der Precursor-Moleküle durch die Grenzschicht
2. Adsorption der Precursor-Moleküle auf dem Substrat
3. Chemische Reaktion
4. Abspaltung der Liganden
5. Diffusion der Nebenprodukte

Parameter und ihr Einfluss[15]

Die wichtigsten Parameter bei einem thermischen CVD-Prozess sind die Substrattemperatur, der Druck, die Precursorkonzentration und der gesamte Gasfluss. Die gewünschte chemische Reaktion kann durch den Betriebstemperaturbereich geregelt werden. Die Substrattemperatur kontrolliert sowohl die Thermodynamik als auch die Kinetik des Abscheidungsprozesses und dadurch die Struktur und die Zusammensetzung der Schichten. Die Regelung der Substrattemperatur muss so geschehen, dass die Reaktion auf dem Substrat und nicht in der Gasphase erfolgt. Der Transport der Reaktionsgase zur Substratoberfläche wird durch den Reaktionspartialdruck, den gesamten Druck des Reaktors, die Reaktorgeometrie und die Substrattemperatur kontrolliert.

Ein CVD-Prozess kann von Atmosphärendruck bis zum Hochvakuum durchgeführt werden. Bei Atmosphärendruck wird der Wachstumsprozess durch den Transport kontrolliert. Die Transportphänomene in der Grenzschicht, die die Struktur und Zusammensetzung der Schichten bestimmen, werden durch die Substrattemperatur, die Gasflussgeschwindigkeit, die Reaktorgeometrie und die Gasviskosität kontrolliert. Bei einem Unterdruckprozess sind die chemischen Reaktionen wichtiger für die Bestimmung der Schichteigenschaften.

Im Falle des PECVD kommen das Plasma und seine Eigenschaften als zusätzliche Parameter hinzu. Neben der Plasmaintensität, die einen zu der Substrattemperatur ähnlichen Einfluss hat, kommen die Plasmazusammensetzung und die Plasmaarten in Frage.

Der Abscheidungsprozess und dessen Parameter beeinflussen die Keimbildung und das Wachstum, die ihrerseits die Mikro- und Nanostrukturen der Schicht beeinflussen. Die Abhängigkeit von Parametern, CVD-Phänomenen und Schichteigenschaften ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

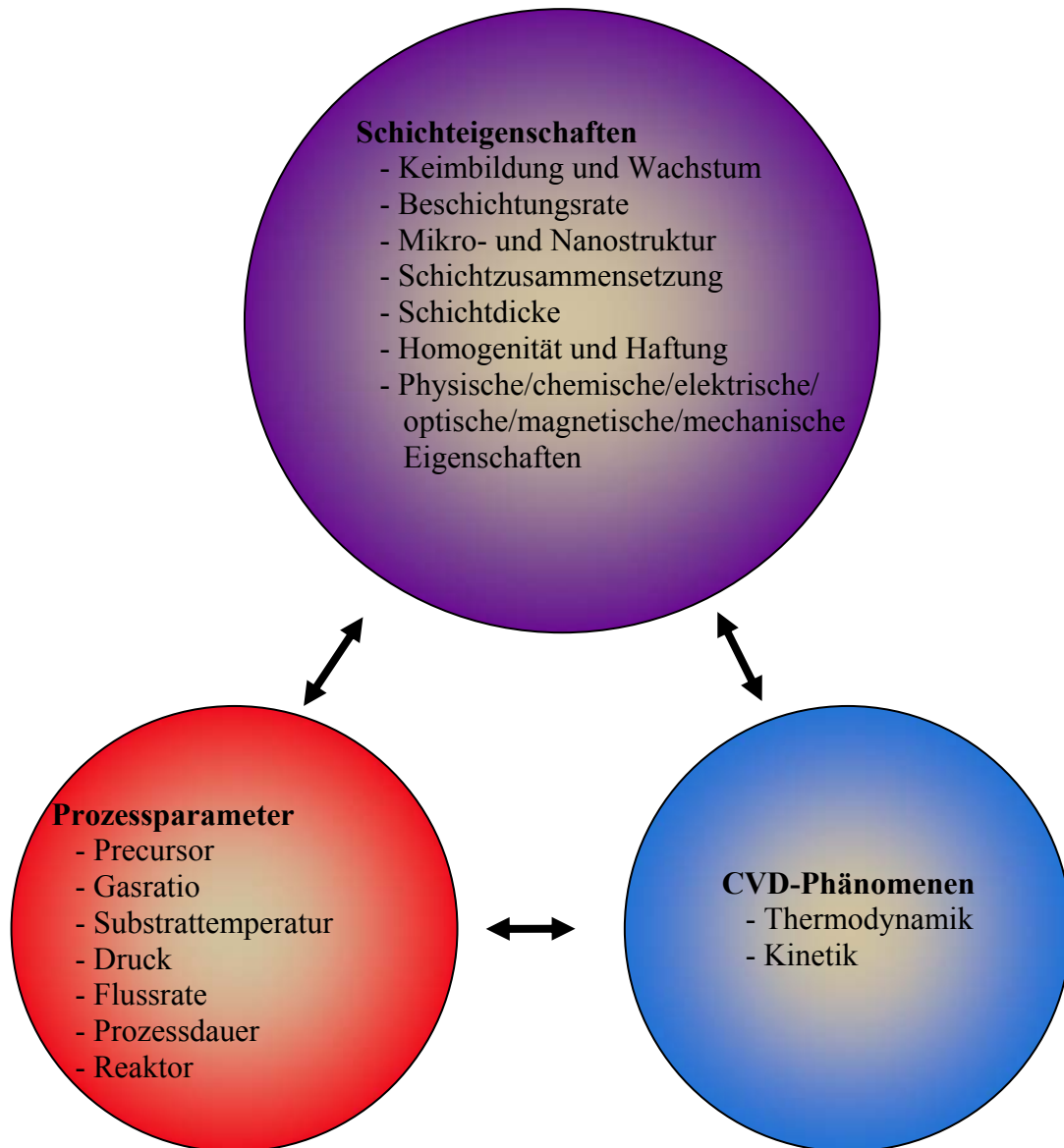


Abbildung 2. 5 Schematische Darstellung der Abhängigkeit von Parametern, CVD-Phänomenen und Schichteigenschaften nach[15]

CVD-System[16]

In einem geschlossenen Reaktor sind nach der Reaktion sowohl Precursor als auch Nebenprodukte. In einem offenen Reaktor sind die Nebenprodukte evakuiert und der Precursor wird kontinuierlich eingespeist.

Grundsätzlich besteht eine CVD-Anlage aus drei Hauptkomponenten: der Precursor- und Reaktionsgasbeschaffung, dem CVD-Reaktor und dem Vakuumsystem, deren Design vom Prozess abhängt. Der Reaktor, dessen Hauptfunktion die Erhitzung der Probe ist, kann entweder „Hot-Wall“ oder „Cold -Wall“ sein.

Ein Hot-Wall-Reaktor besteht aus einem Ofen, in dem die Substrate indirekt erhitzt werden. Dieser erlaubt eine sehr präzise Temperaturregelung. Die Reaktorwände werden dabei beschichtet. Daraus ergibt sich eine geringe Beschichtungsausbeute und Wartungsschwierigkeiten.

Bei einem Cold-Wall-System wurden nur die Proben induktiv oder resistiv erhitzt und die Wände des Reaktors bleiben kalt. Da die meisten CVD-Reaktionen endothermisch sind, wird die Reaktion auf den erhitzten Substraten stattfinden. Die Wände bleiben unbeschichtet.

2.2.2. Thermische chemische Gasphasenabscheidung

Prinzip

Bei der thermischen CVD werden die chemischen Reaktionen durch thermische Energie aktiviert. Die Erhitzung der Probe erfolgt durch RF-Heizung (Radio Frequenz), IR-Strahlung (Infrarot) oder resistive Heizung. Der thermische CVD-Prozess kann je nach Druckbereich weiter unterteilt werden:

- Thermische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck (APCVD), 1 Atm.
- Niederdruck CVD (LPCVD), 0.01-1.33 kPa
- Ultrahochvakuum CVD (UHV CVD), $< 10^{-4}$ kPa

Eine besondere Variante der thermischen CVD ist die Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD), deren Name sich auf den Precursortyp bezieht.

2.2.3. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)

Prinzipien des PECVD

Unter Plasma versteht man ein ganz oder teilweise ionisiertes Gas, das aus geladenen und neutralen Teilchen wie Elektronen, Ionen, Atomen und Molekülen besteht. Ein Plasma ist immer elektronisch neutral. Die im Plasma erzeugten Radikale haben eine geringere Energiebarriere für chemische und physikalische Reaktionen als die primären Teilchen und reagieren deshalb bei niedrigen Temperaturen. Das PECVD verwendet diese durch das Plasma erzeugten Radikale, um bei niedrigen Temperaturen zu beschichten[13].

Plasma-Arten[14]

Es kann zwischen zwei Plasma-Arten unterschieden werden. Haben die Elektronen dieselbe Temperatur wie die größeren und schwereren Teilchen, spricht man von einem isothermen Plasma (Lichtbogenplasma). Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Sonne. Haben die Elektronen eine höhere Temperatur als die anderen Teilchen, so spricht man von einem nicht isothermen Plasma

(Glimmentladungsplasma). Bei der chemischen Gasphasenabscheidung kommen beide Arten zum Einsatz. Da das isotherme Plasma praktisch weniger bedeutungsrelevant ist und im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurde, wird es nicht weiter berücksichtigt.

Glimmentladungsplasma

Ein Glimmentladungsplasma wird typischerweise durch einen Wechselstrom in einem Gas bei relativ niedrigem Druck erzeugt. Das Gas enthält einige freie Elektronen, die durch den Strom beschleunigt werden und dadurch schnell Energie gewinnen. Wenn diese Elektronen genug Energie aufgenommen haben, führen ihre Zusammenstöße mit Gasteilchen zu Anregung und Ionisation. Dadurch entstehen so genannte Sekundärelektronen, die ihrerseits durch Beschleunigung im elektrischen Feld als Ladungsträger befähigt sind. Dieser Anstieg der Ladungsträgerkonzentration führt zu einer Zündung des Plasmas. Obwohl das elektrische Feld auch auf die Ionen wirkt, bleiben sie wegen ihrer höheren Massen relativ unbeeinflusst. Sie können dem Wechselstrom nicht folgen und können praktisch keine Energie aufnehmen, bleiben also kalt[17].

Reaktoren

Mehrere Typen von PECVD mit unterschiedlicher Plasmaanregung wurden in den letzten Jahren untersucht. Ein Plasma kann durch Wechselstrom (a.c. excitation) oder Gleichstrom (d.c. excitation) [18-21] angeregt werden. Bei einem Wechselstrom wird die Elektrode als Kathode und Anode wechselnd verwendet. Bei der Bearbeitung von nicht leitenden Substraten wie Polymer oder Keramik vermeidet es, dass das Substrat wie ein Kondensator wirkt, was zum Anhalten des Beschichtungsprozesses führt. Am meisten verwendet werden die Radiofrequenz- (RF, 13.56 MHz) [18, 20, 22-26] und die Mikrowellenanregung (300 MHz-300 GHz) [26]. Der Aufbau für eine RF-Anregung ist der einfachste und der günstigste. Im Falle einer Mikrowellenanregung ist keine Elektrode erforderlich und ein höherer Ionisationsgrad wird erreicht. Der Aufbau ist aber komplizierter und teurer als bei einer RF-Anregung. Neben dem Ionisierungsstrom kann ein zusätzlicher Strom auf die Probe angelegt werden, der „Bias current“ [18-20, 22-25, 27-31]. Er verursacht einen zusätzlichen Ionenstrahl, der die Eigenschaften der Schicht beeinflusst. Dies wirkt sich unter anderem auf die Verunreinigung in der Schicht, die Abscheidungsrate, die Oberflächenbeschaffenheit [24, 26] und die Verdichtung der Schicht [18, 24, 26] aus. Das Plasma kann kontinuierlich [18, 20, 23-25] oder gepulst [19, 21, 22, 27-29, 31] sein. Im letzteren Fall wird das Plasma in kurzer Zeit bei einem kontinuierlichen Gasstrom an- und ausgeschaltet (Abb. 2.6).

Die Gemeinsamkeit aller Prozesse besteht in einer geringeren Zersetzungstemperatur als bei thermischer CVD und der Anwendung des Plasmas als Energiezufuhr, möglicherweise mit zusätzlicher Erhitzung.

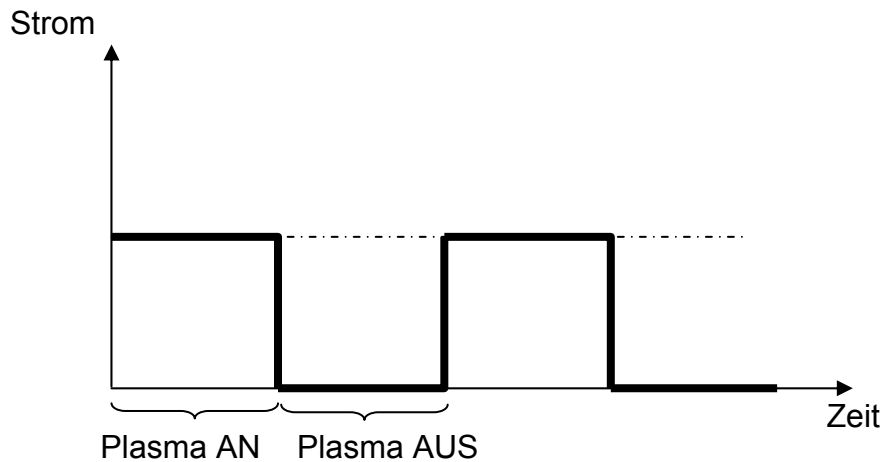


Abbildung 2. 6 Schematische Darstellung des Stromlaufs bei einem gepulsten Plasma. Das Plasma wird in kurzer Zeit bei einem kontinuierlichen Strom an- und ausgeschaltet.

Parameter

Um die Eigenschaften der Schicht zu beeinflussen, kommen mehrere Parameter in Frage. Die wichtigsten davon sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2. 1 Wichtigsten Parameter für Plasma-CVD

Parameter	Einfluss auf	Literaturstelle
Temperatur	Kristallinität	[19, 32]
	Verunreinigung	[22, 34]
	Abscheidungsrate	[22]
	Verdichtung	[36]
Plasmaintensität	Kristallinität	[19, 21]
Vorspannung (Bias)	Verunreinigung	[33, 37]
	Verdichtung	[36]
Plasma-zusammensetzung	Zusammensetzung der Schicht. Das Plasma gibt einerseits die für die chemische Reaktion notwendige Energie und andererseits die Elemente für die chemische Reaktion.	[21-31]

3. Thermische Gasphasenabscheidung

3.1. Experimenteller Aufbau der verwendeten CVD-Apparaturen

Die CVD-Experimente wurden in einem „Cold-Wall“-Reaktor durchgeführt. Die CVD-Anlage bestand grundsätzlich aus einem Vakuumsystem (Pumpe und Kühlfalle), dem Reaktionsrohr und dem Erwärmungssystem (Abb. 3.1). Bei metallischen, gut leitenden Substraten (z. B. Stahl) erfolgte die Erwärmung induktiv durch ein Hochfrequenzfeld. Bei nicht leitenden Substraten (wie Glas) erfolgte sie indirekt durch thermische Ankopplung an den elektrisch leitenden Graphitsubstrathalter. Die Einstellung der Substrattemperatur bzw. die Regelung des Hochfrequenzgenerators erfolgte durch ein direkt an der Rückseite des Substrathalters in Kontakt stehendes Thermoelement. War eine Erwärmung des Precursors erforderlich, erfolgte sie durch einen Heizmantel um den Precursorkolben herum. Bei der Erwärmung des Precursors muss auch das ganze Reaktionsrohr mittels erhitzender Metalldrähte auf dieselbe Temperatur erwärmt werden, um die Kondensation des Precursors auf die kalten Wände zu vermeiden.

Die Abscheidung des Precursors auf der aufgeheizten Substratoberfläche war mit bloßem Auge zu beobachten, durch eine schwarze Schicht oder Interferenzen im Falle des tert-Butoxyalans und durch eine farblose Schicht im Falle des Dichloroalans.

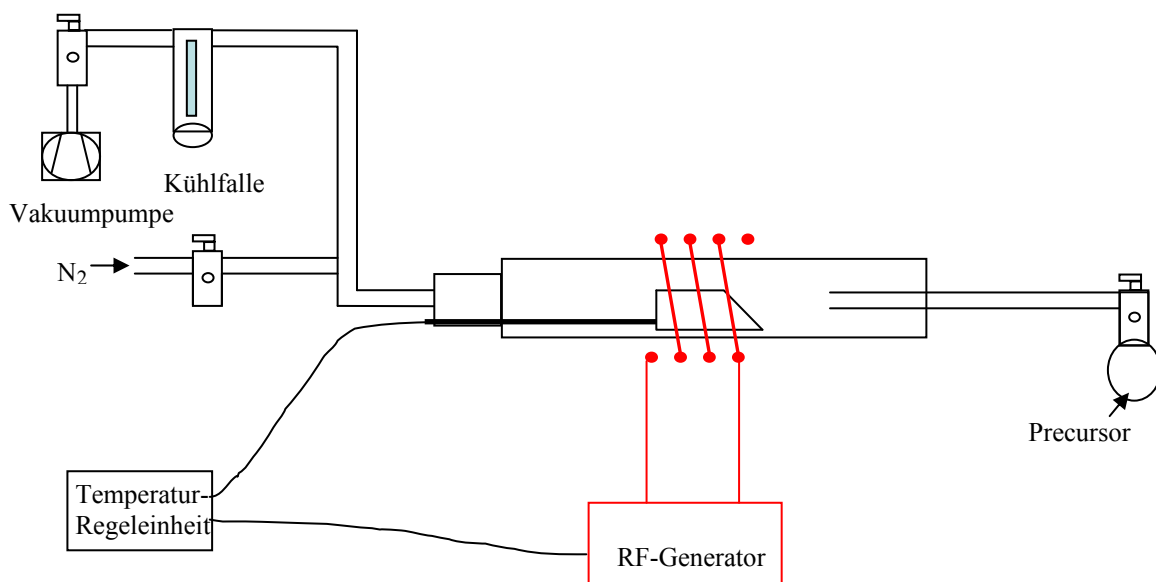


Abbildung 3.1 Schematischer Aufbau der verwendeten thermischen CVD-Anlage

3.2. Parameter

Bei der thermischen CVD sind die wichtigsten Parameter der Druck und die Substrattemperatur. Der Druck wird je nach Precursor durch die Hahnöffnung und die Precursortemperatur bestimmt.

Das *tert*-Butoxyalan braucht keine zusätzliche Heizung, um bei dem CVD-Prozessdruck zu sublimieren. Alle Versuche mit diesem Precursor wurden bei einem Prozessdruck von $9 \cdot 10^{-2}$ mBar und bei einer Probenhaltertemperatur von $620 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Das Dichloroalan sublimiert bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mBar oberhalb einer Temperatur von $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei diesem Precursor wurde der Hahn total geöffnet und es wurden Versuche bei Precursortemperaturen von 75 , 100 und $125 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei Substrattemperaturen von 250 bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Intervall von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei Substrattemperaturen unterhalb von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und oberhalb von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden keine Schichten hergestellt bzw. sie waren von zu schlechter Qualität oder nicht reproduzierbar. Oberhalb einer Precursortemperatur von $125 \text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt das Precursor.

3.3. Topographiegradient durch Abscheidung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ [43]

Dieser Teil der Arbeit wurde in Kooperation mit Prof. Voelcker, Flinders University, Adelaide, Australien, im Rahmen eines BMBF-Projektes durchgeführt. Ziel dieses Projektes war, nanotopographische Gradienten in einer Dimension herzustellen und als Plattform für Hochdurchsatz-untersuchungen von Wechselwirkungen zwischen Zellen und Oberfläche zu nutzen. Die Gradientherstellung wird auf den nächsten Seiten dargestellt. Ihre Anwendung als Biooberfläche ist im Kapitel 6.1 zu finden.

3.3.1. Prinzip und Optimierung

Das Ziel war, Topographiegradienten als Probe mit einer Länge von 2.5 cm herzustellen und diese Probe bezüglich ihrer Biokompatibilität zu untersuchen. Die erhaltenen Strukturen sollten zwischen langen Nanowires und Teilchen variieren.

Die Proben wurden durch thermische Zersetzung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ hergestellt. Dieser Precursor hat die Besonderheit, je nach Zersetzungstemperatur zu unterschiedlichen Strukturen zu führen. Unterschiedliche Strukturen wie rundförmige Teilchen und Nanowires können hergestellt werden, indem die Temperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $620 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wird[7].

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde ein zum Topographiegradienten führender Temperaturgradient erzeugt. Dies wurde erreicht, indem das Substrat im 90° -Winkel auf den Substrathalter gelegt wurde (Abb. 3.2). Es waren drei Parametern zu variieren: dem Winkel zwischen Substrat und Substrathalter, der Beschichtungsdauer und der Substrathaltertemperatur.

- Der Winkel zwischen Substrat und Substrathalter wurde durch den Hohlglaskörper bestimmt. Die Herstellung dieses Hohlglaskörpers war schwierig und problematisch. Daher wurde nur ein Winkel von 18° untersucht.
- Bereits nach einer Minute war eine auf die Nanowires bezogene schwarze Beschichtung an einer Extremität der Probe zu beobachten. Versuche von unterschiedlicher Dauer zeigten, dass die Prozessdauer nur einen Einfluss auf die Größe des Nanowiresbereichs hat, aber nicht auf die ganze Struktur des Gradienten. Die Beschichtungsdauer wurde so ausgewählt, dass ca. $1/5$ der Oberfläche mit Nanowires bedeckt wurde. Dies entsprach einer Beschichtung von vier Minuten.
- Bei der thermischen CVD gehört die Temperatur zu den wichtigsten Parametern. Daher war dieser Parameter auch für die Gradiententstehung von großer Bedeutung. Das Substrat war so positioniert, dass der untere Teil des Substrats den Substrathalter berührte, während die oberste Extremität 8 mm davon entfernt war (Abb. 3.2). Es wurde angenommen, dass die untere Extremität des Substrats die Substralthaltertemperatur annahm und dass die Temperatur entlang des Substrats abnahm. Die Zersetzung des Precursors bei einer Temperatur von $600-620^\circ\text{C}$ führt zur Herstellung von Nanowires [44, 45]. Um diese Strukturen als Gradientenstartpunkt zu bekommen, wurde daher der Substrathalter auf 620°C erhitzt.

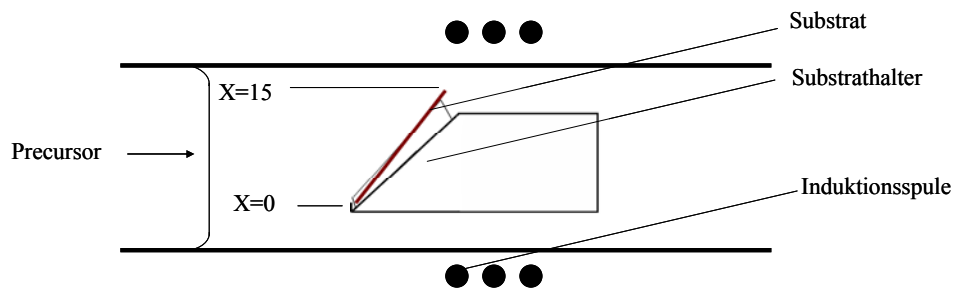


Abbildung 3. 2 Schematische Darstellung des Prinzips der Temperaturengradient-Herstellung. Der Substrathalter ist auf 620°C erhitzt. Das Substrat liegt quer mit einem Winkel von 18° auf dem Substrathalter. Dadurch wird ein Temperaturgradient verursacht, der zu einem Topographiegradient führt.

Thermischer Gradient

Es wurde probiert, den Temperaturgradienten mit Hilfe einer IR-Kamera der Firma AGEMA zu messen. Die Größe der Probe und des Set-Ups, kombiniert mit der nicht ausreichenden Genauigkeit der Kamera, erschwerten die Messung, sodass kein Temperaturgradient auf der Probe direkt messbar war. Abbildung 3.3 zeigt ein Foto des Set-ups, das mit demselben Winkel und Abstand wie die IR-Bilder aufgenommen wurde. Das Solenoide, der Substrathalter, der Hohlglaskörper und das Substrat sind zu erkennen. Es war nicht möglich, die Kamera genau gegenüber dem Set-up zu

positionieren. Obwohl keine direkte Messung des Temperaturgradienten durchführbar war, war es möglich, die Kamera so einzustellen, dass sie für bestimmte Isothermenwerte auf dem IR-Bild dunkle Punkte darstellt, die diesen Werten entsprechen.

Abbildung 3.4A zeigt das Messergebnis bei einer Temperatur von 191 °C. Die Abwesenheit schwarzer Flecken ließ nahe legen, dass eine so tiefe Temperatur auf der Probe nicht erreicht wurde. Das Bild mit einer Isotherme bei 360 °C (Abb. 3.4 B) zeigt deutlich schwarze Flecken an einer Stelle, wo die obere Extremität des Substrats liegen könnte. Die untere Extremität des Substrats war für die IR-Kamera durch den Hohlglaskörper verdeckt und daher nicht messbar. Es wurde angenommen, dass sie die Substralthaltertemperatur annahm, nämlich 620 °C. Es lässt sich von diesen Temperaturdarstellungen schließen, dass tatsächlich ein Temperaturgradient auf dem Substrat erreicht wurde, vermutlich zwischen 620 und ca. 360 °C.

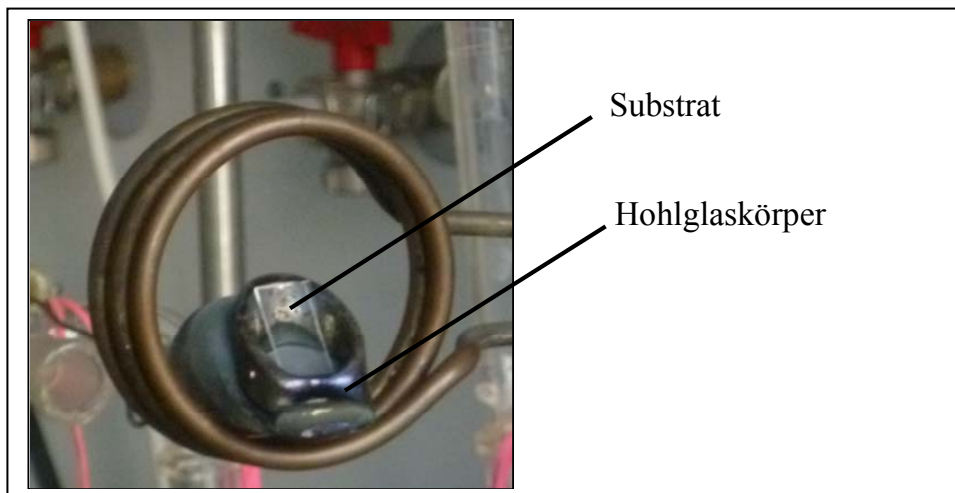


Abbildung 3. 3 : Foto des Set-ups. Probehalter, Hohlglaskörper und Substrat sind zu erkennen. Das Bild wurde mit demselben Abstand und Winkel wie das IR-Bild aufgenommen

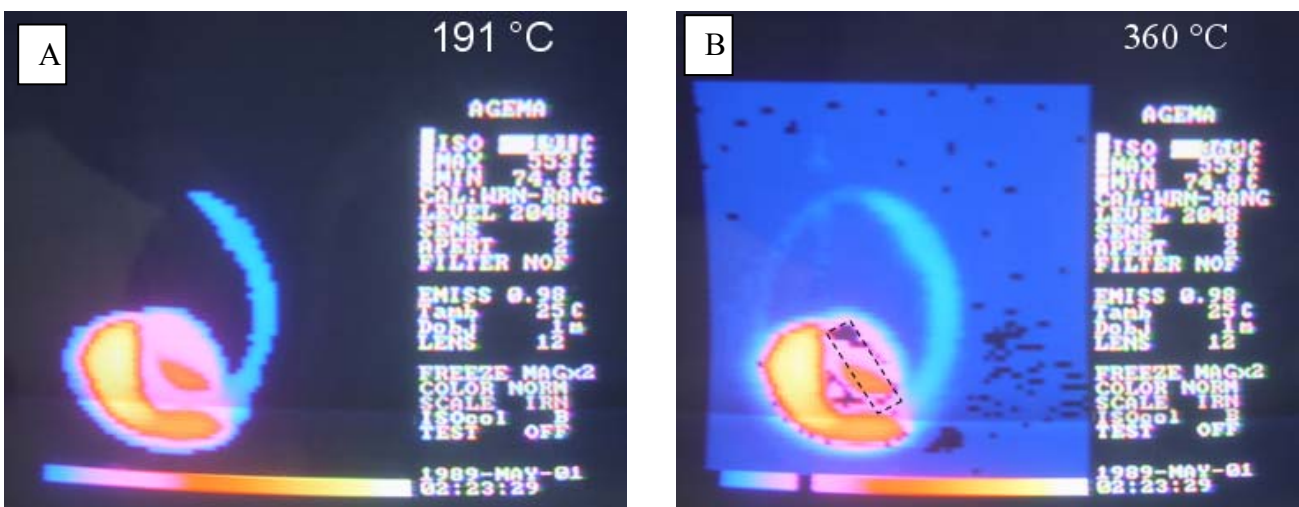


Abbildung 3. 4 IR-Kamerabilder. Für Bild A wurde eine Isothermentemperatur von 191 °C gegeben. Für Bild B wurde eine Isothermentemperatur von 360 °C gegeben.

3.3.2. Ergebnisse

Das Ziel war, Topographiegradienten herzustellen, um sie als Substrat für Zellkulturen einzusetzen. Die Zersetzung des tert-Butoxyalans wurde schon im AK Veith für diesen Temperaturbereich gründlich untersucht[2, 6-9, 11, 43]. Eine vollständige Charakterisierung der Oberfläche war deswegen hier nicht erwünscht. Neben der Topographieanalyse mittels REM (Rasterelektronenmikroskop) und AFM (Atomkraftmikroskop) wurden nur die für die Zellkultur wichtigen Eigenschaften an verschiedenen Stellen der Probe gemessen, nämlich die Rauigkeit mittels AFM und der Benetzungswinkel. Es wurde durch EDX (Energiedispersive Röntgenspectroscopie) bewiesen, dass die Chemiezusammensetzung an der Oberfläche Al_2O_3 entlang der ganzen Probe war (Anhang).

Rasterelektronenmikroskop (REM)



Abbildung 3. 5 Foto der Topographiegradientenprobe mit $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Gebilden. Die REM-Bilder wurden entlang der schwarzen Linie aufgenommen.

Es wurde angenommen, dass der Gradient nur in der longitudinalen Richtung der Probe entstand. Pro Probe wurden in regelmäßigen Abständen von einer Extremität der Probe zur anderen 16 REM-Aufnahmen gemacht. Die schwarze Linie in Abbildung 3.5 zeigt die Linie, entlang der die Aufnahmen entstanden. Die REM-Aufnahmen zeigten, dass ein Topographiegradient wie vermutet in longitudinaler Richtung der Probe gebildet wurde. In Abbildung 3.6 werden drei repräsentative Bilder, von den beiden Extremitäten und von der Mitte, gezeigt. Die restlichen Bilder sind im Anhang zu finden. Die Bilder zeigen ungefähr 300 nm lange Nanowires, deren Länge entlang der Probe abnahm, um sich in Teilchen umzuwandeln, deren Durchmesser entlang der Probe abnahm. Die Strukturlängen sind in Abbildung 3.6 graphisch dargestellt. Obwohl sie mittels REM-Aufnahmen gemessen wurden, was zu Ungenauigkeiten führt, zeigt diese Graph ein lineares Abnehmen der Strukturlängen, relativ schnell im Nanowires-Bereich und langsamer im Teilchenbereich.

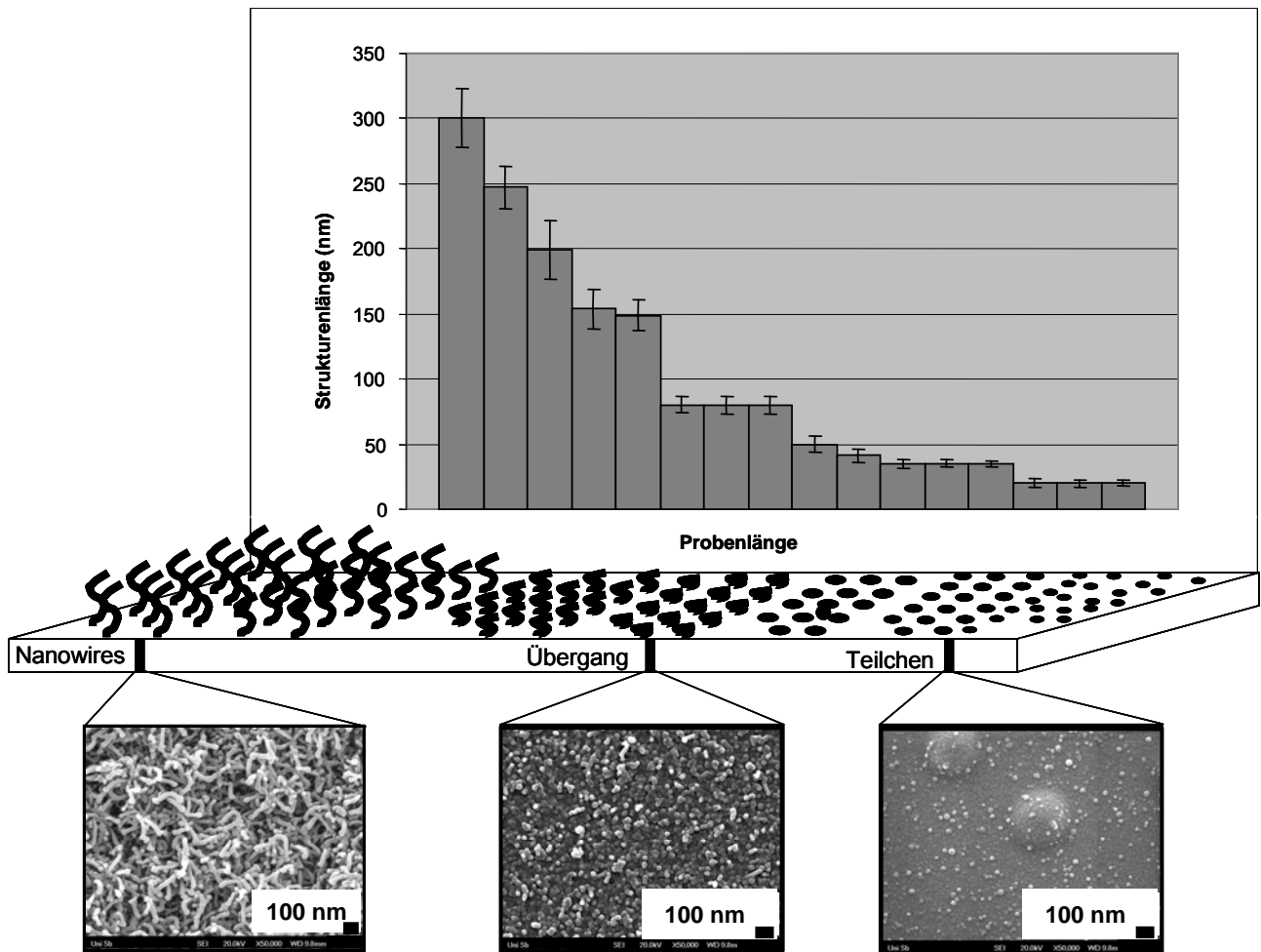


Abbildung 3. 6 Strukturgröße versus Probestelle, mittels REM-Bildern der Gradientenprobe gemessen. Die drei REM-Bilder zeigen repräsentativ Teile der Probe mit einer 50.000 Fachen Vergrößerung.

Rasterkraftmikroskop (AFM)

Vier 20*20µm AFM-Bilder von Gradientenprobe mit Al/Al₂O₃ wurden in regelmäßigen Abständen entlang der Probe aufgenommen. Die Strukturgrößen nahmen deutlich ab, vom Mikrometer- zum Nanometerbereich, und variierten von langförmigen zu rundförmige Strukturen. Die Bilder werden in Abbildung 3.7 gezeigt, mit zwei 5*5 µm Vergrößerungen im Teilchenbereich, die die Durchmesserabnahme deutlich zeigen.

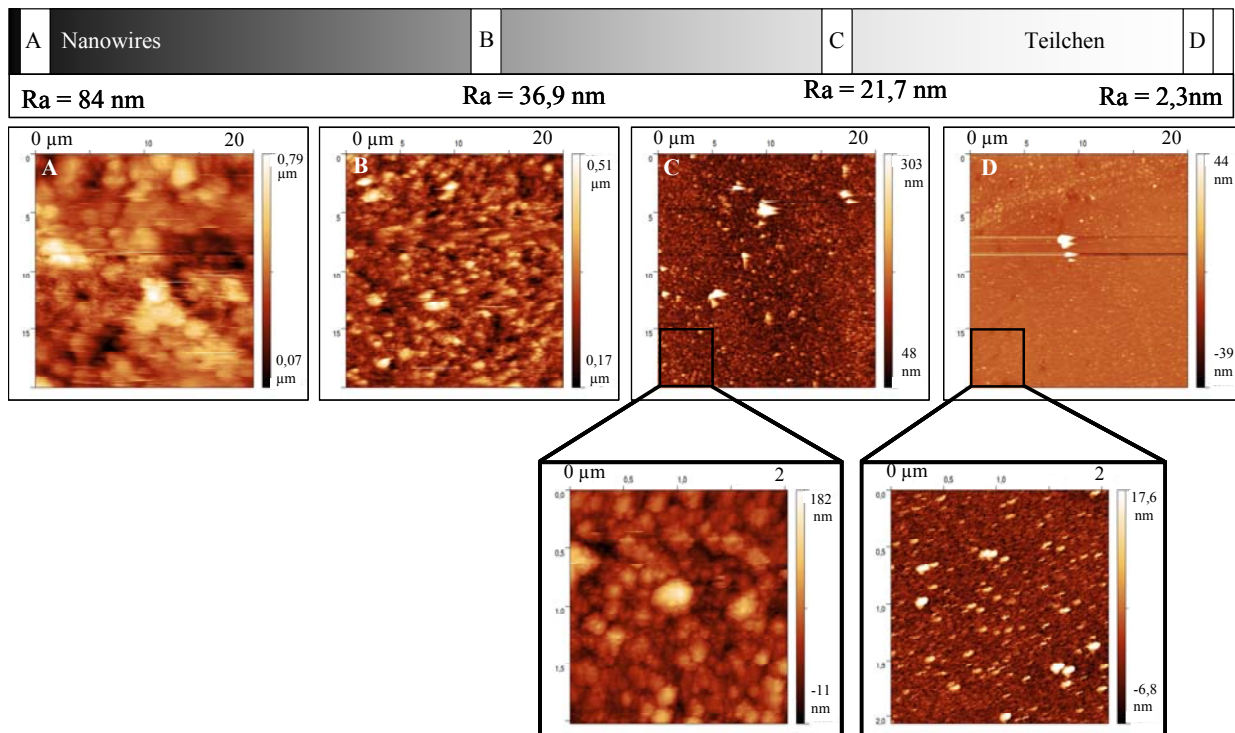


Abbildung 3. 7 20*20 AFM-Bilder von Gradientenprobe, die von vier Stellen der Probe aufgenommen wurden. Im Teilchenbereich wurden zwei Vergrößerungen mit 5*5 μm gemacht, um die Abnahme der Teilchendurchmesser deutlicher zu zeigen.

Die Rauigkeit nahm entsprechend der Strukturgröße von 84 nm im Nanowires-Bereich auf 2.3 nm in der anderen Extremität ab.

Benetzungswinkel

Die Gradientenprobe kann grob in zwei Bereiche geteilt werden, in denen die Benetzung unterschiedlich ist: Nanowires- und Teilchen-Bereich. Im ersten Bereich ist die Beschichtung hydrophil ($36\text{-}54^\circ$) und im zweiten hydrophob ($102\text{-}122^\circ$). Der Benetzungswinkel wurde nur für Wasser gemessen, da diese Flüssigkeit für die Zellkulturen wichtig ist.

3.3.3. Diskussion

Es ist gelungen, Topographiegradienten von Al/Al₂O₃ Gebilden herzustellen. Auf einer 25 mm langen Probe entstanden Strukturen, die auf einer Seite der Probe 300 nm lang waren und entlang der Probe immer allmählich kleiner wurden, um Teilchen zu bilden, deren Durchmesser auch kontinuierlich abnahmen. Um diese Ergebnisse zu erreichen, wurde ein Temperaturgradient auf dem Substrat appliziert, bei dem das Substrat quer auf dem Probehalter liegt.

Die Idee, eine Gradientenprobe zu untersuchen, um die Probe- und Versuchsmenge zu reduzieren ist nicht neu und wurde bereits für Zellkulturen erfolgreich eingesetzt[46-48]. Dafür kommen verschiedene Methoden in Frage. Zum Beispiel werden beim Plasmaspritzen (Plasma Spraying)

Pulver mit unterschiedlichen Durchmessern gemischt. Das Verhältnis zwischen den Pulverdiameter wurde entlang der Probe kontinuierlich geändert. Poren und Strukturgradient wurden dadurch verursacht[47]. Gut definierte und nahezu monodisperse - und daher teure - Pulver sind aber erforderlich. Porengradienten wurden auf Si-Substraten durch HF-Ätzung von Voelcker und Mitarbeitern hergestellt[49]. Dies impliziert aber teure Si-Substrate und gefährliche Säure. Plasma-Anodisierung (Plasma Anodising) stellt ein einfaches Verfahren dar, ist aber nur mit metallischen Substraten einsetzbar[50]. Es wurden auch Gradienten aus Polymeren produziert, z.B. durch Spin-Coating von unmischaeren Polymeren. Dieses Verfahren ist aber nur für kleine und flache Substrate zweckmäßig[51]. Eine weitere Möglichkeit einen Gradient zu erzeugen, ist durch Prägung (Embossing)[48, 52], wobei die Prägungsmaske zuerst hergestellt werden muss.

In unserem Fall erfolgte die Gradientherstellung ohne aufwändige Änderung der CVD-Anlage und ohne zusätzliche Arbeitsschritte gegenüber den üblichen thermischen CVD-Verfahren. Der Strukturpanel, der mit dem *tert*-Butoxyalan erreichbar ist, ist sehr breit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, alle Strukturen, die mit diesem Precursor herstellbar sind, auf dem Gradienten zu erzeugen. Um die Auswirkungen eines bestimmten Strukturbereichs genauer zu untersuchen, ist es aber vorstellbar, bei anderen Temperatur- und Winkelbedingungen andere Gradientbereiche zu erhalten, wie lange Nanowires-kurze Nanowires, kurze Nanowires-Teilchen, Teilchen-kleinere Teilchen usw. Eine so große Auswahl an Strukturen wäre mit den oben genannten Methoden nicht möglich. Außerdem handelt es sich bei uns um ein Beschichtungsverfahren. Das Substrat wird in dem Gradientherstellungsprozess nicht benutzt und geändert wie bei der Plasma-Anodisierung oder der Si-Ätzung. Die Wahl des Substrats bleibt frei, vorausgesetzt es kann eine Temperatur von 620 °C aushalten.

3.4. Kontrollierte Orientierung durch Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$

Es wurde in einer vorherigen Arbeit schon gezeigt, dass die thermische Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ zu Al-Schichten führt[12]. Ziel meiner Arbeit war, die Herstellung der Schichten zu optimieren und den Reaktions- und Wachstumsmechanismus zu verstehen. Die Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ wurde bei Substrattemperaturen zwischen 250 und 500 °C mit einem Intervall von 50 °C und Precursortemperatur-Bädern von 75, 100 und 125 °C systematisch untersucht. Außerhalb dieses Temperaturbereiches entwickelte sich keine Schicht oder eine für Messungen zu dünne oder nicht reproduzierbare Schicht. Als Substratmaterial wurde Glas verwendet. Makroskopisch waren die Schichten matt-weiß-hellgrau. Die Haftung war gering. Das Schichtmaterial konnte mit einer Pinzette, ohne Kraft auszuüben, entfernt werden. Durch die unbeschichtete Seite des Glassubstrats war die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht als perfekter Spiegel zu sehen. Die XRD-

Diffraktogramme zeigten gut definierte Peaks, die auf kubisches Aluminium zurückzuführen waren, ohne Hinweis auf andere zusätzliche Phasen. Das Gefüge der Schichten wurde mittels XRD (Röntgenbeugung) und REM untersucht. Um mögliche Kontamination der Aluminium-Schicht zu detektieren, wurde eine EDX-Messung einer Schicht auf Glas durchgeführt. Um die thermische Zersetzung des Precursors zu verstehen, wurde Massenspektrometrie eingesetzt.

3.4.1. Charakterisierung der Schichten

3.4.1.1. Chemische Charakterisierung

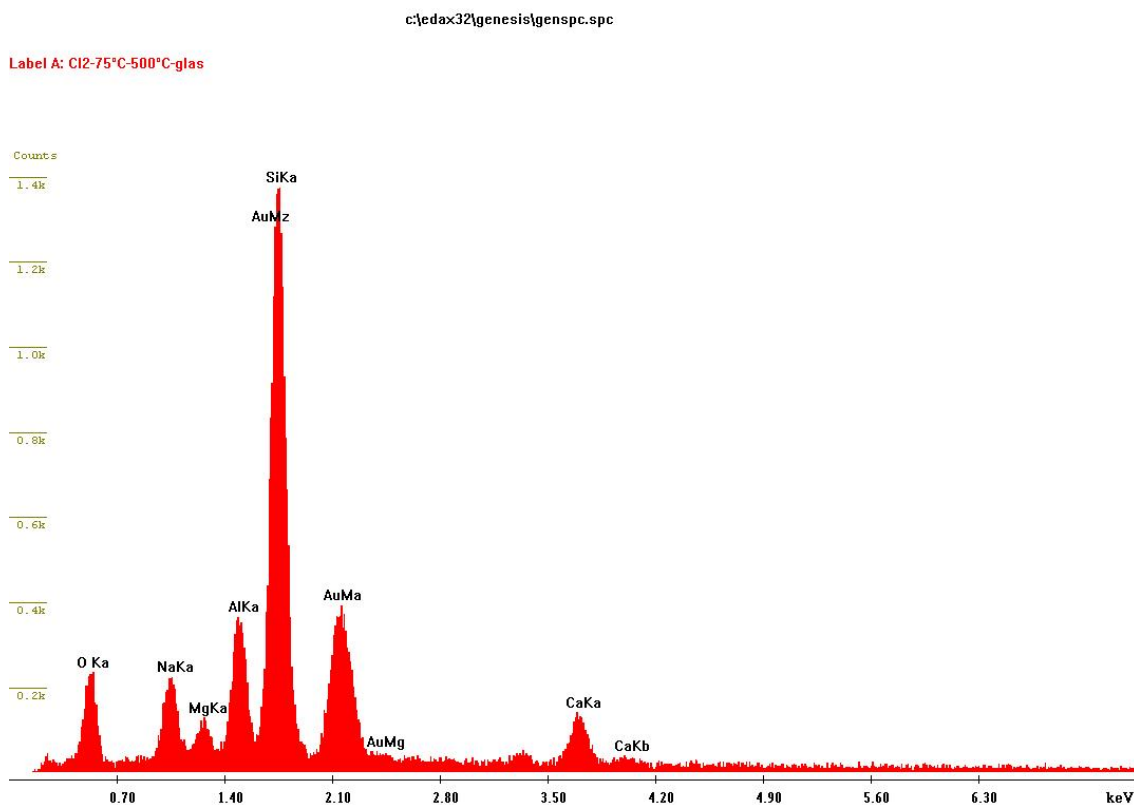


Abbildung 3. 8 EDX-Spektrum einer Al-Schicht.

Die Oberflächlichen-chemie einer Schicht auf Glas wurde mittels EDX bestimmt. Neben den Elementen des Substratmaterials (Sauerstoff, Silizium, Natrium und Kalzium) und Gold, die für die REM-Untersuchung erforderliche Metallisierung der Schicht verwendet werden, zeigt das EDX-Spektrum Aluminium, das auf die Schicht-Zusammensetzung zurückzuführen ist. Der Sauerstoff-Peak kommt einerseits vom Substratmaterial und andererseits von der nativen oxidischen Schicht,

die sich auf Aluminium an der Luft immer bildet. Die Abwesenheit eines Peaks bei 4 keV, der auf Kohlenstoff hinweisen würde, bestätigte, dass die Al-Schicht frei von organischer Verunreinigung ist.

3.4.1.2. Kristallographische Untersuchung

Textur

Mittels XRD wurden einerseits die Phasenanalyse, Strukturanalyse und Texturanalyse der Schicht durchgeführt, und andererseits die Kristallitgröße bestimmt. Das Linienprofil für die Kristallitgrößen-Bestimmung wurde mit einer Voigt-Funktion verfeinert und unter Verwendung der Scherrer-Gleichung[53] berechnet. Die Strukturanalyse-Verfeinerung wurde mittels Rietveld-Verfahren bestimmt[54]. Die verfeinerten Parameter entsprechender Röntgen-Diffraktogramme sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Die Probenbezeichnungen wurden in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Probenbezeichnung ist wie folgt zu deuten: 75-250 bedeutet, dass die Probe bei einer Precursortemperatur von 75 °C und einer Substrattemperatur von 250 °C hergestellt wurde. In Tabelle 3.2 sind die Peak-Intensitäten entsprechender Röntgen-Diffraktogramme zusammengefasst und einer statistischen orientierten Probe (PDF N° 01-089-2769)[55] gegenübergestellt. Der höchste Peak ist bei 100 % gesetzt. Im Vergleich zu dem höchsten Peak der (111)-Fläche sind die Peaks anderer Flächen viel niedriger als für die statistisch orientierte Probe. Das deutet auf eine bevorzugte Orientierung hin. Nehmen wir eine statistisch orientierte Probe als Beispiel und betrachten wir die Intensitäten untereinander. Wenn der (111)-Peak, der bei Aluminium die höchste Intensität hat, eine Intensität von 100 % hat, dann hat der (200)-Peak eine Intensität von etwa der Hälfte, nämlich 45.5 %, der (220) Peak eine Intensität von 23 % und der (311) Peak eine Intensität von 22.8 %.

Tabelle 3. 1 Probenverzeichnis

<i>Probe</i>	<i>Temperatur des Precursors</i>	<i>Temperatur des Substrates</i>
75-250	75°C	250 °C
75-300		300 °C
75-350		350 °C
75-400		400 °C
75-450		450 °C
75-500		500 °C
<hr/>		
100-250	100°C	250 °C
100-300		300 °C
100-350		350 °C
100-400		400 °C
100-450		450 °C
100-500		500 °C
<hr/>		
125-250	125°C	250 °C
125-300		300 °C
125-350		350 °C
125-400		400 °C
125-450		450 °C
125-500		500 °C
<hr/>		
100-300nmp	100°C	300 °C

Um den Einfluss des Amins auf die Orientierung zu untersuchen, wurde ein Versuch mit gleichzeitiger Zufuhr von Precursor und N-Methyl Pyperidin (nmp) bei $T_{\text{Substrat.}} = 300 \text{ °C}$ und $T_{\text{Precursor.}} = 100 \text{ °C}$ durchgeführt. Die Probe wurde als 100-300nmp bezeichnet.

Tabelle 3. 2 Peak-Intensitäten. Die Proben sind folgendermaßen beschriftet: Precursortemperatur-Substrattemperatur. Alle Peak-Intensitäten wurden in Relation auf die (111) Peak-Intensität gesetzt.

Probe	Intensität [%]			
	111	200	220	311
PDF n° 01-89-2769	100	45.5(1)	23 (5)	22.8(2)
75-250	100	k. A.	k. A.	k. A.
75-300	100	1.1(2)	0.2(1)	0.2(3)
75-350	100	3.9(8)	0.8(7)	0.7(6)
75-400	100	21.3(3)	15.2(3)	7.8(0)
75-450	100	44.3(2)	12.4(8)	7.3(3)
75-500	100	17.2(3)	4.2(3)	k. A.
100-250	100	4.9(4)	1.3(2)	1.01(7)
100-300	100	7.2(7)	2.9(8)	2.4(4)
100-350	100	14.9(3)	2.7(5)	1.8(6)
100-400	100	31.2(8)	11.6(2)	7.1(3)
100-450	100	33.7(3)	11.5(4)	7.9(2)
100-500	100	25.6(1)	8.1(0)	5.7(4)
125-250	100	13.9(2)	7.8(2)	k. A.
125-300	100	18.8(3)	5.9(8)	3.5(5)
125-350	100	28.9(7)	8.0(1)	5.7(3)
125-400	100	26.8(8)	7.8(3)	5.2(1)
125-450	100	33.4(3)	12.1(6)	11.3(2)
125-500	100	34.7(1)	10.6(5)	7.4(3)

Im Vergleich mit der statistisch orientierten Probe zeigten alle Proben eine mittlere bis schwache Texturierung. Es waren aber zwei Tendenzen erkennbar:

- Die Texturierung nahm tendenziell mit zunehmender Precursortemperatur ab. Um es zu verdeutlichen werden die Diffraktogramme der Versuchsreihe bei einer Substrattemperatur von 300 °C als Beispiel in Abbildung 3.9 gegenübergestellt. Die Proben bei $T_{\text{Precursor}}=75$, 100 und 125 °C zeigten alle eine ausgeprägte Texturierung. Der Vergleich des (111) Peaks für diese drei Proben zeigte aber, dass die Texturierung bei der Schicht der Probe 75-300 viel stärker als bei der Schicht der Probe 100-300 ausgeprägt war, die ihrerseits stärker

orientiert war als die Schicht der Probe 125-300. Die Abnahme der Texturierung mit der Precursortemperatur war nicht linear sondern der Unterschied zwischen Schichten der Proben 75-300 und 100-300 war größer als zwischen den Schichten der Proben 100-300 und 125-300. Der doppelte Peak ist eine Folge der Aufspaltung der $K\alpha$ -Linie in $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ und ist nicht auf zusätzliche Phasen in der Probe zurückzuführen.

- Die Texturierung der Schichten wird auch durch die Substrattemperatur beeinflusst. Eine zunehmende Substrattemperatur bewirkt eine Abnahme der Texturierung. Bei einer Precursortemperatur von 75 und 100 °C nahm die Texturierung von 300 bzw. 250 °C bis 450 °C ab. Bei 500 °C war die Texturierung wieder stärker ausgeprägt. Bei einer Precursortemperatur von 125 °C nahm die Texturierung zwischen $T_{\text{Substrat}}=250$ °C und $T_{\text{Substrat}}=500$ °C gleichmäßig ab. Bei dieser Precursortemperatur war die Texturierung aber generell schwächer ausgeprägt. Die bevorzugte Orientierung der Al-Kristallite nahm mit der Substrattemperatur ab, mit Ausnahme der Proben 75-500 und 100-500. Um diese Tendenz zu verdeutlichen und eine genaue Aussage über die Orientierung der Kristallite in den Schichten zu bekommen, wurden von den Proben 75-250, 75-300, 75-350 und 75-400 Polfiguren aufgenommen, die nachher beschrieben werden.

Die höchste Orientierung der Al-Kristallite wurde bei der Probe 75-300 festgestellt. Bei dieser Probe war die Intensität des (111) Peaks 100-mal höher als die des (200) Peaks und 500-mal höher als die des (200) und (311) Peaks.

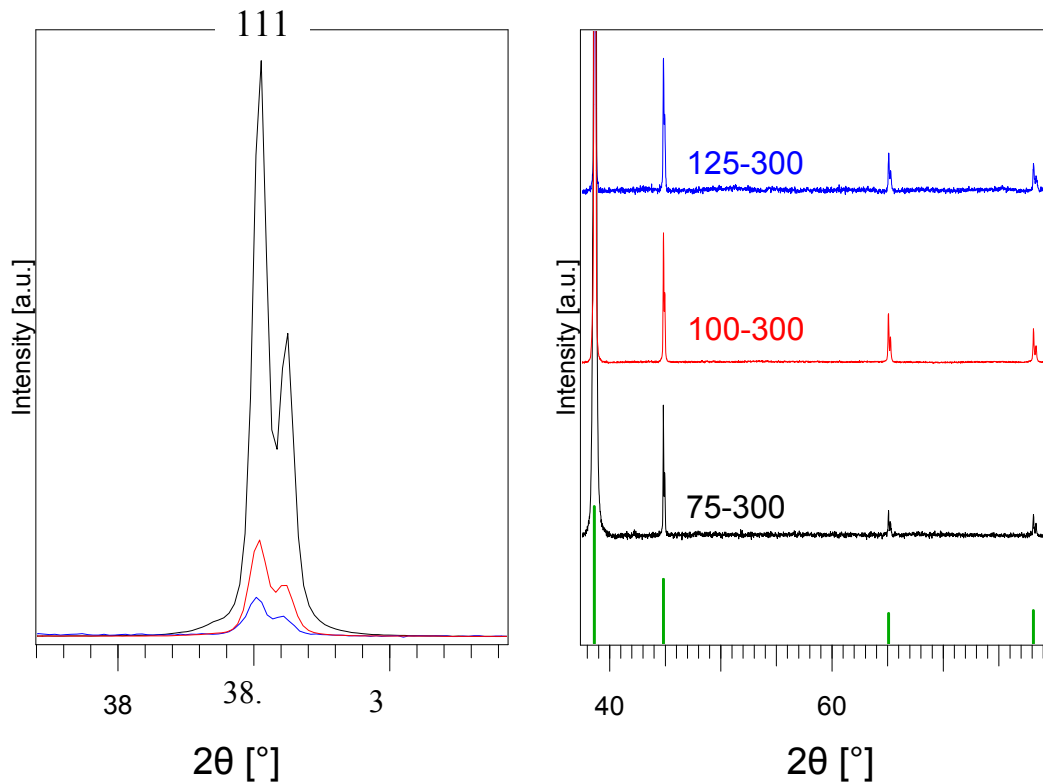


Abbildung 3. 9 Gegenübergestellte Diffraktogramme der 75-300, 100-300 und 125-300 Proben. Die Peak-Intensitäten wurden auf den (200) Peak normiert (rechts). Für mehr Deutlichkeit wurde der (111) Peak mit einer anderen Skalierung aufgetragen (links).

Harris-formel

Eine genauere Analyse der Textur ist mit der Methode des Harris-Textur-Koeffizienten möglich.

Bei diesem Verfahren wird für jeden Reflex (hkl) ein Koeffizient C_i berechnet:

$$C_i = \frac{I_i}{I_{0i}} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{I_{0i}} \right]^{-1}$$

Wobei I_i die Intensitäten der i-Peaks unter Analyse, I_{0i} die Intensität der i-Peaks der Standard-Probe und N die totale Summe der für die Berechnung berücksichtigten Reflexe ist.

Für eine statistische Probe ist der Wert von $C_i=1$. Werte von C_i größer als eins deuten auf eine Vorzugsorientierung in die entsprechende Richtung hin.

Die C_i -Werte für die drei höchsten Diffraktionspeaks wurden in Form von Graphen in Abbildung 3.10 in Abhängigkeit von den experimentellen Parametern dargestellt.

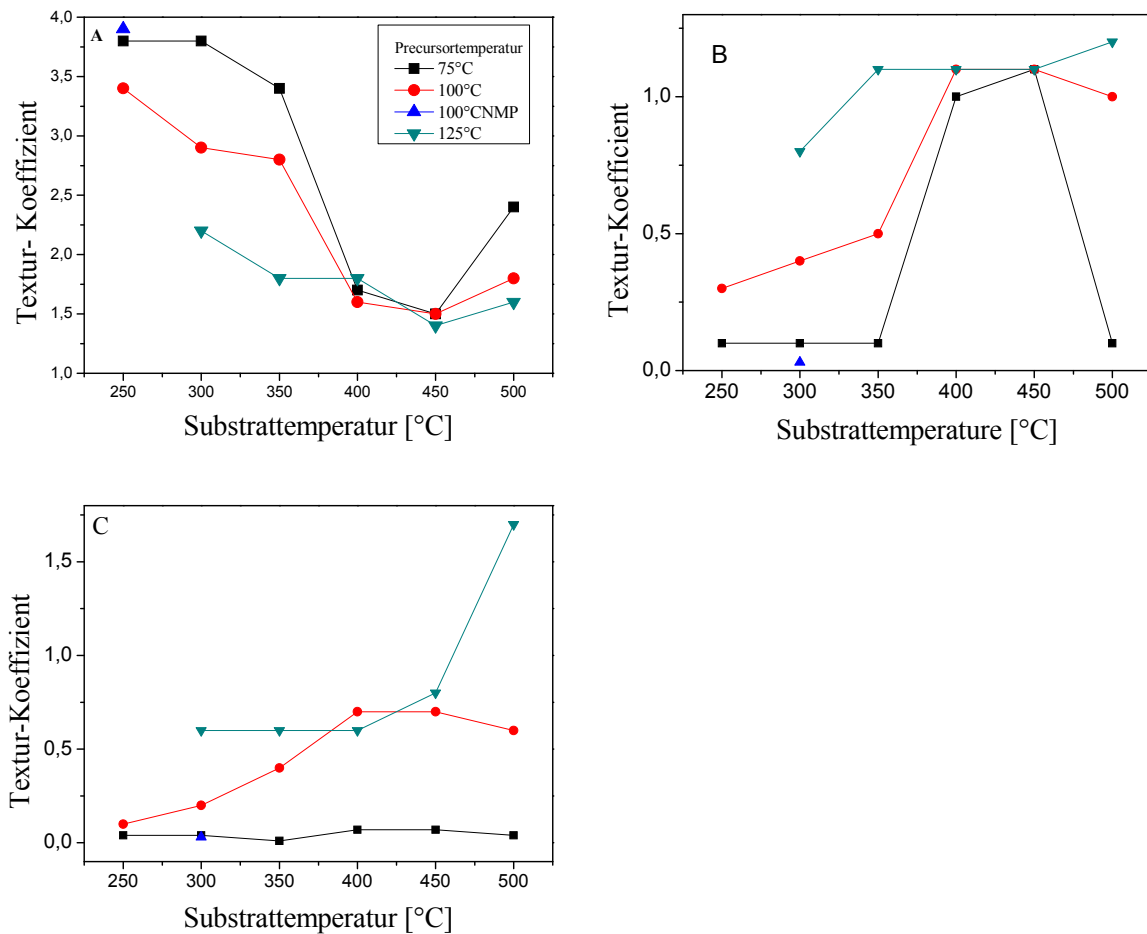


Abbildung 3.10 Variation des Harris-Textur-Koeffizienten für die (111)-Orientierung, (200)-Orientierung und (220) Orientierung

Auf den Graphen A wurden die Harris-Koeffizienten für die (111)-Orientierung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für jede Precursortemperatur aufgetragen und Kurven daraus dargestellt. Die 100-300nm Probe wurde als einziger Punkt abgebildet. Die C_i -Werte größer als 1 bewiesen, dass alle Proben eine (111)-Orientierung zeigten. Die Kurven für alle Precursortemperaturen zeigten dieselbe Tendenz. Die Orientierung nahm für bei Substrattemperaturen zwischen 250 bzw. 300 °C und 450 °C hergestellten Proben ab und war bei einer Substrattemperatur von 500 °C wieder stärker ausgeprägt. Zwischen Substrattemperaturen von 250 bzw. 300 °C und 400 °C und bei 500 °C blieb die Kurve der bei einer Precursortemperatur von 75 °C hergestellten Proben über der Kurve der bei einer Precursortemperatur von 100 °C hergestellten Proben, die ihrerseits über der Kurve der bei einer Precursortemperatur von 125 °C hergestellten Proben lag. Bei Substrattemperaturen von 400 und 450 °C lagen alle Kurven im selben Bereich, zwischen $C_i=1.5$ und $C_i=1.75$. Die C_i -Werte für die 100-300nm Probe lagen über allen anderen. Allgemein variierten die C_i -Werte zwischen 1.5 und 4.

Auf den Graphen B wurden die Harris-Koeffizienten für die (200)-Orientierung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für jede Precursortemperatur aufgetragen und Kurven daraus dargestellt. Die 100-300nm Probe wurde als einziger Punkt abgebildet. Im Vergleich mit den Harris-Koeffizienten für die (111)-Orientierung war die Tendenz umgekehrt. Die Kurve der bei einer Precursortemperatur von 125 °C hergestellten Proben lag über der Kurve der bei einer Precursortemperatur von 100 °C hergestellten Proben die ihrerseits über der Kurve der bei einer Precursortemperatur von 75 °C hergestellten Proben lag. Die C_i -Werte für die 100-300nm Probe lag unterhalb von allen anderen ($C_i < 0.1$). Die (200)-Orientierung stieg mit der Substrattemperatur bis 450 °C. Außerhalb davon nahmen die C_i -Werte für die bei Precursortemperaturen von 75 °C und 100°C hergestellten Proben wieder ab. Für die bei einer Precursortemperatur von 125 °C hergestellten Proben nahm die Orientierung wieder zu. Für die Kurve der bei einer Precursortemperatur von 125 °C hergestellten Proben variierte C_i für Substrattemperaturen von 350 bis 500 °C zwischen 1.1 und 1.2. Nur bei 300 °C war C_i kleiner als 1, nämlich $C_i = 0.8$. Für die bei einer Precursortemperatur von 100 °C hergestellten Proben stiegen für Substrattemperaturen von 250 bis 350 °C die C_i -Werte langsam an, blieben aber kleiner als 1 ($C_i = 0.3, 0.4$ bzw. 0.5 bei 250, 300 und 350 °C). Für Substrattemperaturen zwischen 400 und 500 °C blieben sie oberhalb von 1 ($C_i = 1.1$ bei 400 und 450 °C, $C_i = 1$ bei 500 °C). Für die bei einer Precursortemperatur von 75 °C hergestellten Proben blieben die C_i -Werte für Substrattemperaturen zwischen 250 und 350 °C bei $C_i = 0.1$. Für Proben, die bei Substrattemperatur zwischen 400 und 450 °C hergestellt wurden, stiegen sie auf $C_i = 1$ und $C_i = 1.1$ an. Bei 500 °C nahm sie wieder ab ($C_i = 0.1$).

Auf den Graphen C wurden die Harris-Koeffizienten für die (220)-Orientierung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für jede Precursortemperatur aufgetragen und Kurven daraus dargestellt. Die 100-300nm Probe wurde als einziger Punkt abgebildet. Untereinander folgten die Kurven derselben Tendenz wie bei der (200)-Orientierung. Für die bei einer Precursortemperatur von 125 °C hergestellten Proben blieb C_i für eine Substrattemperatur zwischen 300 und 400 °C ($C_i = 0.6$) konstant und stieg oberhalb einer Substrattemperatur von 400 °C ($C_i = 0.7$ bei 450 °C und $C_i = 1.7$ bei 500 °C) an. Bei einer Precursortemperatur von 100 °C nahm die Orientierung für Substrattemperaturen zwischen 250 und 400 °C regelmäßig zu ($C_i = 0.1, 0.2, 0.4$ bzw. 0.7 bei einer Substrattemperatur von 250, 300, 350 bzw. 400°C) und nahm oberhalb einer Substrattemperatur von 400 °C langsam ab ($C_i = 0.64$ bei 450 °C und $C_i = 0.6$ bei 500 °C). Für die bei einer Precursortemperatur von 75 °C hergestellten Proben blieben die C_i -Werte ungefähr konstant ($C_i \approx 0$). Die 100-300nm Probe fiel mit der 75-300 Probe zusammen ($C_i = 0$).

Zusammenfassend zeigten die Auftragung und der Vergleich des Harris-Textur-Koeffizienten, dass alle Proben eine mehr oder weniger ausgeprägte (111)-Vorzugsorientierung besitzen. Sie nahm mit

zunehmender Substrattemperatur bis 450 °C ab und bei 500 °C wieder zu. Der Einfluss der Precursortemperatur, deren Zunahme eine Abnahme der Vorzugsorientierung bewirkt, war zwischen 250 und 400 °C deutlicher als bei höheren Temperaturen.

Polfiguren

Aluminium kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung (FCC) in der Klasse $m\bar{3}m$ und bildet kubische Kristallhabitus, meistens Oktaeder [56, 57]. Die Orientierung entspricht der Lage auf der Substratoberfläche, also auf welcher Oktaederfläche die Kristalle liegen [32]. Bei der (111)-Orientierung liegt die (111)-Fläche der Oktaeder-Kristalle parallel zum Substrat oder zur Schichtoberfläche. Die Textur ist definiert als die Verteilung der kristallographischen Orientierung einer Probe[58]. Polfiguren werden oft zur Visualisierung der Textur von polykristallinen Proben herangezogen. Eine Polfigur ist eine Darstellung eines Reflexes bei einem definierten 2θ Winkel bei verschiedener φ - und Ψ - Richtung der Probenorientierung. Eine Isolinie der Intensität wird dann in Abhängigkeit von der Probenorientierung aufgetragen. Die Intensität eines bestimmten (h, k, l) Reflexes ist proportional zu der Anzahl der (h, k, l) Ebenen in der Reflexionsposition (Braggs Gesetz)[59]. Beispielhaft wird hier die Deutung einer (111)-Polfigur erklärt.

Nehmen wir eine polykristalline Probe mit voneinander unabhängig orientierten Kristallen. Die (111)-Polfigur gibt die Orientierung für alle (111)-Flächen, d.h. wie die Flächen zueinander bzw. zur Substratoberfläche orientiert sind: parallel, senkrecht, quer usw. Bei statistischer Orientierung der Kristallite wird eine gleichmäßige Intensität in allen φ - und Ψ -Richtungen beobachtet. D.h., dass die (111)-Fläche in allen möglichen Richtungen im Bezug zur Substratoberfläche vertreten wäre. Beobachtet man in der Polfigur nur ein punktförmiges Maximum oder einer Konturlinie, haben fast alle (111)-Flächen dieselbe Orientierung. Diese zwei Extreme werden in Abbildung 3.11 mit zwei unserer Proben veranschaulicht.

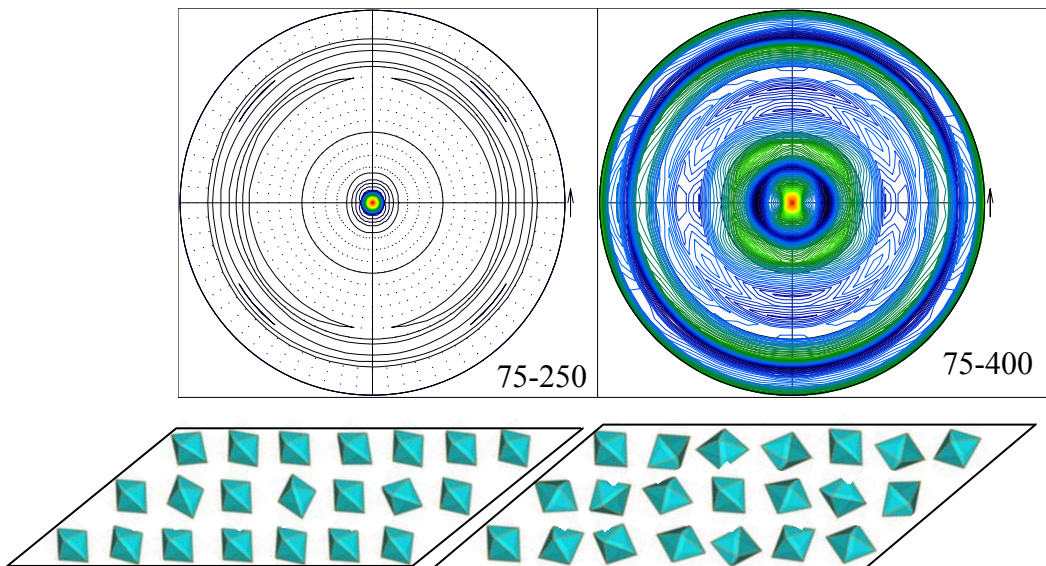
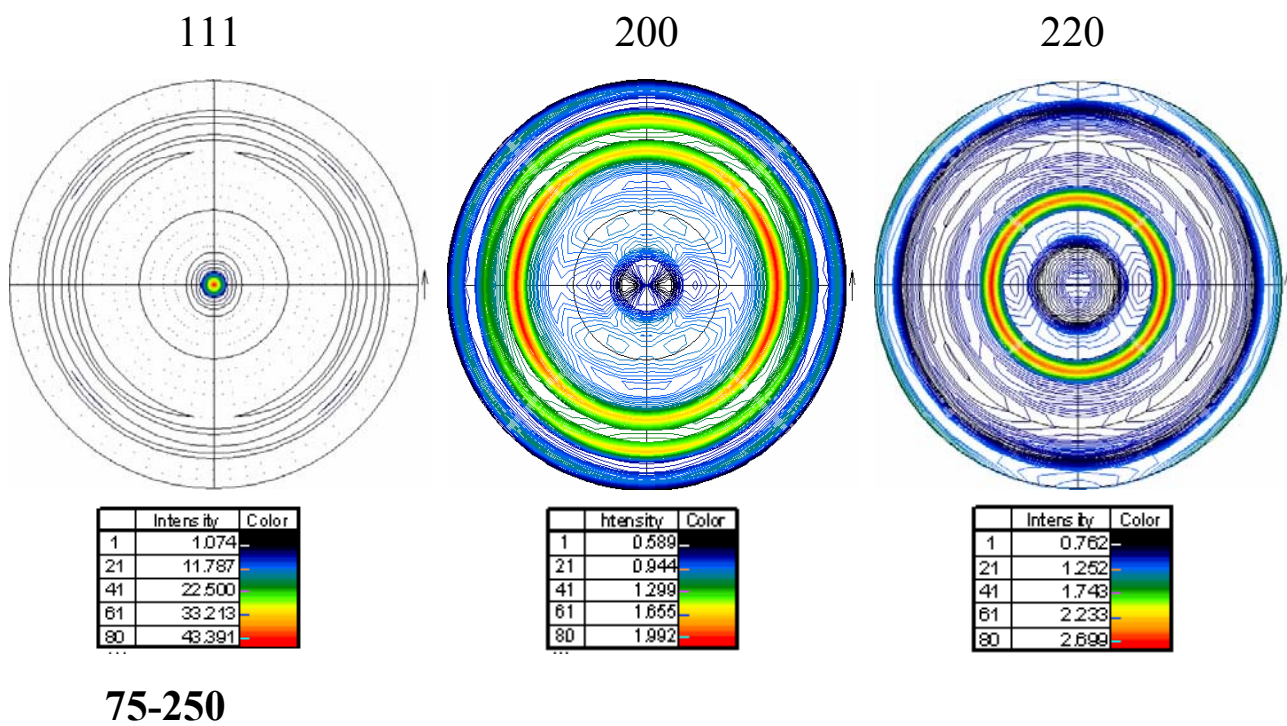
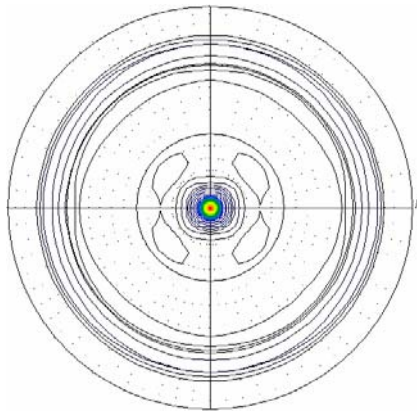


Abbildung 3.11 (111) Polfiguren der 75-250 und 75-400 Proben. Die Intensität nimmt in Richtung warme Farbe zu. Die Orientierung aller Kristallite, und daher die Textur der Probe, wurden für jeden Fall schematisch dargestellt.

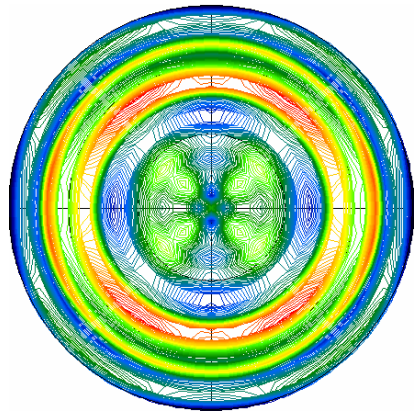


111



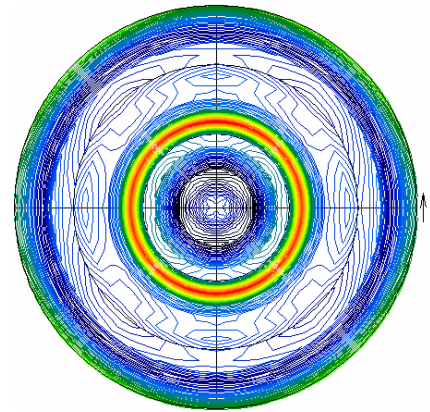
	Intensity	Color
1	0.983	-
21	7.384	-
41	13.785	-
61	20.187	-
80	26.268	-

200



	Intensity	Color
1	0.563	-
21	0.792	-
41	1.021	-
61	1.250	-
80	1.468	-

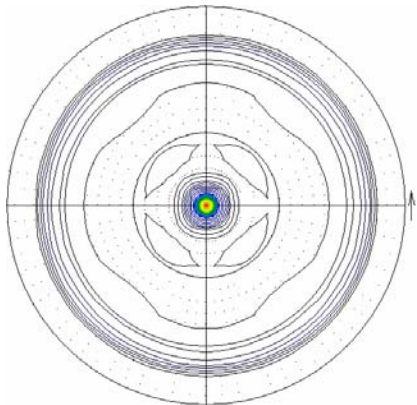
220



	Intensity	Color
1	0.524	-
21	1.020	-
41	1.515	-
61	2.011	-
80	2.482	-

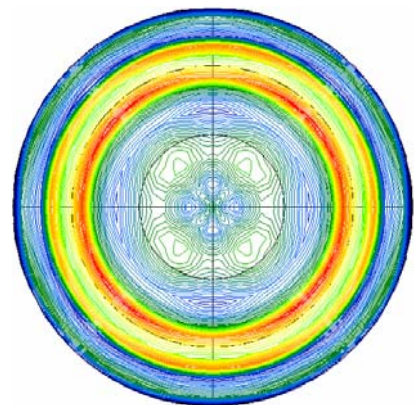
75-300

111



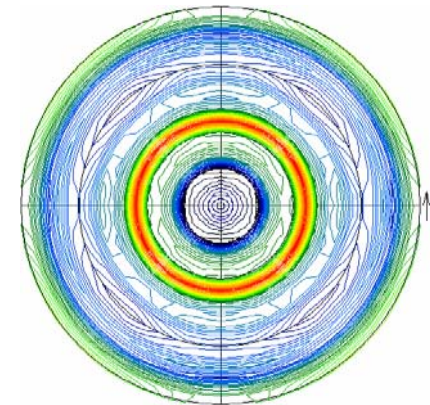
	Intensity	Color
1	0.946	-
21	6.003	-
41	11.061	-
61	16.119	-
80	20.924	-

200



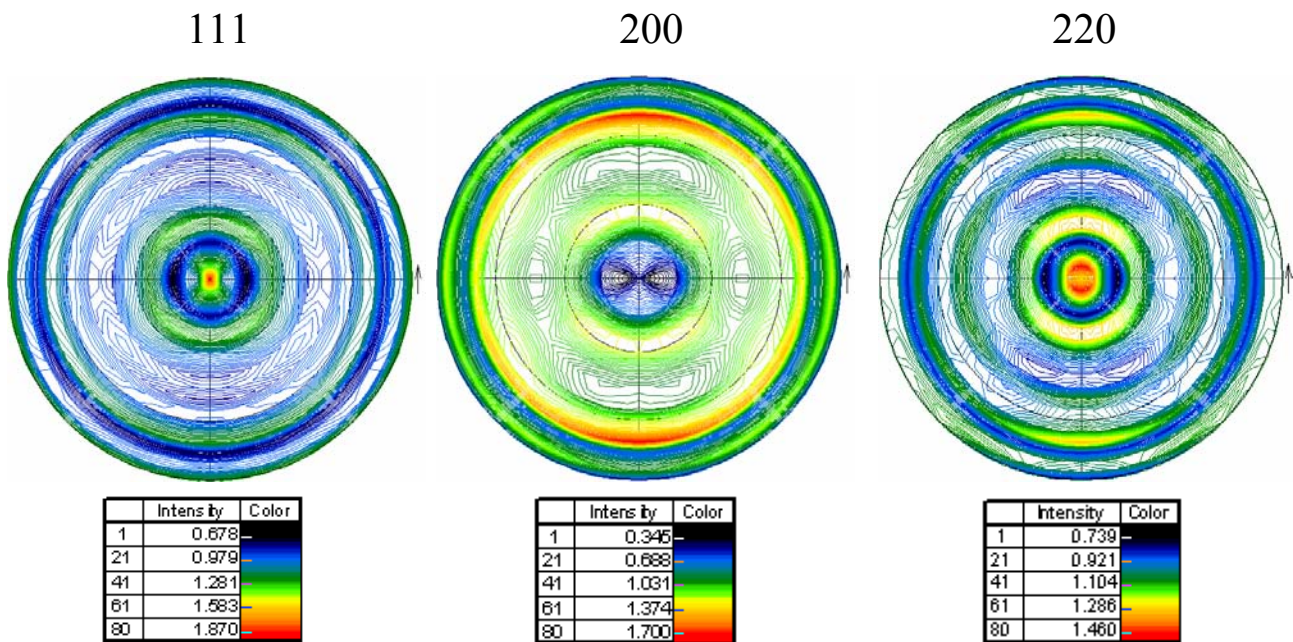
	Intensity	Color
1	0.548	-
13	0.820	-
25	1.092	-
37	1.364	-
50	1.659	-

220



	Intensity	Color
1	0.586	-
13	0.928	-
25	1.270	-
37	1.611	-
50	1.981	-

75-350



75-400

Abbildung 3. 12 (111), (200) und (220) Polfiguren der 75-250, 75-300, 75-350 und 75-400 Proben.

In Abbildung 3.12 sind die (111), (200) und (220) Polfiguren der 75-250, 75-300, 75-350 und 75-400 Proben gegenübergestellt. Die (111) Polfiguren zeigten eine stark ausgeprägte (111) Texturierung, wenn der Precursor auf Substrattemperaturen zwischen 250-350 °C aufgeheizt wurde, die mit zunehmender Temperatur leicht abnahm. Bei $T_{\text{Substrat}} = 450 \text{ °C}$ war eine (111) bevorzugte Orientierung immer noch zu erkennen, aber weniger ausgeprägt. Diese Tendenz spiegelte sich in der (220) und (200) Polfigur wider. Die Polfiguren wiesen auf keine zweite bevorzugte Orientierung hin.

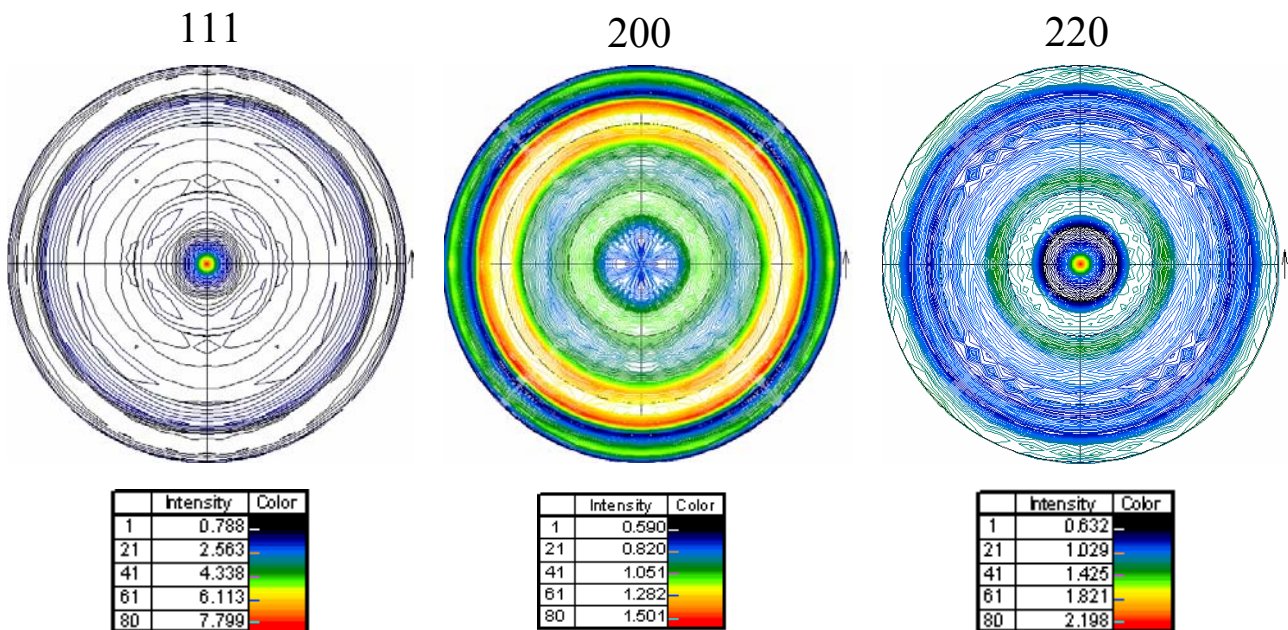
Um den Einfluss der Amine auf die Orientierung zu untersuchen, wurde ein Versuch mit gleichzeitiger Zufuhr von Precursor und N-Methyl Pyperidine (100-300nmp) durchgeführt. Diese vergleichenden Versuche wurden beide bei $T_{\text{Precursor}} = 100 \text{ °C}$ und $T_{\text{Substrat}} = 300 \text{ °C}$ durchgeführt. Bei geringeren Precursor- und Substrattemperaturen war er jedoch nicht erfolgreich. In Tabelle 3.3 sind die Intensitäten zusammengefasst.

Tabelle 3. 3 Vergleichende bevorzugte Orientierung der Proben 100-300, 100-300nmp Als Referenz sind die Intensitäten für eine statistisch orientierte Al-Probe gegeben (Standrad).

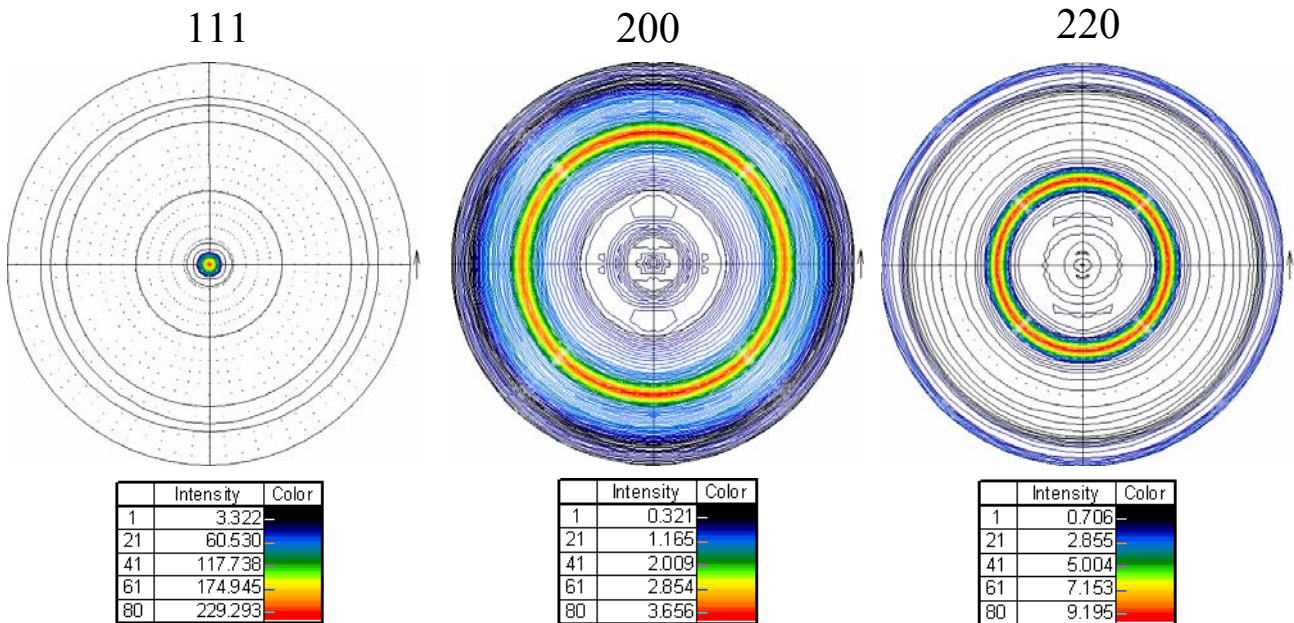
Probe	Intensität [%]			
	111	200	220	311
Standard	100	45.5	23	22.8
[AlHCl ₂ •2nmp]	100	7.2	2.7	1.8
[AlHCl ₂ •2nmp] + nmp (100-300nmp)	100	0.33	0.16	0.07

Ein Vergleich mit den Intensitäten des ICDD-Standard n° 01-089-2769 zeigt, dass alle Proben texturierte waren, wie es die Polfiguren auch verdeutlichen. Der Versuch mit gleichzeitiger Zufuhr von N-Methyl Pyperidine und Precursor lieferte die ausgeprägteste Texturierung.

Vergleich 100-300 und 100-300nmp



100-300



100-300nmp

Abbildung 3. 13 (111), (200) und (220) Polfiguren von der 100-300 und 100-300 + Amin-Probe. Bei beiden Proben war eine Fasertextur zu erkennen, die aber bei 100-300nmp stärker ausgeprägt war.

Die gegenübergestellten (111), (200) und (220) Polfiguren der 100-300 und 100-300nmp Probe zeigten eine Fasertextur für die beide Proben, die aber bei 100-300nmp stärker ausgeprägt war.

Kristallitgröße

Die mittlere Kristallitgrößenbedingte (111) und (200) Peak-Aufbreitung wurde mittels einer Voigt-Funktion verfeinert und mit der Scherrer-Gleichung bestimmt (Scherrerkonstante=1). Tabelle 3.4 gibt eine Zusammenfassung davon. Die Gitterparameter wurden mittels einer Voigt-Funktion verfeinert. Die Kristallitgröße wird in einem Graph in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für jede Precursortemperatur aufgetragen.

Tabelle 3. 4 Kristallitgrößen für jede untersuchte Probe. Sie wurden durch die (111) und (200) Reflexausbreitung mit der Scherrer-Gleichung bestimmt.

PROBE	Kristallitgröße (+/- 5) [nm]			Gitterkonstante [Å]
	Mittelwert	111	200	
75-250	255	234	189	4.051(4)
75-300	264	259	180	4.050(7)
75-350	150	141	110	4.051(3)
75-400	123	119	106	4.049(9)
75-450	82	81	72	4.050(1)
75-500	156	155	123	4.049(2)
100-250	235	225	221	4.049(8)
100-300	165	163	128	4.051(1)
100-350	191	176	149	4.050(4)
100-400	108	113	87	4.050(3)
100-450	80	82	70	4.050(8)
100-500	72	68	53	4.050(5)
125-250	k. A.	105	k. A.	4.047(8)
125-300	174	136	116	4.048(1)
125-350	135	134	107	4.048(5)
125-400	131	132	93	4.050(4)
125-450	54	54	44	4.049(1)
125-500	132	131	105	4.049(9)

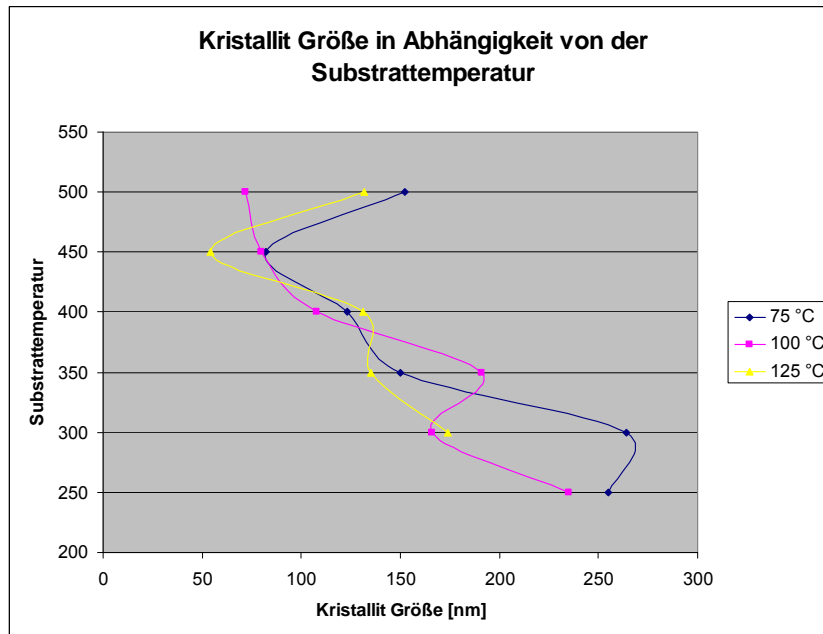


Abbildung 3. 14 Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

Abgesehen von den bei einer Substrattemperatur von 500 °C hergestellten Proben neigten die Kristallitgrößen dazu, mit zunehmenden Substrattemperaturen abzunehmen. Im Durchschnitt nahm die Kristallitgröße mit zunehmenden Precursortemperatur, von 174 (+/- 81) nm bei $T_{\text{Precursor}} = 75 \text{ °C}$ auf 156 (+/- 156) nm bei $T_{\text{Precursor}} = 100 \text{ °C}$ und auf 123 (+/- 44) nm bei $T_{\text{Precursor}} = 125 \text{ °C}$, ab (Abb. 3.14).

Die Werte der Gitterkonstante, die mit der Rietveld-Verfeinerung bestimmt wurden, variierten zwischen 4.048 und 4.051, und sind in guter Übereinstimmung mit den Werten der Inorganic Crystal Structure database [151]. Sie folgten keiner klaren Tendenz.

3.4.1.3. Mikroskopische Untersuchung

Um das Gefüge zu untersuchen, wurden REM-Bilder aufgenommen. Aluminum kristallisiert im System FCC. Abgeleitet vom Würfel können die Kristalle unterschiedliche Formen annehmen [152], wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Darunter kamen in dieser Arbeit oft die Oktaederform und deren Verzerrungen vor (Abb. 3.15 und 3.16).

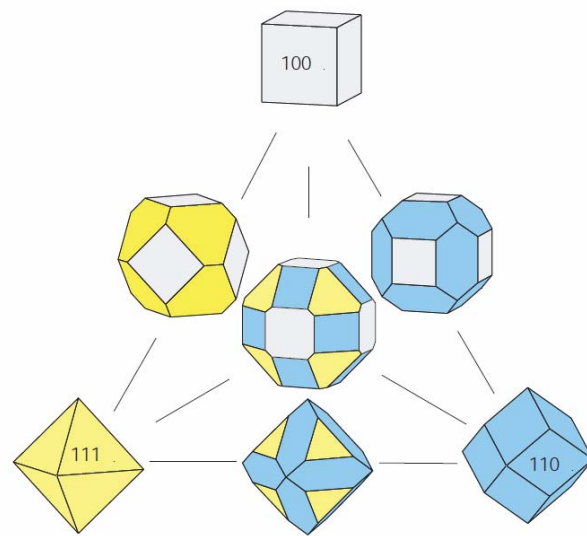


Abbildung 3. 14 Kristallformen im System FCC nach [131]

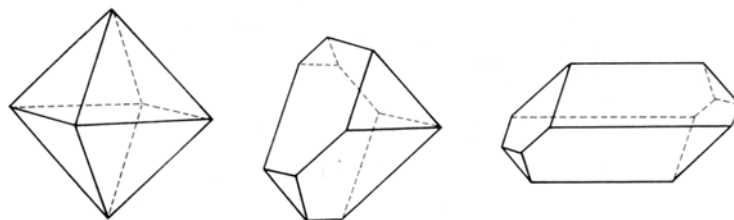


Abbildung 3. 15 Oktaeder und ihr Verzerrung [132]

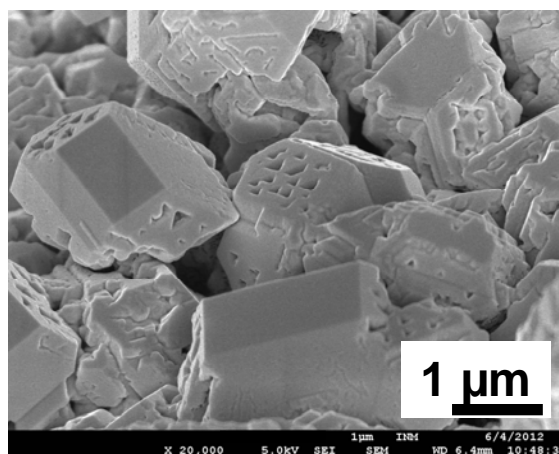


Abbildung 3. 16 Beispiel für verzerrte Oktaeder. Probe 75-250 °C

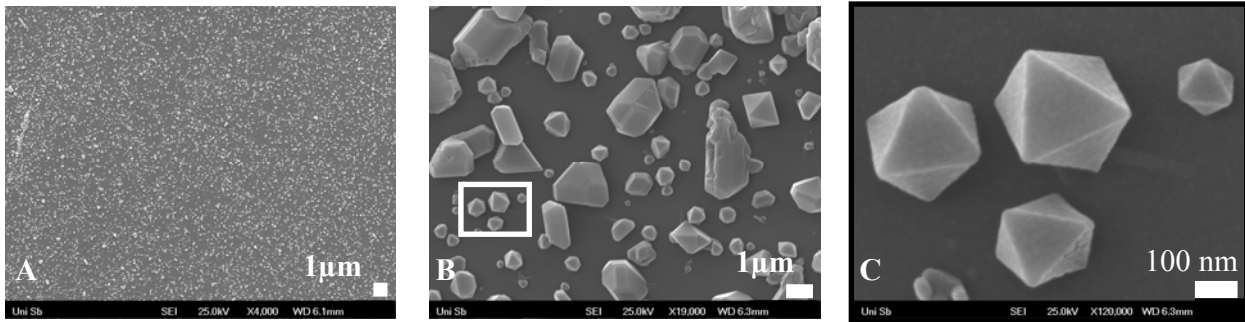


Abbildung 3.17 REM-Aufnahme bei 4 000- (A), 19 000- (B) und 120 000- (C) facher Vergrößerung. Probe 100-250, Prozessdauer: 20 Minuten.

Um die Schichtbildung zu verstehen, wurden Bilder nach zwei Dauerprozessen verglichen. Nach 20 Minuten Abscheidung war die Schicht dünn und diskontinuierlich und bestand aus homogen verteilten Strukturen (Abb. 3.17 A). Bei einer größeren Vergrößerung (Abb. 3.17 B) waren kristalline Strukturen deutlich zu erkennen. Häufig kam die für das Aluminium kennzeichnende Oktaederstruktur vor. In Abbildung 3C sind die idiomorph ausgebildeten Kristalle deutlich zu erkennen. Die Strukturgröße variierte zwischen 100 nm und einigen Mikrometern, wobei die größeren Strukturen oft verzerrt waren, während die kleineren perfekte Oktaeder bildeten.

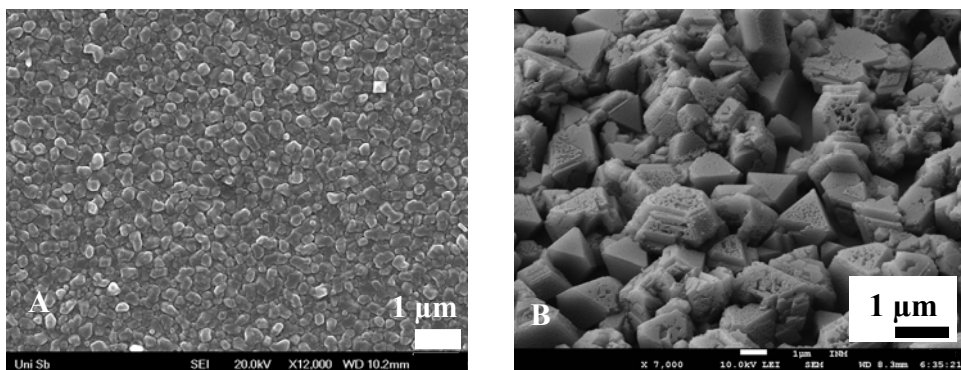


Abbildung 3.18 REM-Aufnahmen bei 12 000-facher Vergrößerung der Probe 100-300 (A) und bei 7000-facher Vergrößerung der Probe 100-300nmp (B)

Nach 40 Minuten Abscheidung war die Schicht homogen und kontinuierlich. Die Schichtoberfläche war aber nicht glatt und die schichtbildenden Strukturen deutlich zu erkennen. Je nach Probe waren die Strukturen abgestumpft oder besaßen scharfe Kanten. Es wurde aber kein Zusammenhang mit den experimentellen Parametern ermittelt. Als Beispiel sind die Probe 100-300 und 100-300nmp in Abbildung 3.18 gegenübergestellt.

Um eine Aussage über die Schichtbeschaffenheit der Glas-Schicht-Interface machen zu können, wurde für eine Probe die Schicht teilweise angekratzt und umgedreht, sodass das Glas-Schicht-Interface nach oben gerichtet wird. Abbildung 3.19 zeigt eine REM-Aufnahme davon.

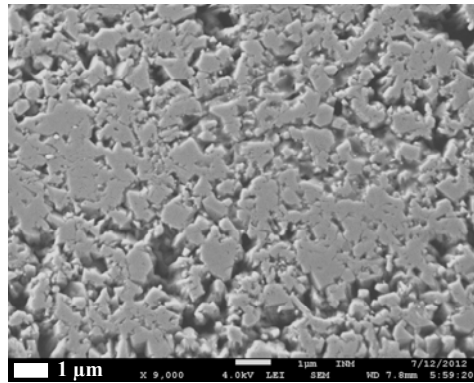


Abbildung 3. 19 75-250 Probe. Schicht-Glassubstrat-Interface. Für dieses Bild wurde die Schicht angekratzt und umgedreht.

An dem Interface sah die Schicht diskontinuierlich und verschmolzen aus. Die oben erwähnten Strukturen waren nicht mehr zu erkennen. Das ist in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, dass während der Abscheidung das Substrat zuerst eine glänzend metallische Farbe annimmt und dann erst eine weiß-hellgraue Farbe.

Um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Strukturbildung nachzuvollziehen, wurden REM-Bilder von Schichten bei $T_{\text{precursor}} = 75 \text{ °C}$ für verschiedene Substrattemperaturen in Abbildung 3.20 gegenübergestellt. Um die Strukturen besser zu sehen, wurden die Proben leicht gekippt.

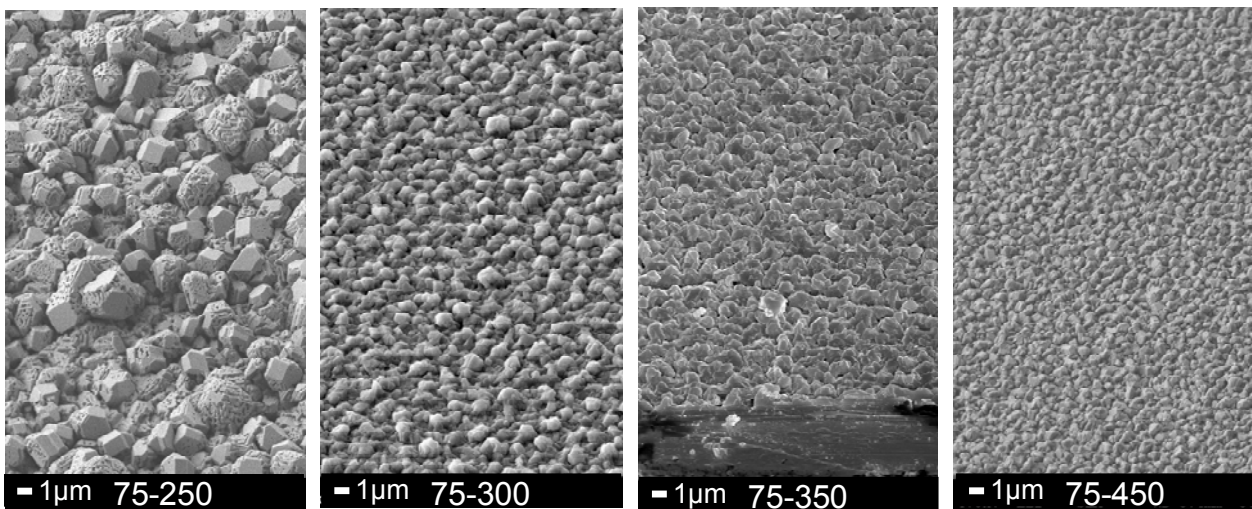


Abbildung 3. 20 REM-Aufnahme bei verschiedener Substrattemperatur für $T_{\text{precursor}} = 75 \text{ °C}$. Substrat: Glas.

Die Strukturgröße nahm mit zunehmender Substrattemperatur deutlich ab, von größer als 1 μm bei $T_{\text{Substrat}} = 250 \text{ °C}$ über ungefähr 1 μm bei $T_{\text{Substrat}} = 300 \text{ °C}$ auf kleiner als 1 μm bei $T_{\text{Substrat}} = 450 \text{ °C}$. Kristalline Strukturen waren in allen Fällen zu erkennen, aber viel deutlicher bei $T_{\text{Substrat}} = 250 \text{ °C}$ als bei $T_{\text{Substrat}} = 300$ und 450 °C , bei welcher die Strukturen ein bisschen verschmolzen aussahen.

Bei $T_{\text{Substrat}} = 250 \text{ °C}$ sahen einige Kristallflächen glatt aus, während andere offene Poren zeigten.

Bei $T_{\text{Substrat}} = 300$ und 450 °C waren keine offenen Poren zu sehen.

Um den Einfluss der Precursortemperatur auf die Strukturbildung zu verstehen, wurden REM-Bilder von Schichten bei $T_{\text{Substrat}}=300 \text{ °C}$ für $T_{\text{Precursor}}=75, 100$ und 125 °C in Abbildung 3.21 gegenübergestellt. Um die Strukturen besser zu sehen, wurden die Proben leicht gekippt.

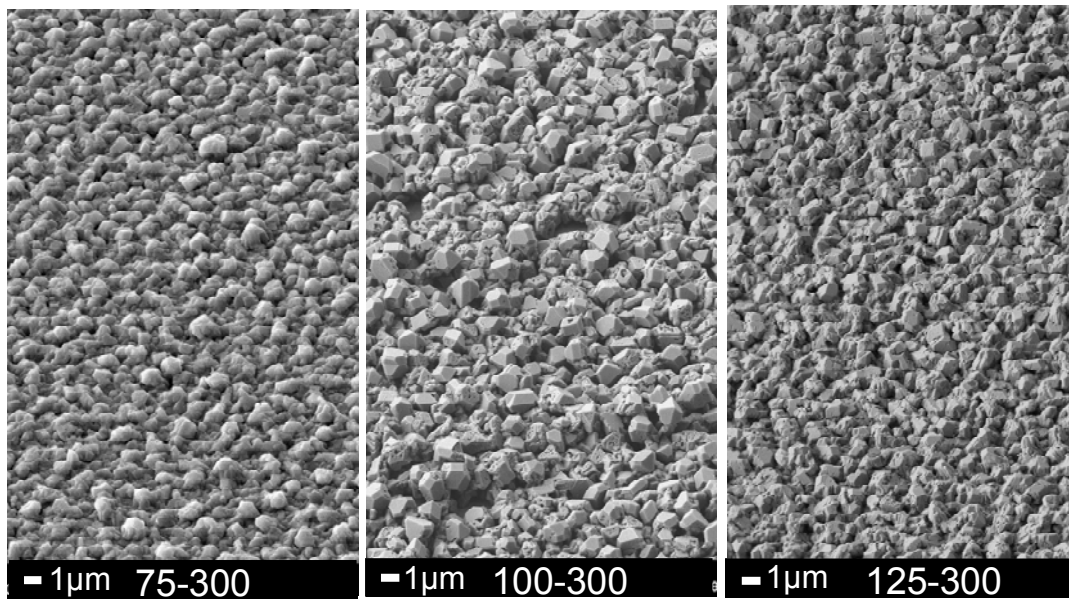


Abbildung 3. 21 REM-Aufnahme bei verschiedener Precursortemperatur für $T_{\text{Substrat}}=300 \text{ °C}$. Substrat: Glas.

Die Precursortemperatur hatte beinahe keinen Einfluss auf die Strukturgröße, die bei ca. $1 \mu\text{m}$ blieb. Bei einer Precursortemperatur von 75 °C sahen die Strukturen ein bisschen verschmolzen aus, während bei 100 und 125 °C die Strukturen scharfe Kanten und sowohl glatte Kristallfläche als auch Kristallflächen mit offenen Poren zeigten.

In Abhängigkeit von der Precursortemperatur erschienen bei hohen Substrattemperatur Fasern statt Oktaeder: Ab 500 °C bei $T_{\text{Precursor}}=75 \text{ °C}$, ab 450 °C bei $T_{\text{Precursor}}=100 \text{ °C}$ und ab 400 °C bei $T_{\text{Precursor}}=125 \text{ °C}$ (Abb. 3.22).

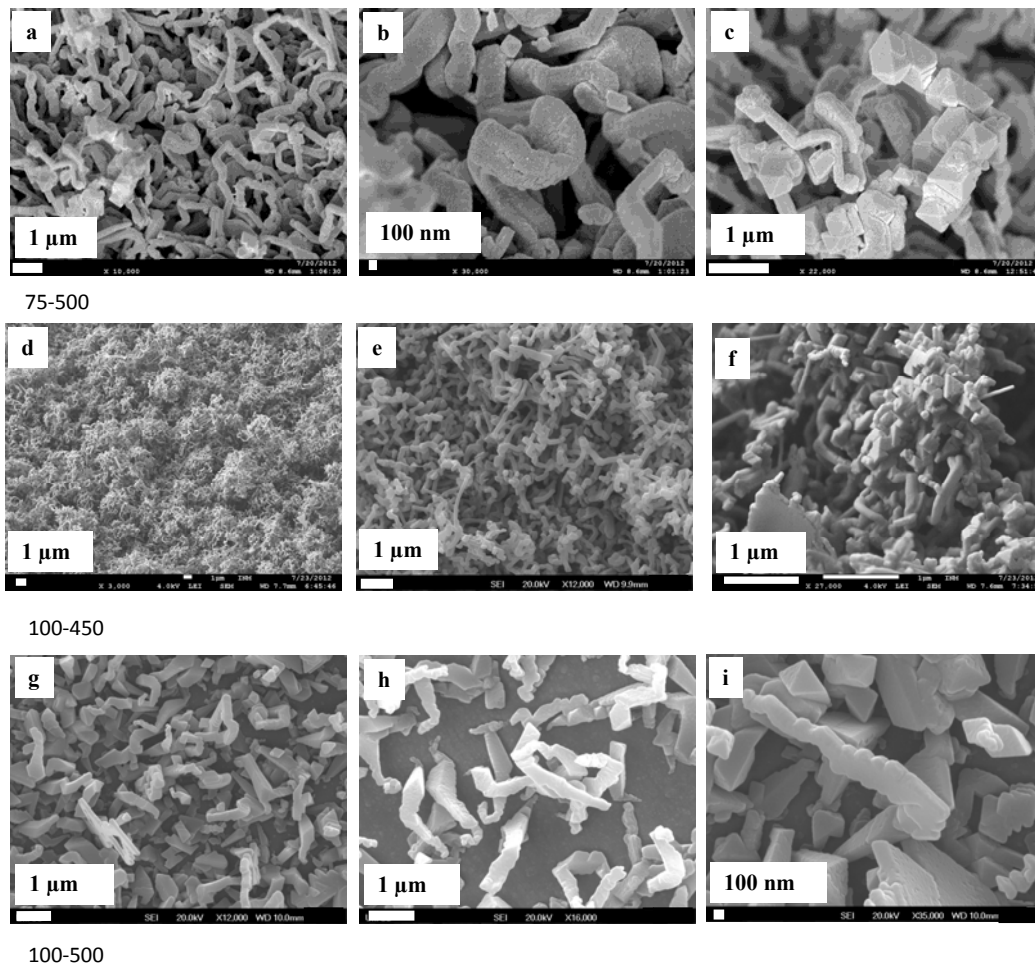


Abbildung 3. 22 Entstehende Fasern bei 75-500, 100-450 und 125-500.

Die entstandenen Fasern sahen für die bei $T_{\text{Precursor}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Substrat}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Probe sowie für die bei $T_{\text{Precursor}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Substrat}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Probe gewunden aus. Anfang und Ende einer Faser war schwer zu finden (Abb. 3.22 a-f). Der Durchmesser der Fasern variierte, blieb aber in den 100 nm Größenordnung. Eine Vergrößerung der Faserstrukturen von der bei $T_{\text{Precursor}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Substrat}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Probe zeigte, dass zwei Typen von Fasern ausgebildet wurden. Einmal sahen sie wie 1D-Agglomerate von Al-Cluster aus, mit einer eher rechteckförmigen Basis. Ein anders mal sahen sie wie eine Aufeinanderfolge von Kristallen aus, die durch ihre Kanten oder Fläche verbunden sind. Diese Faserstruktur wurde bei den drei Proben erkannt (Abb. 3.22c, f, i). Mittendrin wurden auch einfache Kristalle abgeschieden (Abb. 3.22b). Diese Typen von Fasern waren auch bei den bei $T_{\text{Precursor}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Substrat}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Probe und für die bei $T_{\text{Precursor}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Substrat}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Probe zu sehen. Die Abbildung 3.22 d zeigt, dass die Fasern nicht homogen verteilt sind, sondern „Klumpen“ bilden. Aus der Abbildung 3.22 f ist der Eindruck gegeben, dass die Fasern auf 3D-Strukturen, die schon vorhanden waren, wachsen.

Für die bei $T_{\text{Precursor}} = 125 \text{ °C}$ und $T_{\text{Substrat}} = 400 \text{ °C}$ hergestellten Probe 125-400 Probe waren die Fasern nicht so extrem gewunden, sodass die Extremitäten davon gut erkennbar waren. Der Durchmesser variierte entlang der Faser, blieb aber in der Größenordnung von 100 nm.

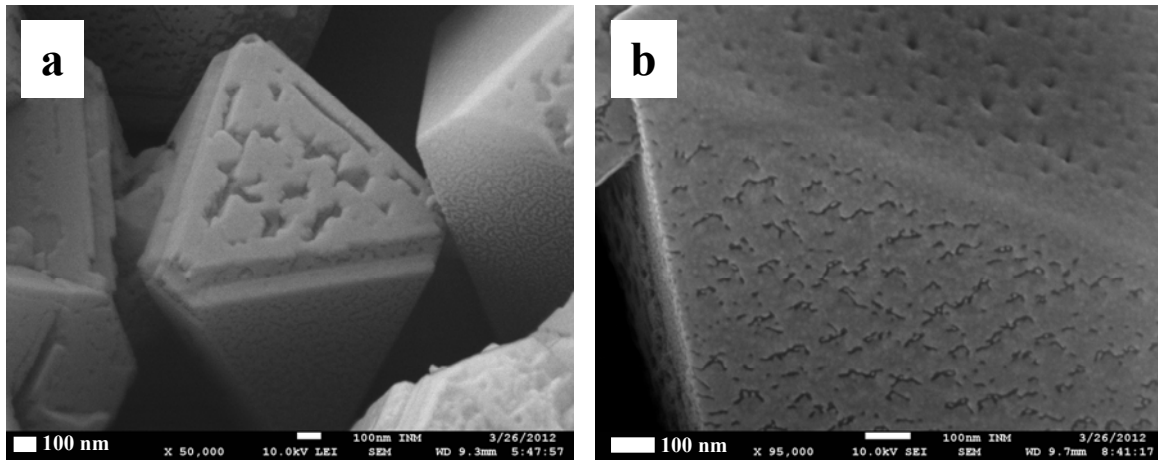


Abbildung 3. 23 REM-Aufnahmen bei 50 000- und 95 000-fach der Probe 100-300 nmp.

Die REM-Aufnahme eines Kristalls bei 50 000-facher Vergrößerung zeigte deutlich eine Kristallfläche mit offenen Poren, die zusammenwachsen (Abb. 3.23a). Das vergrößerte Bild bei 95 000-fach eines Kristalls, deren Fläche keine offenen Poren besitzt, zeigt, dass die Kristallfläche nicht perfekt ist (Abb. 3.23b).

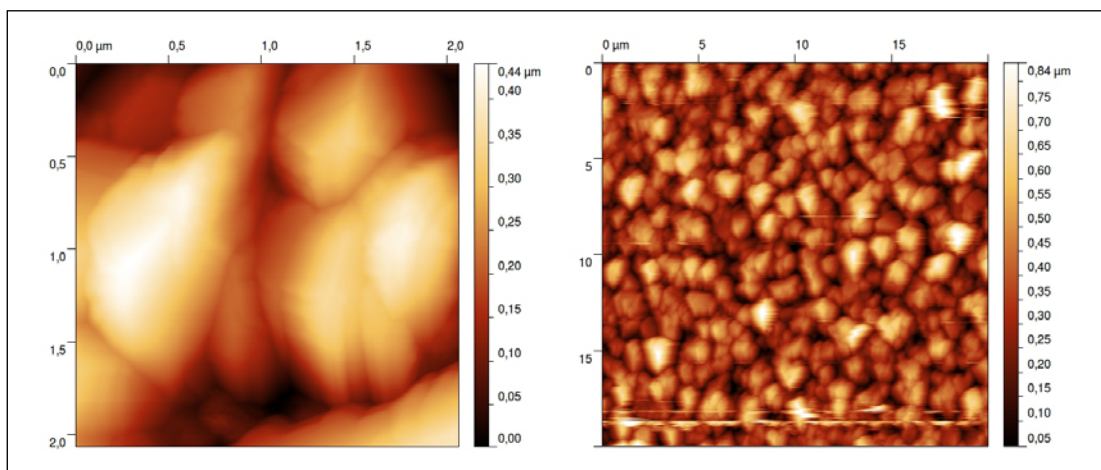


Abbildung 3. 24 AFM-Bilder, $2 \times 2 \mu\text{m}$ und $20 \times 20 \mu\text{m}$. Probe 100-300; Abscheidungsdauer 40 mn. Mittlere Rauheit $R_a = 81,6/107 \text{ nm}$.

Die AFM-Bilder bestätigen die durch die weiße Farbe der Al-Schichten vermutete Rauigkeit ($R_a = 107 \text{ nm}$ für den $20 \times 20 \mu\text{m}$ Bild). Die mittlere Rauheit, R_a , gibt den mittleren Abstand eines Messpunktes auf der Oberfläche zur Mittellinie an. Die Schicht bestand aus großen Agglomeraten im μm -Bereich, die regelmäßig auf der Oberfläche verteilt waren (Abb. 3.24).

3.4.1.4. Massenspektrometrie

Während des CVD-Prozesses sind zwei mögliche Reaktionspfade zu erwarten (A und B), d.h. es entstehen entweder HCl oder H₂ und Cl₂ (Abb. 3.25):

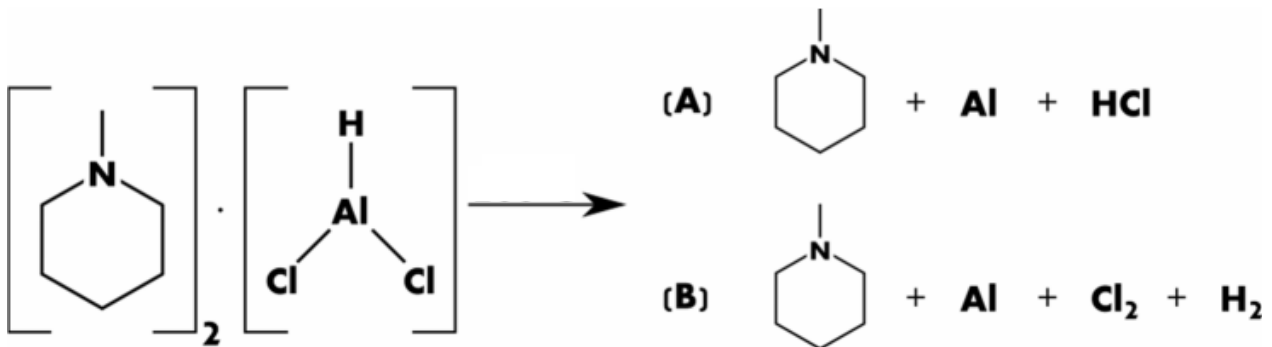


Abbildung 3. 25 Precursor und seine Zerfallsprodukte.

Um diese zwei Reaktionspfade zu unterscheiden, wurde ein Massenspektrometer an die CVD-Anlage angekoppelt. Um die Reaktionsprodukte beim CVD-Prozess zu untersuchen, wurden mehrere Massenspektren aufgenommen. Nach einer Messung des Hintergrunds wurde der Kolben mit dem Precursor auf 100 °C geheizt, um diesen in die Gasphase zu überführen. Für eine zweite Messung wurde anschließend das Substrat auf 300 °C geheizt.

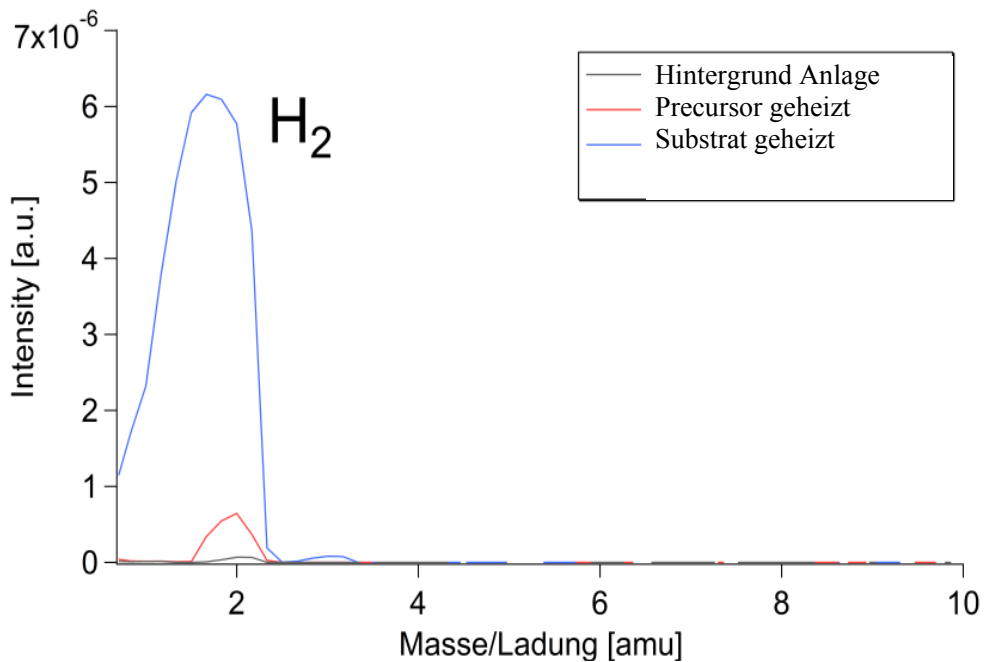


Abbildung 3. 26 Massenspektrum im Bereich 0.6 bis 10 amu

Besonders auffallend nach dem Heizen des Substrates war der Konzentrationsanstieg bei Masse 2 (Abb. 3.26), der eindeutig dem Wasserstoff (H_2) zugeordnet werden konnte.

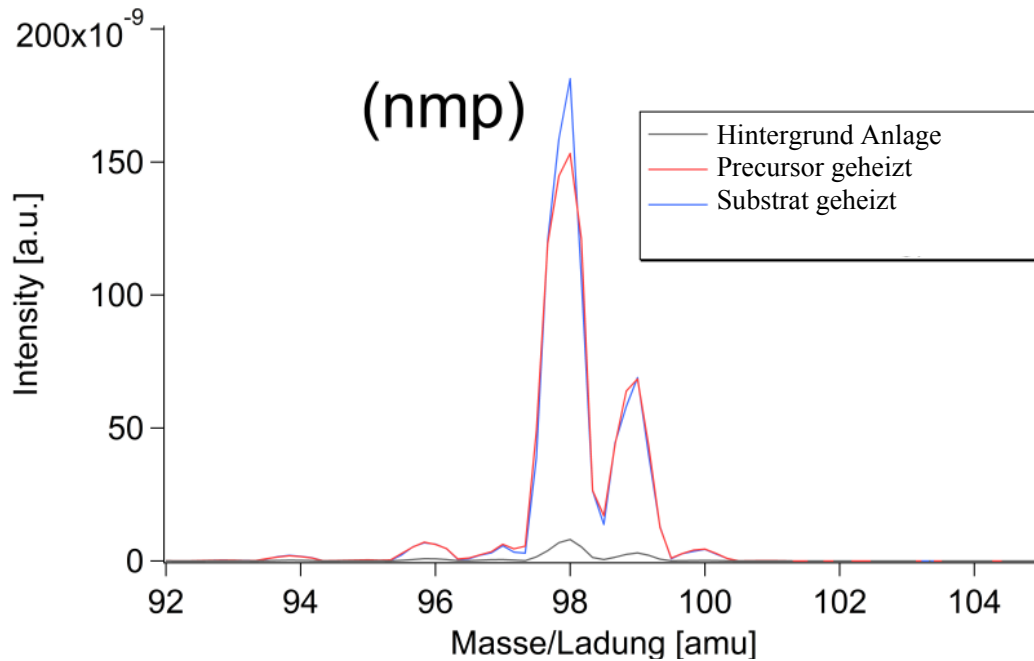


Abbildung 3. 27 Massenspektrum im Massenbereich 92 bis 105 amu.

Ein weiterer auffallender Peak in dem Spektrum konnte eindeutig dem nmp zugeordnet werden. Das Signal bei Masse 98 (Abb. 3.27) mit Nebenpeaks bei 96, 97, 99 und 100 war in sehr guter Übereinstimmung mit den Referenzdaten aus der NIST-Spektralbibliothek (s. Anhang). Bereits nach dem Heizen bzw. der Sublimation des Precursors war das nmp-Signal relativ hoch. Es wies darauf hin, dass nmp schon während der Sublimation mindestens teilweise abgespaltet wird.

Den Hauptpeak für Cl_2 findet man laut NIST-Spektralbibliothek (s. Anhang) bei Masse 70. Aufgrund der Spektralüberlagerung mit nmp war jedoch dieser Spektralbereich für eine eindeutige Zerfallsproduktanalyse nicht brauchbar. Die Masse des Cl_2 -Fragments (Masse 35) eignete sich viel besser dafür.

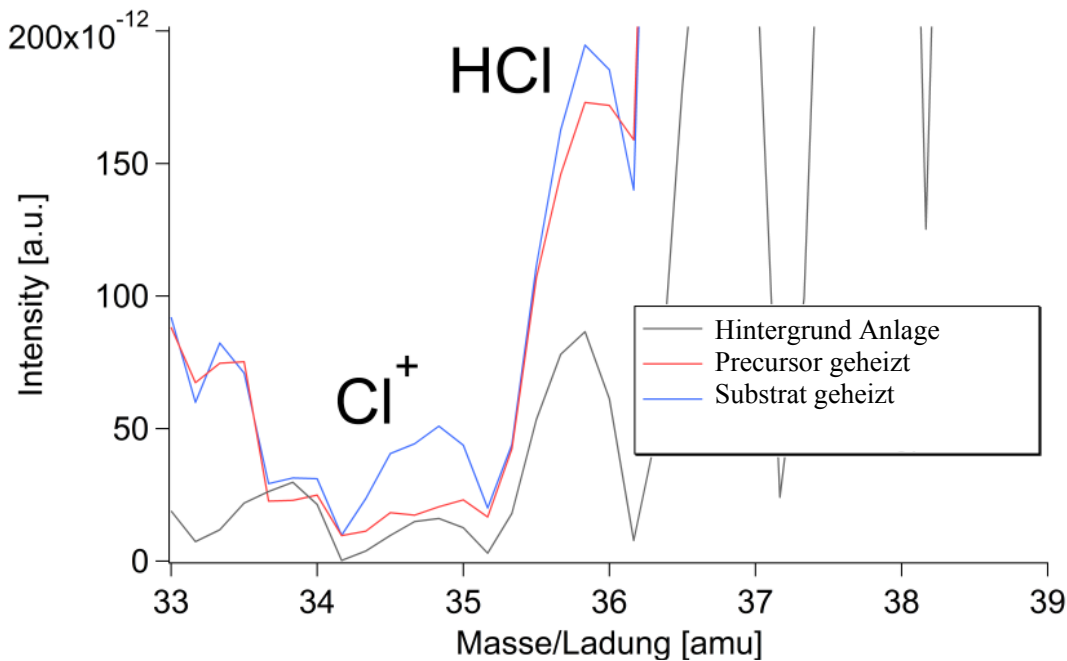


Abbildung 3. 28 Massenspektrum im Bereich 33 bis 39 amu.

Bei HCl liegt die auffallende Masse im Spektrum bei 36 amu. Bei Cl_2 liegt sie bei 35 amu. Der Vergleich der Massen 35 und 36 nach dem Heizen des Substrates zeigte eine deutliche Erhöhung des Peaks bei 35 auf die dreifache Höhe, während das Signal bei Masse 36 viel weniger ansteigt (Abb. 3.28). Es deutete darauf hin, dass das Hauptprodukt des Zersetzungsprozesses das Cl_2 und nicht das HCl ist.

3.4.2. Diskussion

Die Zersetzung von $[\text{AlHCl}_2 \cdot 2\text{nmp}]$ in Abhängigkeit von den Substrat- und Precursortemperaturen wurde systematisch untersucht. Als Substratmaterial wurde Glas verwendet. Es wurden verunreinigungsfreie Aluminiumschichten abgeschieden.

- Alle Proben waren mehr oder weniger texturiert. Bei optimierten Proben war die Textur deutlich ausgeprägt.
- Bei konstanter Substrattemperatur wurde die Textur mit zunehmender Precursortemperatur schwächer.
- Bei konstanter Precursortemperatur wurde die Textur mit zunehmender Substrattemperatur schwächer.
- Je nach Prozessbedingungen entstanden verschiedene Strukturen: entweder Oktaeder bei eher geringerer Precursor- und Substrattemperatur oder Fasern. Für eine

Precursortemperatur von 75 °C entstanden die Fasern ab einer Substrattemperatur von 500 °C. Für eine Precursortemperatur von 100 °C entstanden die Fasern ab einer Substrattemperatur von 450 °C. Für eine Precursortemperatur von 125 °C entstanden die Fasern ab einer Substrattemperatur von 400 °C.

Aus den Beobachtungen der REM-Bilder lassen sich mehrere Typen von Fasern beschreiben:

- Aufeinanderfolge von Kristallen, die durch ihre Fläche oder Kanten verbunden sind.
- Nanodrähte, die aus schon abgeschiedenen Strukturen wachsen.

Flüchtige Al-Verbindungen wurden in den letzten Jahren als CVD-Precursoren untersucht. Die thermische Zersetzung organometallischer Verbindungen wie Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEA), Triisobutylaluminium (TIBA) [129], Tritertiarybutylaluminium (TTBA) [130], Diethylaluminiumchlorid (DEACl) oder Dimethylaluminiumhydrid (DMAH) [131] führt oft zu Kohlenstoff-Verunreinigung. Der Austausch von Al–C-Bindungen durch Al–H-Bindungen im Precursor führt dazu, Kohlenstoff-Verunreinigung zu vermeiden [132]. Die Koordination der Lewis-Säure mit einer Lewis-Base führt zu einem relativ stabilen Donor-Akzeptor-Komplex[133]. Allgemein bekannte Donoren sind Amine wie Me_3N , Me_2EtN oder Et_3N , die zu Trimethylaminealan (TMAA), Triethylaminealan (TEAA) oder Dimethylethylaminealan (DMEAA) führen[133-139]. Es wird angenommen, dass die Verbindung AlH_3 nach Abspaltung der Amin-Liganden entsteht [139]. Die so entstandenen Alane zerfallen dann unter einem H_2 -Verlust, um metallisches Aluminium zu bilden[139-141]. Da die Amin-Alan-Verbindung keine Al–C-Bindung enthält und die Al–N-Bindung leicht gespalten werden kann, wird eine Kohlenstoff-Verunreinigung vermieden.

Die Zersetzung mittels thermischer CVD der oben genannten Al-Verbindungen führt zur statistischen Orientierung der Kristallite in den Schichten. Um eine Textur zu induzieren, wurde oft in der Literatur epitaxisches Wachstum auf Si[133, 131], Al[143] und TiN[138] oder eine Zwischenschicht aus Ti[144], TiN[134], oder eine TiCl_4 -Vorbehandlung[145, 146] erwähnt. Es wurde allgemein berichtet, dass Al auf einer metallischen Oberfläche gut abscheidbar ist, während die Abscheidung auf unbehandeltem SiO_2 unter denselben Bedingungen zu keiner Schicht führt. Auf dieser Basis wurde eine selektive Abscheidung durchgeführt, indem ein SiO_2 -Substrat anhand einer Maske teilweise metallisiert wurde [131, 130, 147]. Die Energiebarriere für die Wasserstoffabspaltung aus isolierten Alan-Molekülen ist relativ hoch. Metallische Oberflächen sind dazu fähig, die Desorption von Wasserstoff zu katalysieren. Wenn der Precursor auf der metallischen Oberfläche adsorbiert ist, sind Wasserstoff-Atome auf der Oberfläche verteilt und ein H_2 -Verlust findet unter relativ milden Bedingungen statt[133, 142].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse unterscheiden sich von den üblichen Ergebnissen aus der Literatur dadurch, dass das Substrat keinen Einfluss auf die Textur und Schichtbildung hat. Die Al-Abscheidung durch die Zersetzung des $[\text{AlHCl}_2 \cdot 2\text{nmp}]$ auf einem teilweise mit Gold beschichtetem Glassubstrat zeigt keinen Vorzug für das Glas oder die metallisierte Fläche. Bemerkenswert war, dass eine deutlich ausgeprägte Textur auf amorphem Substrat (Glas) erhalten wurde. Die Textur hing nur von den experimentellen Bedingungen, nämlich der Precursor- und Substrattemperatur, ab.

Es sind hier drei Fragen zu beantworten, um anschließend verstehen zu können, wie die Textur ohne epitaxisches Wachstum oder Keimbildungshilfe durch Vorbehandlung erhalten wurde.

1. Welcher Zersetzungsmechanismus hat der Precursor?
2. Was ist der Kristallisationsmechanismus der Kristalle und Fasern?
3. Welcher Einfluss haben Substrat- und Precursortemperatur?

1. Vorschlag für einen Zersetzungsmechanismus

Aus den Spektren der massenspektrometrischen Messung ist eine sehr frühe Abspaltung der nmp, gefolgt von den Abspaltungen von Cl_2 und H_2 , zu entnehmen. Auf dieser Basis wären zwei Zersetzungsmechanismen annehmbar.

Erster Vorschlag (Abb. 3.29)

Zunächst zerfällt das Addukt $[\text{Cl}_2\text{AlH} \cdot 2\text{nmp}]$ in das nicht stabilisierte Monomer $[\text{Cl}_2\text{AlH}]^*$ und den beiden nmp-Moleküle. Dieser instabile Zwischenzustand zersetzt sich weiterhin unter Abspaltung von Cl_2 zum $[\text{Al-H}]^*$ -Zwischenzustand. Daraufhin erfolgt eine weitere Abspaltung von $\frac{1}{2} \text{H}_2$ unter Erhalt von Al^0 .

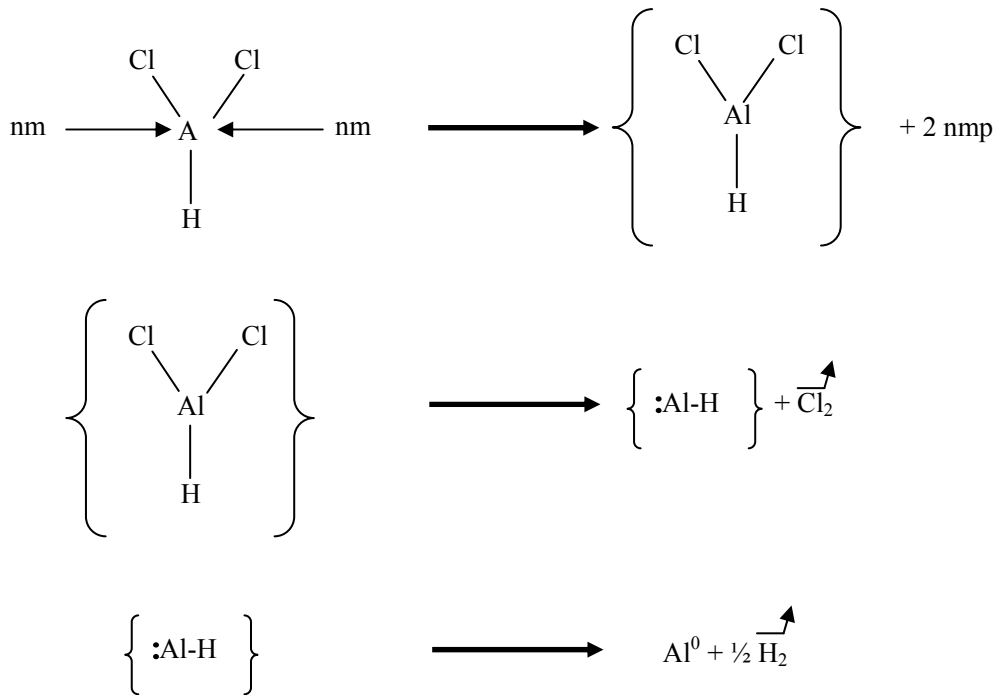


Abbildung 3. 29 Zersetzungsmechanismus - erster Vorschlag

Zweiter Vorschlag (Abb. 3.30)

Ein weiterer möglicher Mechanismus der Zersetzung, der angenommen werden kann, lässt sich wie folgt beschreiben. Nach Zerfall des Adduktes $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ in das Monoaddukt $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot \text{nmp}]$ und ein nmp-Molekül erfolgt ein weiterer Zerfall des instabilen monoadduktes. Nach Abspaltung eines Cl_2 -Moleküles folgt eine Freisetzung von $\frac{1}{2} \text{H}_2$. Schließlich spaltet sich das zweite noch am Aluminium koordinierende nmp-Molekül ab. Erhalten wird auf diese Weise Al^0 .

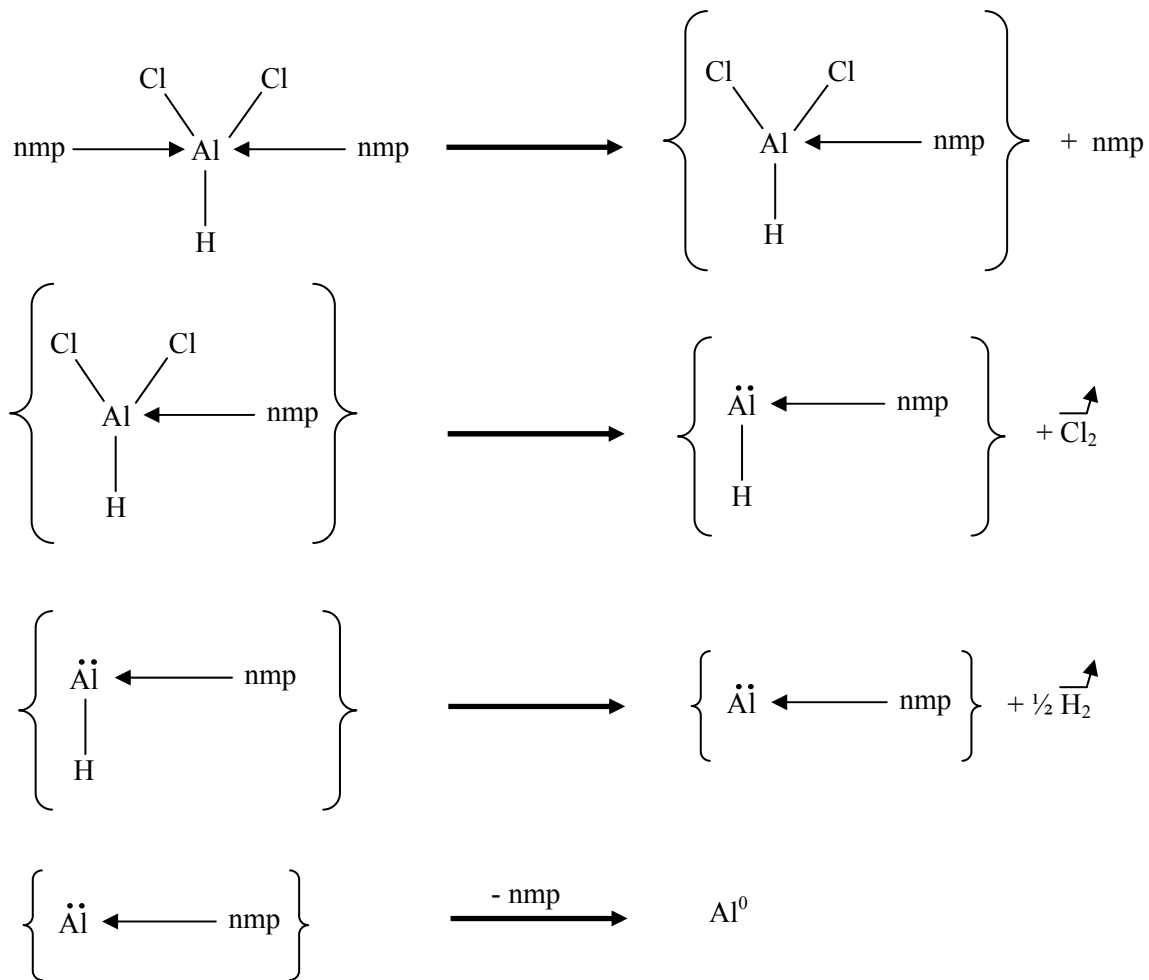


Abbildung 3.30 Zersetzungsmechanismus - zweiter Vorschlag.

2. Was ist der Kristallisationsmechanismus der Kristalle und Fasern?

Um den Kristallisationsmechanismus zu verstehen, fangen wir mit der experimentellen Beobachtung und den erhaltenen Ergebnissen an:

- Al-Kristalle waren auch hinter dem Substrathalter auf dem Reaktionsrohr zu finden (Abb. 3.31).

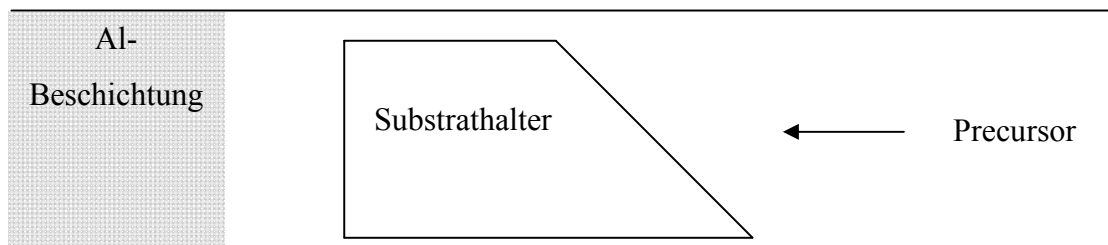


Abbildung 3.31 Beobachtete Al-Beschichtung nach dem Substrathalter.

- Die Haftung der Schicht war sehr gering.
- Die Schichtoberfläche war rau.

Dies spricht dafür, dass eine Reaktion, zumindest teilweise, in der Gasphase stattfindet. Al-Kristalle oder Zwischenprodukte würden sich in der Gasphase bilden bevor sie das Substrat erreichen. Es ist durchaus möglich, dass einige Kristalle weiterfliegen und sich auf einer kalten Stelle des Substrathalters niederschlagen. Eine Gasphasenreaktion würde die geringe Haftung erklären. Die gebildeten ankommenden Kristalle haben unterschiedliche Größe und stimmen nicht genau miteinander überein, was eine raue Oberfläche verursacht. Für die Diskussion wird angenommen, dass die Reaktion und das Strukturwachstum, zumindest teilweise, in der Gasphase stattfinden. Die mikroskopische Untersuchung der Schichten hat gezeigt, dass diese nicht immer aus kristallinen Strukturen mit scharfen Kanten, sondern auch aus „Al-Klumpen“ mit abgestumpften Kanten bestanden. Bestand eine Schicht aus Al-Klumpen und kristallinen Strukturen, waren diese letzten Strukturen kleiner und nur in „Löchern“ wo keine Klumpen waren, zu finden. Es wurden keine Strukturen mit scharfen Kanten liegend auf den Al-Klumpen gefunden. Bei einer geringeren Abscheidungszeit entstanden sehr dünne Schichten, die aus verteilten und gut ausgebildeten Kristallen bestanden. Es konnte sonst für die Bildung von Klumpen kein Zusammenhang mit den Prozessparametern ermittelt werden. Es wäre anzunehmen, dass gut ausgebildete Kristalle in der Gasphase entstehen und sich auf dem Substrat niederschlagen, auf dem sie weiter wachsen. Kommen zwei Kristalle in Kontakt, bilden sie durch den Ostwald-Ripening-Prozess größere Strukturen, die ihre oktaedrischen Formen verlieren.

Auf den nächste Seiten werden mögliche Kristallisationsmechanismen für die Entstehung oktaedrischer Kristalle und Fasern unter Berücksichtigung der Vorschläge für die Zersetzung des Precursors diskutiert.

Vorschläge für den Kristallisationsmechanismus der Kristalle

Gehen wir zuerst davon aus, dass $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ nach dem ersten Zersetzungsvorschlag zersetzt. In der Gasphase sind Al-Cluster und nmp-Moleküle vorhanden.

Die groben und porösen Kristallflächen mancher großen Kristalle weisen darauf hin, dass es sich um Mesokristall handelt. Ein Mesokristall ist ein Kristall, der aus Nanokristallen, die sich in einer kristallographischen Form arrangieren, gebildet ist. Obwohl polykristallin, streuen Mesokristalle Röntgen-Strahlen wie Monokristalle [133]. Sie sind deswegen in der Literatur nur wenig erläutert, da sie sehr schwer zu detektieren und von Monokristallen zu unterscheiden sind. Da sie aus Nanokristallen gebildet sind, ist ihre Kristallfläche oft porös [135].

Ein Mechanismus für die Entstehung des kubischen Mesokristalls $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ wurde von K. Inumaru diskutiert [134]. Zuerst entstehen Mesostrukturen aus 6 nm Nanokristalliten, die sich langsam zu einer Dodecahedralform arrangieren. Der Endkristall hat daher eine Dodecahedralform und die für Mesokristalle typische grobe Fläche. Um sich so zu organisieren, brauchen die Nanokristallite Zeit. Er vermutete deswegen die Wirkung einer nah-abstoßenden Kraft zwischen der Nanoteilchen. Diese Kraft vermeidet, dass die Teilchen unkontrolliert agglomerieren. Sie haben dadurch die Zeit, sich zu drehen und zu bewegen, bis zwei identische Flächen gegenüberstehen. Erst dann schmelzen die Flächen zusammen (kristallographische Schmelze), um die Oberflächenenergie zu minimieren und bilden dadurch Polykristalle, die die Dodecahedralform behalten.

Ein ähnlicher Mechanismus wird für die Entstehung von Al-Oktaeder-Kristallen vorgeschlagen und diskutiert (Abb. 3.32).

Während der Zersetzung von $[\text{HAlCl}_2 \cdot 2\text{nmp}]$ wird nmp abgespalten. Da dieses Molekül relativ schwer ist, bleibt es eine Weile im System bevor es evakuiert wird. Nach Zersetzung von $[\text{HAlCl}_2 \cdot \text{nmp}]$ bilden sich Al-Cluster aus der Gasphase in Gegenwart von nmp. Diese Cluster arrangieren sich in Aggregate (1) in der Größenordnung von mehreren Nanometern. Unter Einfluss der Van-der-Waals-Kraft neigen diese Aggregate dazu, sich zu agglomerieren. Um die Oberflächenenergie zu minimieren werden hauptsächlich Oktaeder gebildet (2). Unter Einfluss der Van-der-Waals-Kraft neigen diese Oktaeder ebenfalls dazu, sich zu agglomerieren. Polymere können diese Strukturen temporär stabilisieren und vermeiden eine unkontrollierte Agglomeration bis die Strukturen sich orientiert haben und eine Mesostruktur bilden [133]. In unserem Fall stabilisiert das nmp die primären Oktaeder, indem eine sehr dünne nmp-Schicht eine nah-abstoßenden Kraft verursacht. Obwohl sie schon zusammen eine Struktur bilden, sind die Aggregate dadurch frei und haben Zeit sich zu bewegen und zu arrangieren bis sie eine Position erreichen, wo zwei identische Kristallflächen gegenüberstehen (orientierte Anlagerung) (3). Um die Oberflächenenergie abzusenken, schmelzen diese zwei Kristallflächen zusammen (kristallographisches Schmelzen) und bilden dadurch einen größeren Kristall. Durch die Wiederholung dieses Prozesses wird ein oktaedrischer Kristall gebildet, der aus vielen kleinen zusammenschmolzenen Oktaeder-Kristallen besteht (3). Diese Kristalle bilden die Kristallite, die in dieser Arbeit mittels XRD gemessen wurden. Durch die Agglomeration von mehreren dieser Kristalle nach demselben Prozess entstanden die großen Oktaeder-Kristalle und deren Verzerrungen, die mittels REM detektiert wurden (4a). Da der Endkristall aus kleineren Kristallen besteht, sieht die Kristallfläche grob aus. Außerdem entstehen durch diesen Stapelprozess Lücken und Defekte auf der Kristallfläche. Des Weiteren können nmp-Moleküle an einem primären Kristall

so lange gebunden bleiben, bis der Kristall auf dem Substrat sedimentiert. Dies erklärt die oft auf der Kristallfläche beobachteten Poren. Diese Poren können aber unter kontinuierlicher Zufuhr von Al-Clustern teilweise ausgefüllt werden.

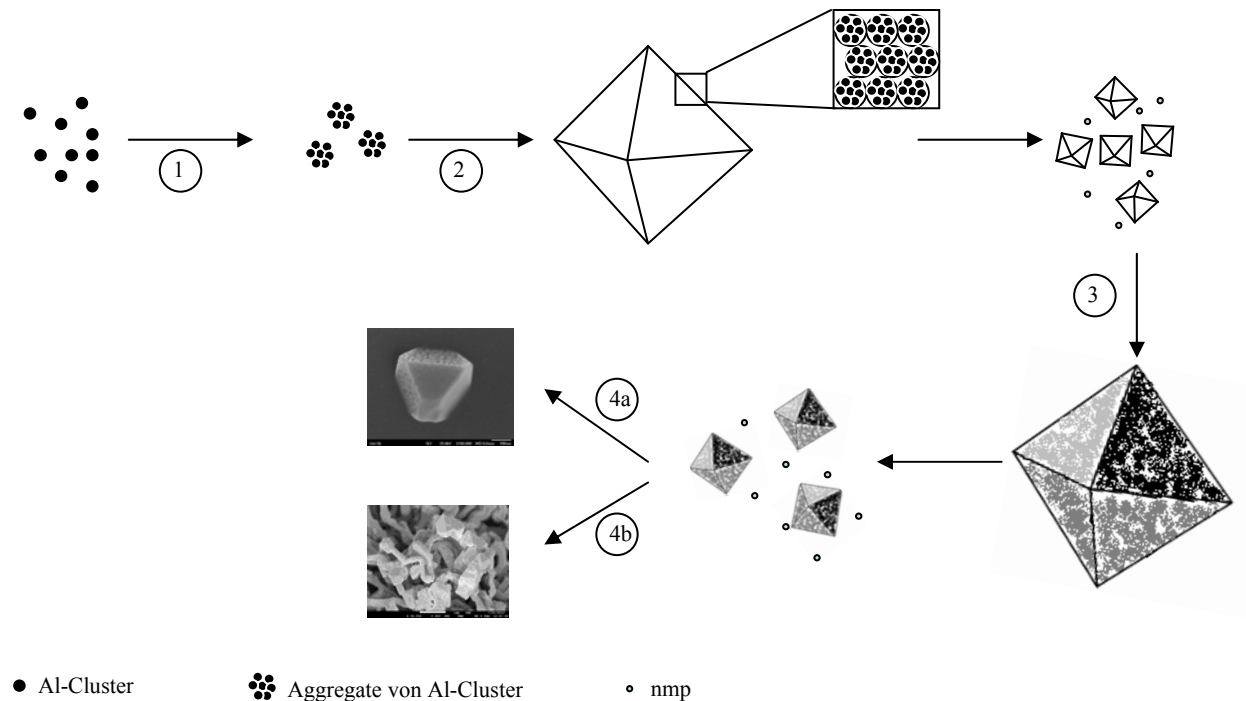


Abbildung 3. 32 Vorschlag für einen Kristallisationsmechanismus.

1. Aggregation der Al-Cluster.
2. Die Al-Cluster-Aggregate agglomerieren sich zu einer Oktaederform
3. In Gegenwart von nmp und unter orientierter Anlagerung und kristallographischem Schmelzen bilden die primären Oktaeder größere Oktaeder-Kristalle.
4. Durch denselben Prozess entstehen größere Kristalle.

Wenn man von dem zweiten Zersetzungsmechanismus ausgeht, ist ein nmp-Molekül bis zum Ende der Zerzeugung an dem Aluminium gebunden. Das nmp könnte einerseits wie ein „Capping Agent“ wirken und andererseits das Kristallisationsverfahren verlangsamen.

Ein „Capping Agent“ ist ein Molekül, das sich selektiv an bestimmten kristallographischen Ebenen bindet und dadurch das Wachstum dieser Ebenen verhindert. Zeng und Mitarbeiter [42] berichten über die Herstellung von Silber-Nanokristallen mit kontrollierten Formen. Durch die Anwendung von Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), das sich vorzugsweise an der {100} Ebene bindet, entstanden

hauptsächlich Oktaedern. Aufbauend auf demselben Prinzip wäre eine Möglichkeit, um die bevorzugte Oktaeders-Form der Al-Kristalle (REM) zu erklären, dass das nmp wie ein „Capping Agent“ wirkt und sich an die $\{111\}$ Ebene bindet. Daraus würde folgen, dass diese Ebene langsamer als die $\{100\}$ wächst, die langsam zugunsten der $\{111\}$ Ebene verschwindet, was zur Bildung von Oktaedern führt (Abb. 3.33).

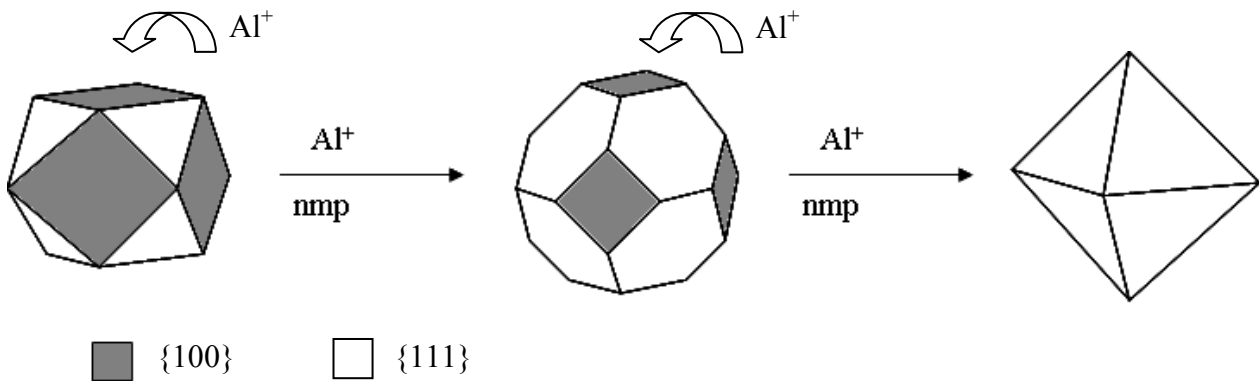


Abbildung 3. 33 Wachstumsprozess eines Al-Kristalls, in dem Al-Atome kontinuierlich an der $\{100\}$ Ebene angelagert werden

Bei der Kristallisation wächst ein stabiler Keim durch die Anlagerung weiterer Bausteine weiter. In einem Kristall sind die Bausteine nicht zufällig, sondern regelmäßig in einem Kristallgitter angeordnet. Dieser Anordnungsprozess ist aber zeitaufwändig. Kommen die Bausteine zu schnell, haben sie nicht die Zeit, um anzuordnen und bilden amorphe Strukturen. Das an dem Aluminium gebundene nmp könnte den Agglomerationsprozess „verhindern“ und verlangsamen. Die Al-Bausteine haben dadurch Zeit, sich anzuordnen und Kristalle zu bilden. Um die Oberflächenenergie zu minimieren, werden hauptsächlich Oktaeder gebildet, die dann mit der $\{111\}$ -Fläche parallel zur Substratoberfläche liegen.

2. Vorschläge für den Faser-Wachstumsmechanismus

Kristallvergrößerung wird als das Wachstum großer Teilchen auf Kosten kleinerer Teilchen beschrieben. Die Treibkraft dafür ist die Minimierung der Oberflächenenergie. Dennoch, wenn diese Oberflächenenergie gering ist (z.B. durch die Anwendung von Additiven), kann ein anderer Kristallwachstumsmechanismus stattfinden: die orientierte Anlagerung. Dieser Mechanismus beschreibt die spontane Selbst-Organisation von angrenzenden Teilchen mit einer gemeinsamen kristallographischen Orientierung, gefolgt von der Verbindung dieser Teilchen an den planaren

Grenzflächen. Dieser Schmelzprozess kann nur stattfinden, wenn die Stabilisierung der Teilchen so schwach ist, dass zwei Teilchen nah genug kommen können und trotzdem stark genug, um die Bewegung und Organisation der Teilchen zu erlauben. Diese Metastabilität der Teilchen wird durch die experimentellen Bedingungen sowie passende Additive und deren Konzentration bestimmt.

Ein schönes Beispiel dafür ist in [36] gegeben. $\text{Pb}_{0,996}\text{Mn}_{0,004}\text{Se}$ gerade Fasern bestehende aus primäre kristallen, die die selben Größen haben, wurden hergestellt. Die primären Kristalle sind durch ihre (111)-Ebene gebunden und zeigen dadurch eine periodische Zick-Zack-Form. Solche Selbstorganisationsanlagerung von Nanokristallen über orientierte Anlagerung wurde auch von Lou und Mitarbeiter [161, 164] festgestellt und beschrieben.

In unserem Fall waren auch solche Zick-Zack-Formen zu erkennen, obwohl die Baukristalle nicht idiomorph waren. Es wäre deswegen möglich, dass die Faserentstehung teilweise auf dem Prinzip der orientierten Anlagerung beruht (Abb. 3.34).

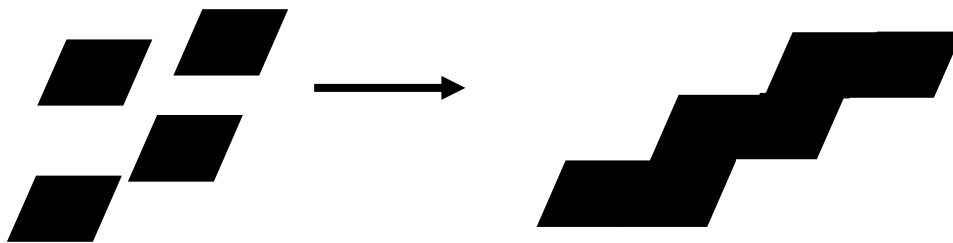


Abbildung 3. 34 Faserentstehung durch orientierte Anlagerung.

Whisker sind Einkristalle von wenigen Mikrometern Durchmesser und bis zu hundert Mikrometern Länge, die aus Schichten herauswachsen. Obwohl meistens nadelförmig, können Whisker unterschiedliche Wachstumsmorphologien annehmen: gerade, abgeknickt, gekrümmt, wobei die kristallographische Orientierung entlang dem Whisker unverändert bleibt [151, 152, 150].

Whiskerwachstum aus Metallen und Legierungen wie Zn [149, 152], Sn-Pb [150], Sn [151], Cd [148] oder Al-Mg [152] wurde in der Literatur beschrieben. Es ist ein meistens unerwünschtes Phänomen, das zur Minderung der Materialeigenschaften führt. Zinn- [167, 168] und Cadmium- [169] Schichten werden z.B. in der mikroelektronischen Industrie eingesetzt. Whisker können die kleine Lücke zwischen elektrischen Leitern überbrücken und dabei eventuell Kurzschluss verursachen.

Es wurden mehrere Wachstumsmechanismen für die Whiskerbildung vorgeschlagen. Miao und Mitarbeiter gehen in derselben Richtung wie F.C. Frank [154] und erklären das Wachstum von AlN-Whisker durch axiale Schraubenversetzung [162]. Ein solcher Mechanismus ist aber von J. Smetana widergelegt [160]. Er schlägt einen „Kornrenzengleitungsmechanismus“ vor, indem die

Korngrenzen einen Winkel von 45° mit dem Substrat annehmen um Spannungen zu minimieren. Der biaxiale Druck führt weiterhin zu einer Gleitung des Korns entlang der Korngrenze (Abb. 3.35).

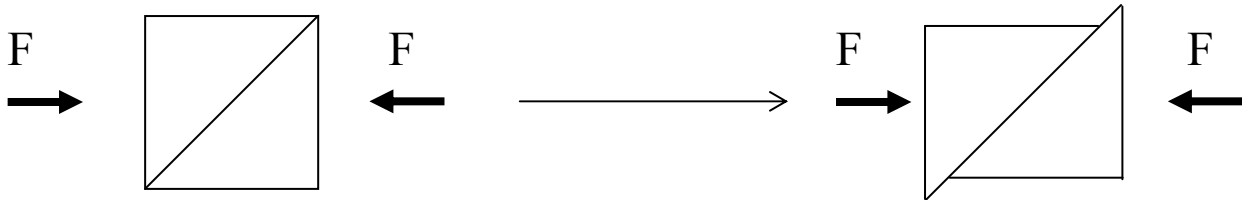


Abbildung 3. 35 Gleitung der Körner entlang der Korngrenze wegen biaxialen Druck, nach [160]

Diese Korngrenzengleitung gibt einen Startpunkt für das Whiskerwachstum, das durch Atommigration (Korngrendiffusion) gespeist wird. Korngrendiffusion ist aber ein langsames Phänomen und ist angesichts der hohen Whiskerwachstumsgeschwindigkeit nicht befriedigend. Howard und Mitarbeiter haben deswegen einen Interface-Flüssigkeit-Fluss-Mechanismus vorgeschlagen, bei dem ein visköses Interface zwischen Substrat und Schicht vorhanden ist, das eine schnelle Bewegung von Atome ermöglicht.

Für alle diese Modelle gilt, dass die Materialzufuhr für den Whiskerwachstum von unten kommt, also von der Schicht gespeist wird. Einige Autoren haben aber Mechanismen vorgeschlagen, die auf dem für den Halbleiter bekannten VLS (Vapor-Liquid-Solid, dt: Dampf Flüssigkeits Feststoff)-Mechanismus beruhen. [158, 163], bei dem die Materialzufuhr aus der Gasphase kommt.

Obwohl der Wachstumsmechanismus des Whiskers bisher noch umstritten ist, wird allgemein angenommen, dass die Energiequellen für das Whiskerwachstum innere Spannungen in der Schicht sind, die ihre Ursache im Gefügeaufbau haben [148, 149, 151, 162]. Die inneren Spannungen können verschiedene Ursache haben, wie zum Beispiel thermisch bedingte Spannungen [148], Inkompatibilität zwischen Wärmeausdehnungskoeffizient des Substrats und der Schicht [149] oder Druckspannung in der Schicht wegen Verunreinigung oder Oxidbildung [155]. Die Whiskerbildung wird oft wie eine besondere Form der Rekristallisation beschrieben, um die inneren Spannungen zu entspannen. Der Ursprung des Whiskerwachstums ist ein kristallographischer Defekt oder eine Korngrenze, ab welcher der Whisker wächst.

Obwohl die Anwendung von Whisker zur Verbesserung von Materialeigenschaften jetzt ein interessantes Forschungsthema darstellt [33, 38, 41], wurde betrachtet, historisch wegen des spontanen Whiskerwachstums in der mikroelektronischen- und Bauindustrie nach Materialien geforscht, um dieses schädlich Prozess zu vermeiden. Da Aluminium nicht zu diesen Materialien

gehört, wurden bisher Al-Whisker weniger untersucht. Dennoch wurde von einem Versuch, Al-Whisker zu erzeugen, von D.J. Barber schon im Jahre 1962 berichtet [153]. Etwa 300 μm lange Al-Whiskers mit einem Durchmesser von 1 bis zu 20 μm wurden durch Gasphasenkondensation erzeugt. Dafür wurde ein thermischer Gradient von etwa 600 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ auf dem Reaktionsrohr mit der wärmsten Stelle bei 1250 $^{\circ}\text{C}$ appliziert. Die genaue Whiskerentstehungstemperatur wurde aber nicht gegeben. Die Whisker entstanden auf der Fläche des Reaktionsrohres. In 2010 berichten Suzuki und Mitarbeiter von einem Wachstum eines Al-Whisker auf einem SiO_2 -Substrat durch Glanzwinkelabscheidung. Sie fanden heraus, dass ein Glanzwinkel größer als 80°C und eine Substrattemperatur höher als $T_{\text{schmelz}}/3$ wichtige Parameter waren. Anzahl und Morphologien den Whisker waren abhängig von der Substrattemperatur [45]. Aus dem Einfluss der Substrattemperatur leiteten sie ab, dass eine beschleunigte Oberflächendiffusion von Adatome für die Whiskersbildung wichtig war. Sie schlagen ein Whiskerwachstumsmodell vor, bei dem das Whiskerwachstum durch die Whiskerbasis sowie durch die Gasphase gespeist wird, wobei die zweite Materialzufuhr wichtiger für das Wachstum ist als die erste. In 1961 wurden Al-Whisker bei einer Temperatur von 500-630 $^{\circ}\text{C}$ von Melded und Mitarbeiter hergestellt [96]. Sie schlagen einen Wachstumsmechanismus vor, indem Adatomen über den Whisker diffundieren und am Ende des Whiskers inkorporiert werden.

Der Vergleich von REM-Bildern von unseren Fasern mit REM-Bildern von metallischen Whisker deutet darauf hin, dass in unserem Fall auch Al-Whiskers entstanden sind. Basierend auf der Literatur und vorhänger Beobachtungen wäre ein möglicher Mechanismus:

1. Entstehung von Kristallen in der Gasphase.
2. Sie schlagen sich auf der Substratoberfläche nieder.
3. Aus diesen Kristallen wachsen Al-Whisker heraus. Die Startpunkte dafür sind kristallographische Defekte und/oder Korngrenzen. Das Wachstum des Whiskers wird durch die Whiskerbasis und/oder durch die Gasphase gespeist (Abb. 3.36). Adatomen könnten auch über den Whisker diffundieren und am Ende des Whiskers inkorporiert werden.

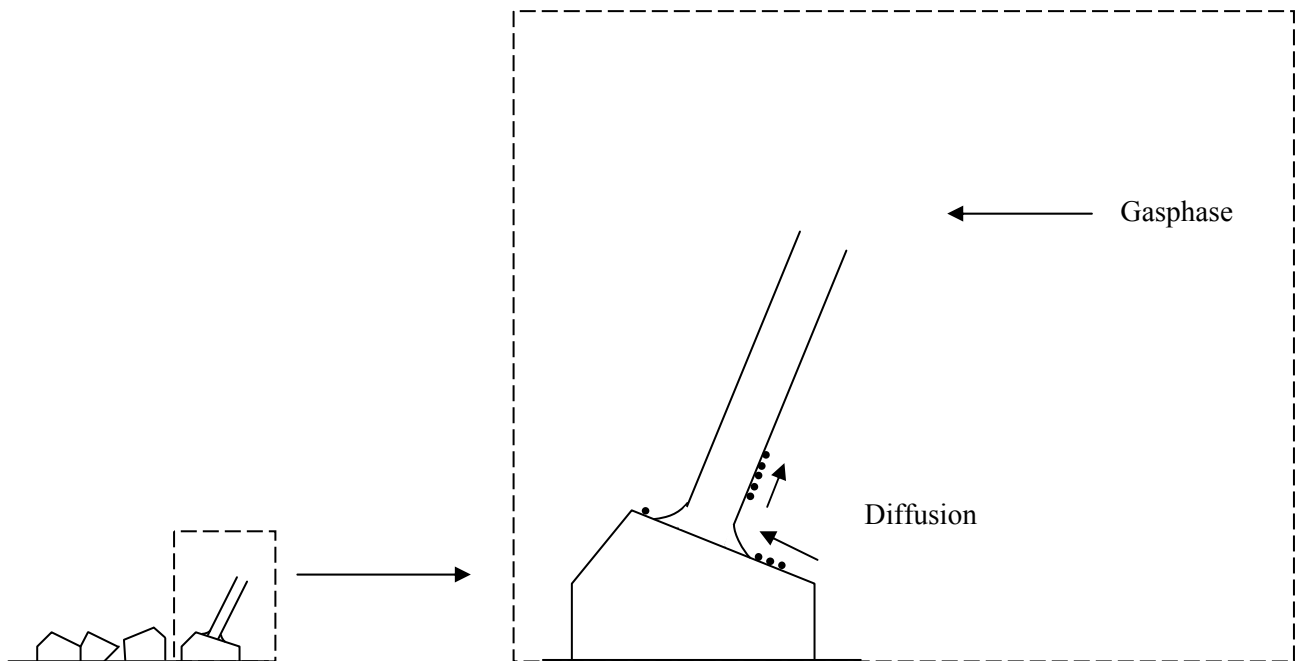


Abbildung 3. 36 Wachstumsmodell eines Whisker.

Zusammenfassend gesagt, entstehen Kristalle, die je nach Substrat- und Precursortemperaturen entweder Oktaeder und dessen Verzerrungen oder Fasern bilden.

Für die Oktaederentstehung wurden zwei Wachstumsprozesse, die sich nicht ausschließen und möglicherweise parallel laufen, diskutiert:

- Bildung von Mesokristallen
- Verlangsamung des Kristallisationsprozesses durch nmp, was zu gut gebildeten Kristallen führt
- Wirkung des nmp als „Capping Agent“

Für die Faserentstehung wurden auch zwei Wachstumsmechanismen vorgeschlagen, die wahrscheinlich parallel auftreten:

- Bildung von 1D-Mesokristallen durch orientierte Anlagerung
- Bildung von Whisker

Für die Zersetzung von $[Cl_2AlH \cdot 2nmp]$ wurden zwei Mechanismen vorgeschlagen, die im letzten Schritt zu Al und Al-nmp führen.

Während bei geringen Substrat- und Precursortemperaturen Oktaeder entstanden, wurden bei höheren Temperaturen (ab 75-500, 100-450 und 125-400 °C) Fasern gebildet. Außerdem war die

(111)-Textur deutlicher ausgeprägt bei geringeren Temperaturen, und ging bei zunehmenden Temperaturen verloren.

Einfluss der experimentellen Parameter

Obwohl Substrat- und Precursortemperatur auf die Entstehung von Oktaedern bzw. Fasern zusammenwirken, werden wir ihren möglichen Einfluss zuerst separat betrachten.

Eine höhere Precursortemperatur bewirkt möglicherweise:

- eine schnellere Sublimation des Precursors und dadurch schnellere Materialzufuhr
- schnellere Abspaltung und Evakuierung des nmp

Eine höhere Substrattemperatur bewirkt möglicherweise

- eine schnellere Atomdiffusion auf der Schichten/Strukturen
- eine höhere Temperatur der Gasphase nahe des Substrats

Zusammenfassend wirken Substrat- und Precursortemperatur auf die Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ und auf der Strukturbildung.

Allgemein bei geringere Temperaturen

- nmp wird langsamer abgespalten und entfernt

—→ Die Bildung von Al-nmp ist wahrscheinlicher. Das Kristallwachstum ist dadurch verlangsamt, die Kristallite haben Zeit zu wachsen.

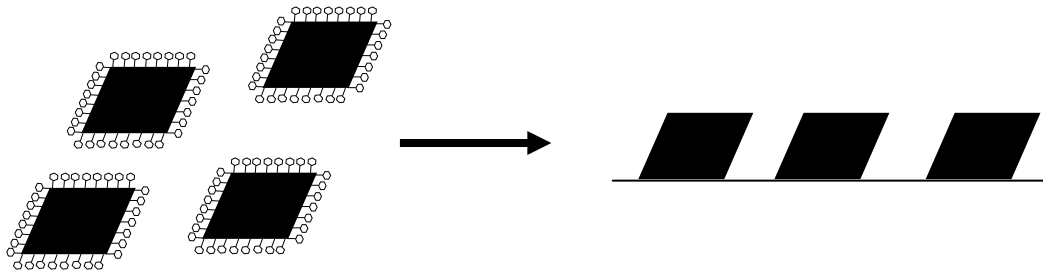
—→ Das Verhältnis Al/nmp ist klein. Es bleiben in der Gasphase neben den Al-Clustern viele nmp-Moleküle. Die Entstehung von Mesokristallen mit Oktaederform, wird begünstigt und die Kristallite haben die Zeit, sich zu organisieren. Die Orientierung ist behalten

⇨ Es entstehen Oktaeder (und deren Verzerrung), die aus großen Kristalliten bestehen. Die Orientierung ist deutlich ausgeprägt.

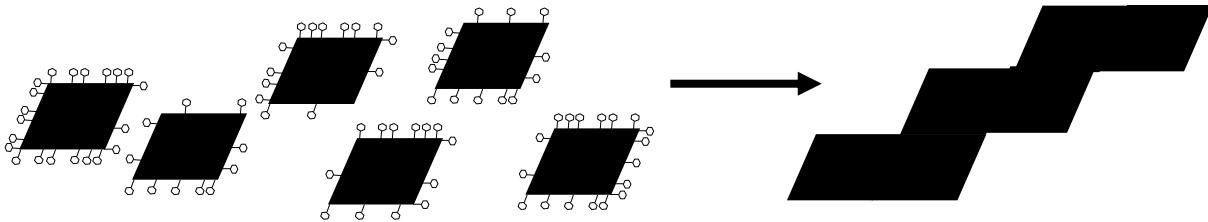
Allgemein bei höheren Temperaturen

- nmp wird schneller abgespalten und entfernt.

—→ Das Verhältnis Al/nmp ist größer. Weniger nmp-Moleküle sind vorhanden, die Kristalle sind weniger stabilisiert und haben weniger Zeit sich zu organisieren. Die (111)-Orientierung geht verloren. Jeder einzelne Kristall ist weniger stabilisiert und neigt dazu, mit anderen zu agglomerieren, um Mesokristallefaser zu bilden (Abb. 3.37).



Geringere Temperaturen, Bildung von Oktaedern.



Höhere Temperaturen, Bildung von Fasern.

Abbildung 3. 37 Bildung von Fasern im Fall einer geringeren nmp-Konzentration in der Gasphase

- Die Bildung von Al-nmp ist benachteiligt. Das Kristallwachstum erfolgt schneller als bei geringeren Temperaturen.
 - > Kristallographischer Defekt und innere Spannungen, die die Entstehung von Whisker ermöglichen, sind begünstigt.
- Durch die schnellere Materialzufuhr entstehen mehr Al-Nuklei, die sich in kleinere Kristallite als bei geringerer Temperatur entwickeln.

4. Plasma Enhanced Chemical Deposition (PECVD)

4.1. Anpassung der Anlage

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage wurde von der Plasma Electronic GmbH für die Abscheidung von SiO_x hergestellt. Die Reaktionskammer war kubisch, $70*70*70$ cm und mit einem Nutzvolumen von ca. 0.2 m^3 . Eine Tür ermöglichte die Bestückung der Anlage mit den zu beschichtenden Substraten und die Reinigung der Reaktionskammer. Ein an der Tür angefertigtes kleines Fenster erlaubte die Beobachtung des Plasmas mit dem bloßen Auge. Mehrere Flansche an der hinteren Wand boten die Möglichkeit, Messgerät und Precursoreinleiten anzuschließen. Das Einleiten von Prozessgasen erfolgte über ein in Edelstahlrohren gefasstes Dosier- und Zuleitungssystem. Die Regelung der einzelnen Gasströme wurde durch elektronische Massendurchflussregler (MFC) realisiert, die aus Gasflaschen (300 Bar) gespeist wurden. Auf diese Weise konnte eine definierte Gaszusammensetzung in der Kammer geschaffen werden. Ein Ventil zwischen dem Vakuumpumpensystem und der Reaktionskammer bot eine zusätzliche Möglichkeit, den Druck in der Kammer zu kontrollieren. Zwei Drucksensoren wurden an der Anlage gebaut, ein Pirani und ein Baratron. Die untere Elektrode ($55*55$ mm) diente als Substratträger. Die anderen Wände der Kammer dienten als obere Elektrode. Das Plasma wurde durch einen zwischen den Elektroden applizierten Wechselstrom gezündet.

Die Anlage wurde für den Einsatz der metall-organischen Vorstufe angepasst.

Ein Filter (Polyesterfilter, Oerlikon) wurde zwischen der Reaktionskammer und der Vakuumpumpe zu dem Zweck eingebaut, die Pumpe vor nicht zersetzten Precursoren und Nebenprodukten zu schützen. Das Einleiten des Precursors erfolgte durch ein Edelstahlrohr. Der Precursorkolben war durch eine Glasverbindung an das Stahlrohr angeschlossen. Die Dosierung des Precursors erfolgte durch einen Hahn zwischen dem Precursorkolben und dem Stahlrohr. Ein Drucksensor zwischen Precursorkolben und Reaktionskammer erlaubte die Beobachtung des Precursordrucks.

Um das Reaktionsvolumen zu begrenzen und dadurch den Precursor nicht in der ganzen Kammer sondern nur auf die Probe gezielt abzuschneiden, wurde der Precursor an die Probenoberfläche mit Hilfe eines Glasrohrs geführt. Der Abstand zwischen dem Glasrohr und den Proben war ein Zentimeter. Um mit dem Plasma nicht zu interagieren wurde für diese Leitung Glas verwendet.

In Abbildung 4.2 ist die Anordnung der angepassten Anlagen-Komponenten schematisch dargestellt, während Abbildung 4.1 ein Foto der Anlage zeigt.



Abbildung 4.1 Foto der PECVD-Anlage

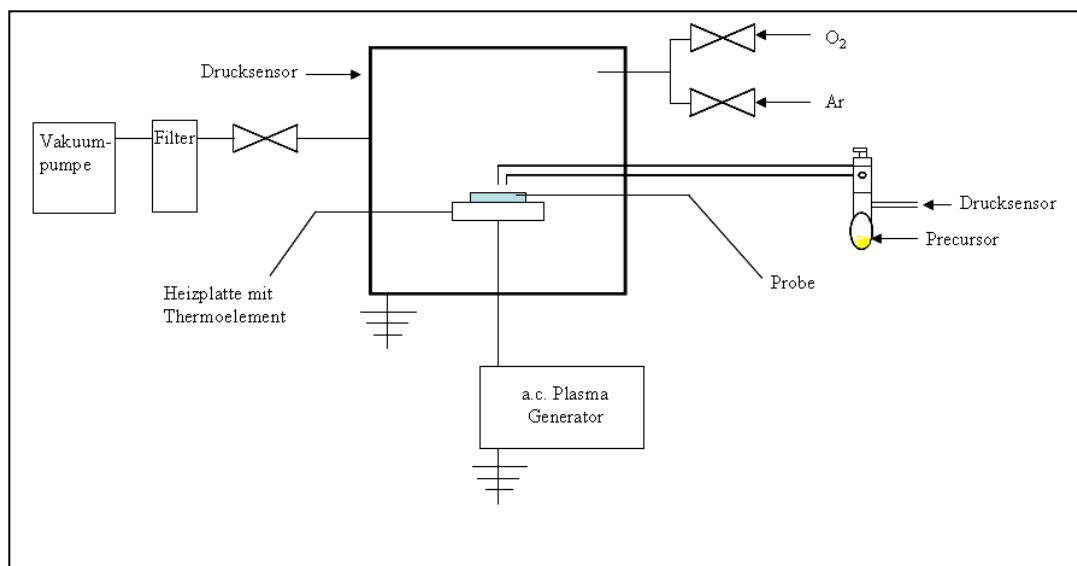


Abbildung 4.2 Schematischer Aufbau der PECVD-Anlage mit einzelnen Komponenten

4.2. *tert*-Butoxyalan im PECVD-Prozess

4.2.1. Untersuchte Parameter

Während bei der thermischen CVD der wichtigste Parameter die Substrattemperatur ist, sind bei einem PECVD-Prozess die Plasmacharakteristik wie Plasmaleistung, -zusammensetzung und -typ von Bedeutung. In dieser Arbeit wurde eine Radio-Frequenz (RF)-Anregung verwendet. Der Einfluss der Plasmazusammensetzung wurde untersucht, indem zwei Plasmazusammensetzungen für Vorversuche verwendet wurden:

- Ar-Plasma
- (Ar + O₂)-Plasma

Das sauerstoffhaltige Plasma führte zu einer nicht haftenden Schicht, die zerriss und wegflog (REM, s. Anhang). Daher wurde nur das Ar-Plasma weiter untersucht. Der Einfluss der

Plasmaleistung wurde im $0.5-1.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ -Bereich untersucht. Außerhalb dieses Bereichs war das Plasma nicht stabil. Die PECVD-Anlage bot die Möglichkeit, die Substrate zusätzlich bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erhitzen. Als Substratmaterial wurden Glas, Stahl und Polymer wie Polyethylen, Polycarbonate und PEEK verwendet, je nach Charakterisierungsbedarf. Eine Zusammenfassung der untersuchten Parameter ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1 *Untersuchte Parameter*

Abscheidungsdruck	7,6 Pa
Frequenz	13,56 MHz
Substrattemperatur	RT*, 200 und $400 \text{ }^\circ\text{C}$
Plasmaintensität	$0,5-1,5 \text{ W}/\text{cm}^2$
Plasmazusammensetzung	200 sccm Ar
Prozessdauer	Nach Bedarf

RT*: Die Wärme die aufgrund die Plasmaerzeugung entsteht, wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. RT* bedeutet „ohne Heizung“. Die Ist-Temperatur war aber in dem Bereich $60-80 \text{ }^\circ\text{C}$, je nach Prozessdauer.

4.2.2. Ergebnisse

Die Proben wurden bezüglich ihrer Topographie, chemischen Zusammensetzung, Kristallinität, und einiger Schichteigenschaften wie Härte, Haftung und Benetzung untersucht.

Die mittels PECVD erhaltenen Schichten waren gelblich-transparent. Bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ waren sie etwas heller. Eine inhomogene Schichtdicke wurde durch Interferenz oder Verfärbung nicht angedeutet. Die Haftung auf Stahl, Glas und untersuchtem Polymer war gut.

Mikroskopische Untersuchungen

Die Topographie und Struktur der Schichten wurden mittels AFM, REM und TEM untersucht.

Rasterelektronenmikroskop (REM)

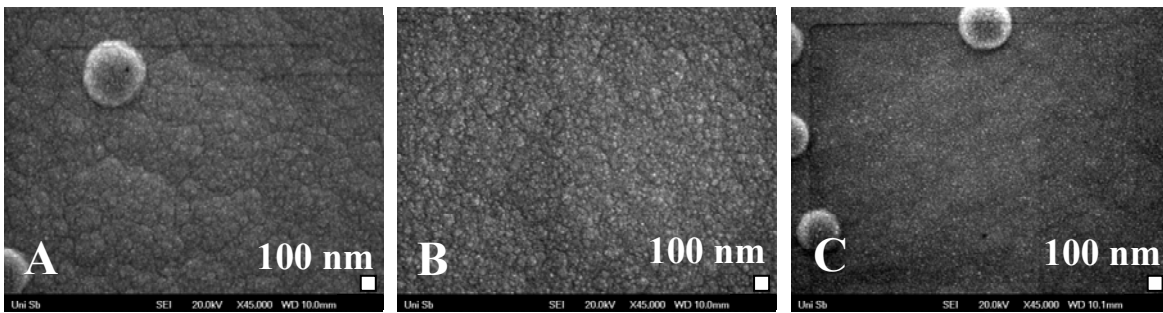


Abbildung 4. 3 REM-Bilder der Schichten bei RT* (A), bei 200 (B), und 400 °C (C) hergestellt. Sie bestanden aus Nanoteilchen. Substrat: Glas.

Die REM-Bilder wiesen auf eine uniforme und homogene Oberfläche hin. Die Schichten bestanden aus einigen Nanometer großen Teilchen. Bei RT* (RT* bedeutet „ohne Heizung“). Die Ist-Temperatur war aber in dem Bereich 60-80 °C, je nach Prozessdauer) und 200 °C waren Agglomerate von diesen Teilchen durch die Rauigkeit der Schichten angedeutet (Abb. 4.3 A-B). Bei 400 °C sah die Oberfläche glatter und dichter aus (Abb. 4.3 C). Agglomerate waren aber immer noch zu beobachten.

Rasterkraftmikroskop (AFM)

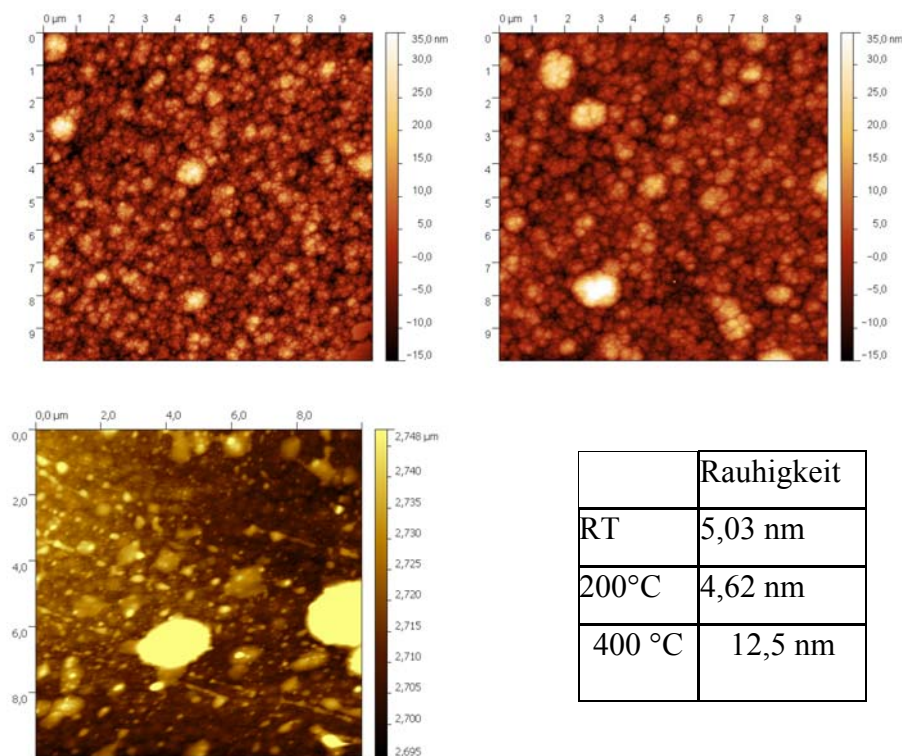


Abbildung 4. 4 AFM-Bilder der Schichten bei RT* (A), bei 200 (B), und 400 °C (C) hergestellt und deren Rauigkeit (R_a), Substrat: Glas

Die bei RT* und 200 °C hergestellten Schichten zeigten eine ähnliche Topographie und Rauigkeit (5,03 bzw. 4,62 nm, Abb. 4.4). Die bei 400 °C hergestellte Schicht war 2-3 mal rauer, was von dem Bild zu erkennen war.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Für jede Temperaturbedingung wurden Lamellen mittels FIB senkrecht zu der Probenoberfläche geschnitten (Abb.4.5). Nach Polierung bis auf eine Dicke unter 100 nm wurden die Lamellen mittels TEM untersucht. Abbildung 4.6 zeigt repräsentativ Bilder davon. Für alle Proben wies die homogene helle granulöse Fläche auf amorphe Strukturen hin. Dennoch, eine Bande am Rand der FIB-Lamelle enthielt zusätzlich etwa fünf Nanometer große kristalline Einschlüsse (Abb. 4.6 f). Es wurden EELS-Spektren einer kristallinen Einschlüsse und der Matrix aufgenommen (Abb. 4.7) und verglichen. Auf beide Spekten war ein einziger Peak bei 27 eV zu beobachten, was darauf hinwies, dass Kristallite und Matrix aus demselben Material bestehen. Es wurden EELS-Spektren einer kristallinen Einschlüsse und der Matrix aufgenommen und verglichen. Auf beide Spekten war ein einziger Peak bei 27 eV zu beobachten, was darauf hinweist, dass Kristallite und Matrix aus demselben Material bestehen, nämlich Al_2O_3 [169]. Es war aber nicht möglich, die Phase genau zu bestimmen. Die Dicke des Bandes war unregelmäßig und dicker bei den erhitzten Proben als bei der bei RT* hergestellten Proben (ca. 60-100 bzw. ca. 30-60 nm) (Abb. 4.5 c). Die Kristallitverteilungsdichte schien bei 200 und 400 °C größer als bei RT* zu sein (Abb. 4.5 c-g).

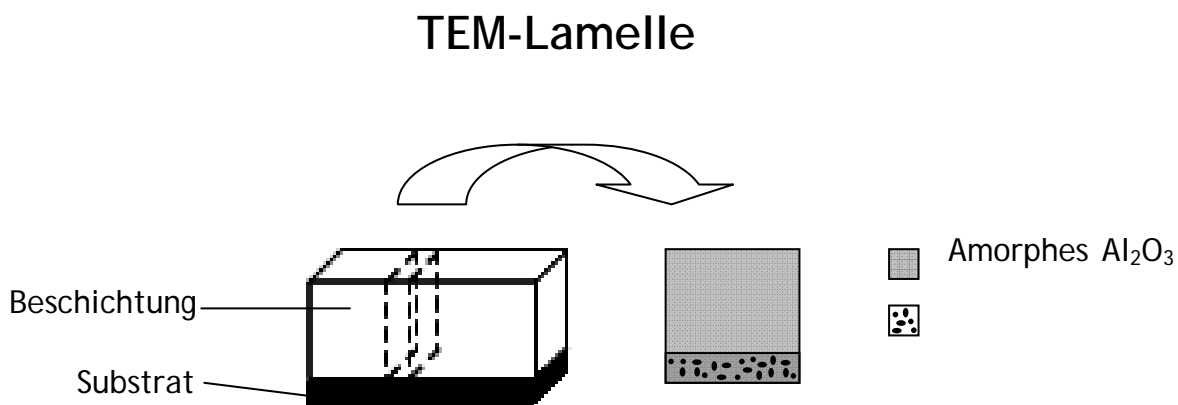
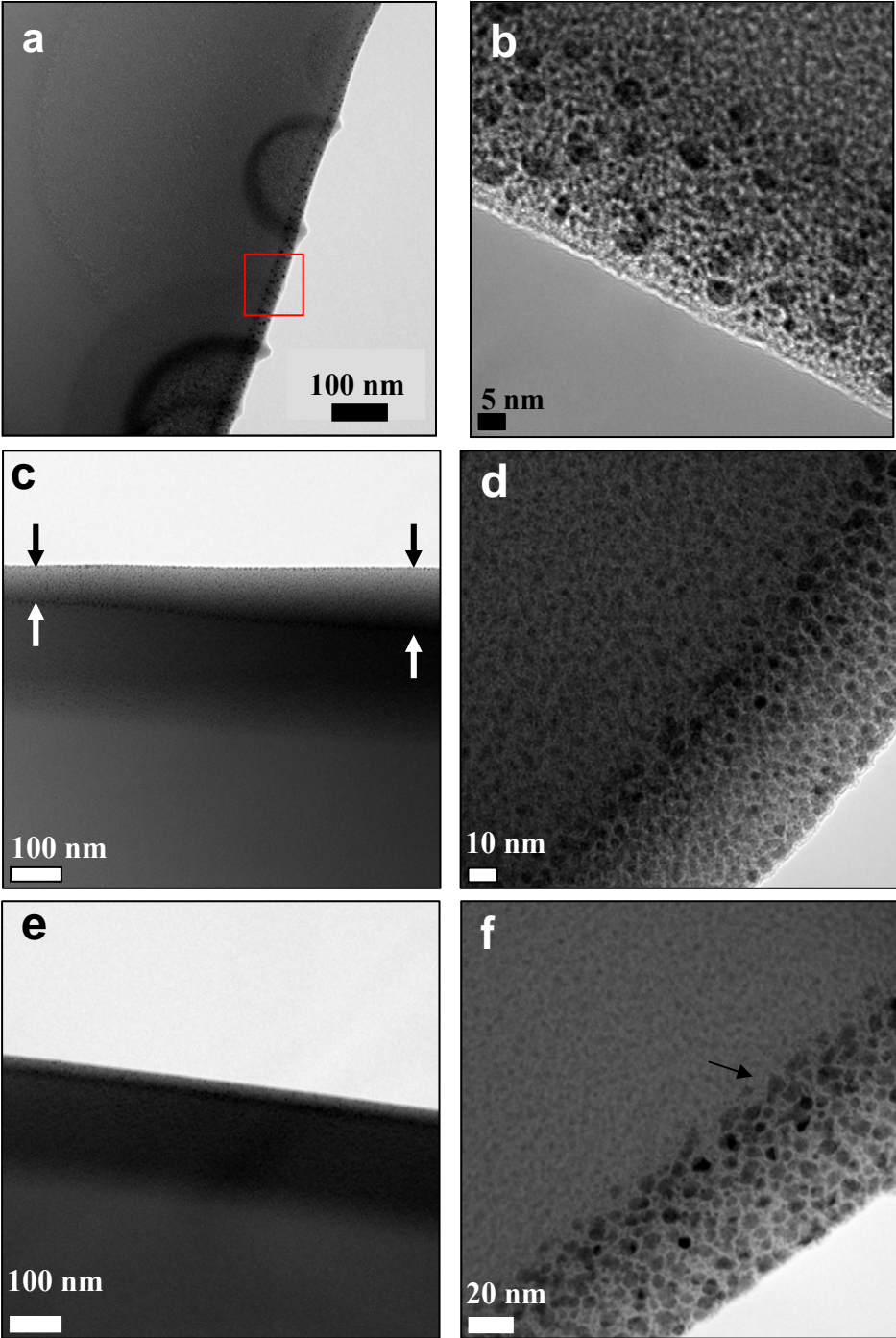


Abbildung 4. 5 Schema der TEM-Probenvorbereitung.



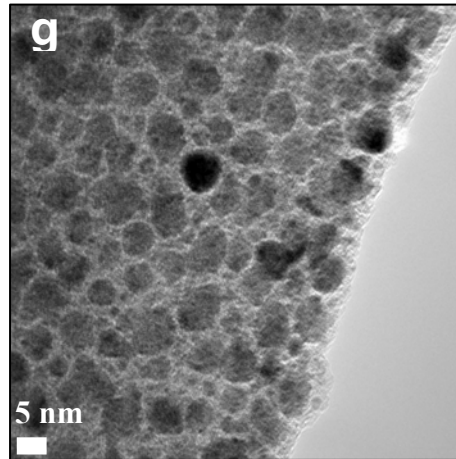


Abbildung 4. 6 TEM-Aufnahmen der bei RT* (a, b), 200 °C (c, d) und 400 °C (e, f, g) hergestellten Schichten nach FIB-Vorbereitung.

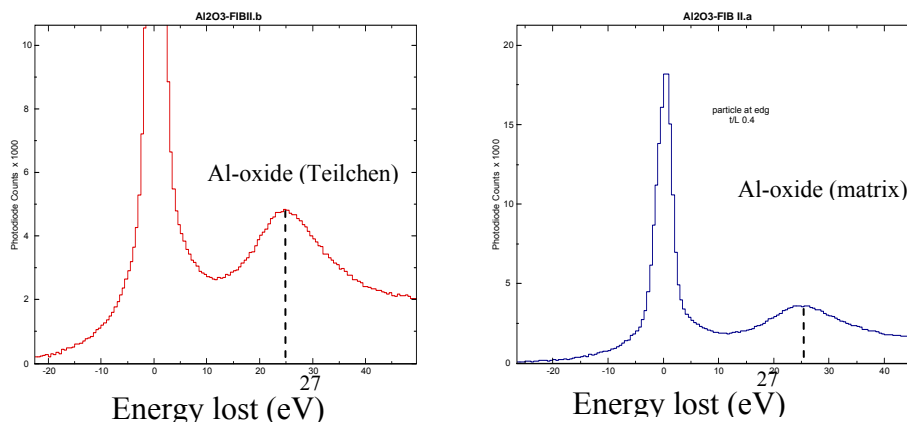


Abbildung 4. 7 EELS-Spektren eines Kristallits (A) und der Matrix(B). Die Kristallite bestanden aus Aluminiumoxid.

Chemische Untersuchung

Elementare Analyse

Die Elementaranalyse der zermörsterten bei RT* entstandenen Schicht wurde mittels ICP OES (Emissionsspektroskopie) durchgeführt.

Al: wt% 44,07 (+- 0,83)

N₂: wt% 1,002 (+- 0,35)

C: wt% 7,286 (+- 0,337)

H₂: wt% 1,602 (+-0,079)

Neben Aluminium wurden Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff detektiert. Da die Zersetzungsreaktion in einem N₂-Plasma durchgeführt wurde, ist es durchaus möglich, dass Stickstoff in den Schichten eingebettet wurde. Abgesehen von dieser Plasma-Kontamination enthielten die Al₂O₃ Schichten organische Verunreinigung.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden mittels einer temperaturabhängigen Analyse bezüglich der Zersetzungstemperatur des Precursors auf dem Substrat vorgenommen. Dazu wurden IR-ERAS-Spektren von Schichten aufgenommen, die ohne Heizung und bei Temperaturen von 200 und 400 °C entstanden sind. Abbildung 4.8 zeigt die erhaltenen Spektren im Wellenbereich von 500-3500 cm^{-1} .

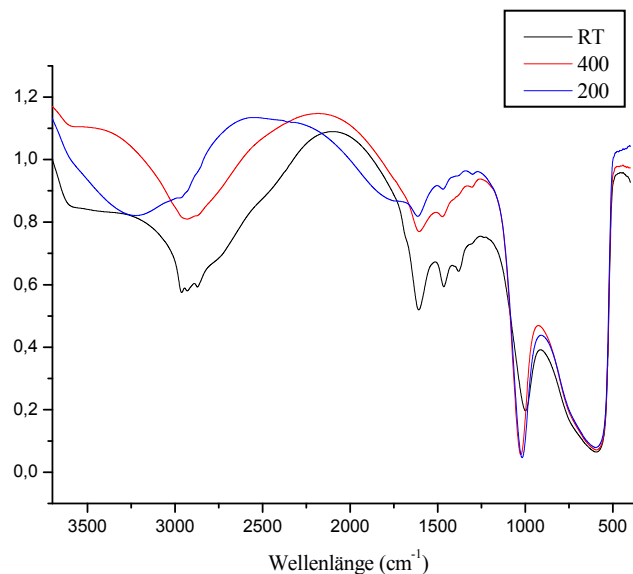


Abbildung 4. 8 IR-ERAS-Spektren: Schichten, die mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^i\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{substrat}} = \text{RT}, 200, 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{precursor}} = \text{RT}$, Abscheidedauer = 10 min, $d_{\text{Schicht}} = 90 \text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 70° , p-Polarisation).

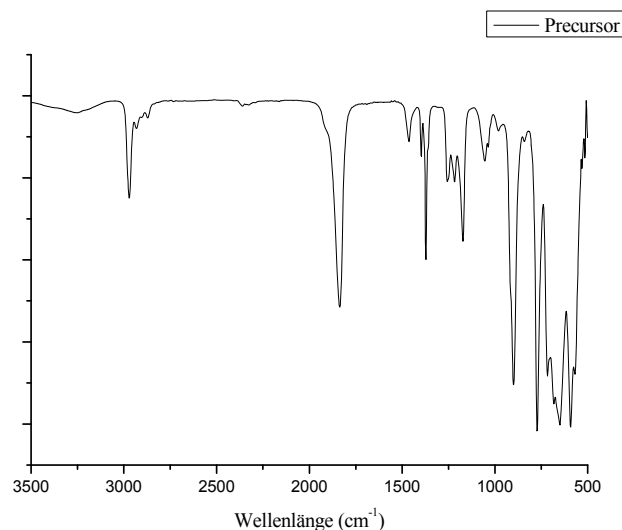


Abbildung 4. 9 IR-ATR-Spektrum des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^i\text{Bu}]_2$

Zwischen 2500 und 3500 cm^{-1} zeigte sich ein breites Absorptionsband, in dem O–H-Valenzschwingungen beobachtet werden können [3, 8, 60-62]. Bei RT* und 400 °C waren diese Signale

bei kürzeren Wellenlänge zu beobachten und wiesen auf gebundene OH-Schwingung hin, während die Signale bei 200 °C bei höheren Wellenlänge erschienen, was auf freie OH-Schwingungen hindeutet[137]. Im Bereich von 2962-2868 cm^{-1} zeigten sich breite und sich überlagernde Bänder, die auf C–H-Schwingungen hinweisen[61, 63], was auch bei den Bändern bei 1302-1463 cm^{-1} bestätigt wurde[60]. Die Intensitäten dieser Bänder nahmen mit zunehmender Temperatur ab. Bei den Banden bei ca. 998-1017 cm^{-1} handelt es sich um Al–O-Schwingung Banden, die durch die Verdrehung des Al–O–Al Winkel im Festkörper hervorgerufen werden [99]. Das allen Proben gemeinsame Band bei 594 cm^{-1} war dem AlO_6 - Oktaeder zuzuordnen[61].

Es ließ sich für alle Schichten eine deutliche organische Verunreinigung erkennen. Die C–H-Bindung des Precursors trat bei ca. 2970 cm^{-1} auf. Ein Rest dieser Bindung ließ sich in der Schicht finden[4]. Die Al–H-Bindung des Precursors (Abb. 4.9) tritt bei 1845 und 775 cm^{-1} auf und war in den Spektren der Schichten in diesem Bereich nicht zu sehen. Die Wiederholung dieser Messungen führte zu denselben Ergebnissen (s. Anhang).

Aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren für die drei Temperaturbedingungen wurden ergänzend XPS-Messung und ^{27}Al -Kernresonanz spektroskopische Untersuchungen nur für die bei RT* entstandene Schicht durchgeführt.

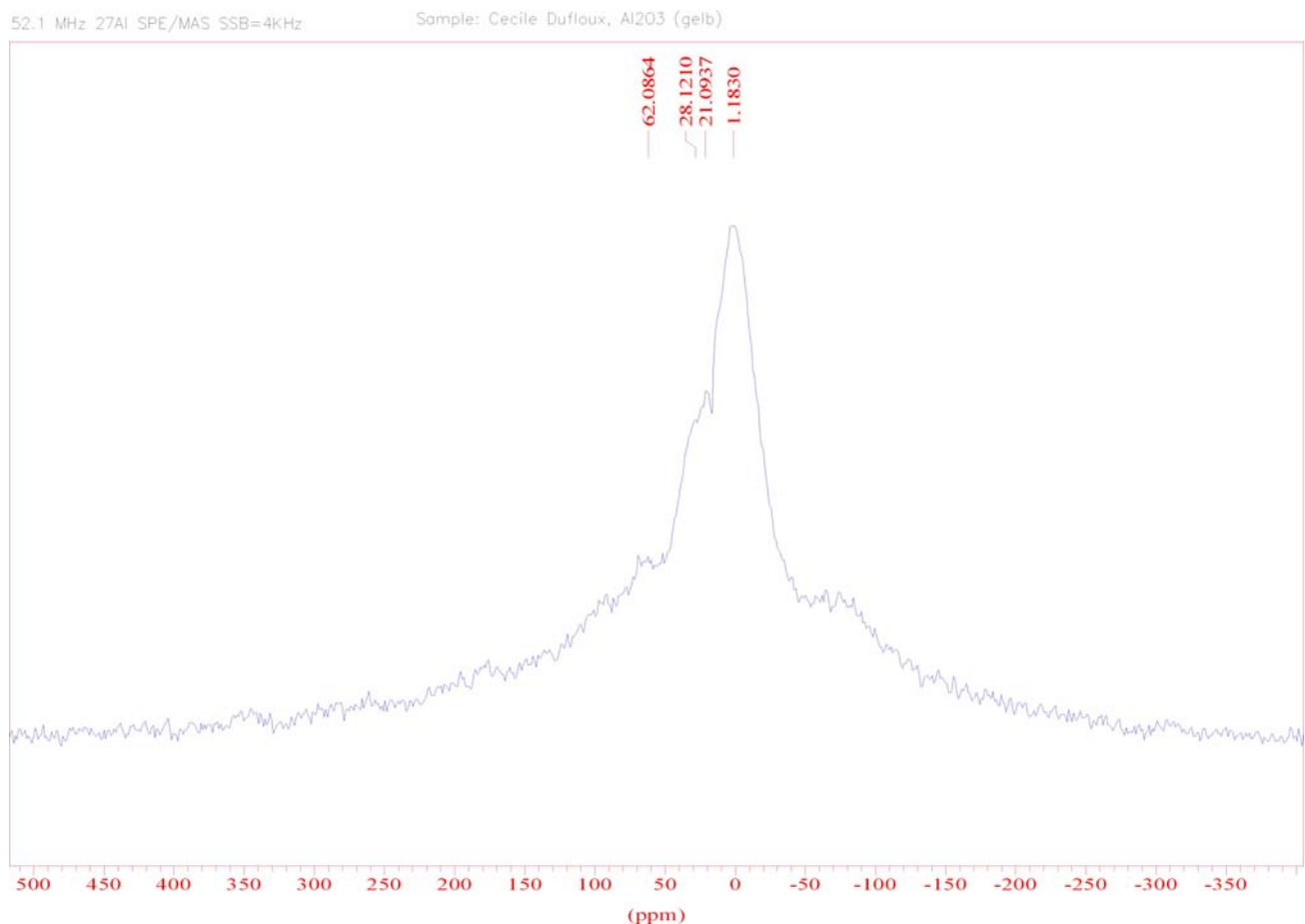
^{27}Al NMR

Abbildung 4. 10 ^{27}Al NMR-Spektrum. Der Hauptpeak und seine Schultern weisen auf sechs-, fünf- und vierfach gebundenes Aluminium.

Das ^{27}Al NMR-Spektrum der bei RT* entstandenen und zermörserten Schicht zeigte einen Peak bei 1.2 ppm mit drei Schultern bei 21.1, 28.1 und 62.1 ppm (Abb. 4.10). Der Hauptpeak bezog sich auf Al der KZ 6, die beiden Schultern bei 21.1 und 28.1 ppm bezogen sich auf Al der KZ 5 und die letzte Schulter bei 62.1 ppm bezog sich auf Al der KZ 4 [64-66]. Aufgrund der Linienbreite und der fehlenden Seitenbänder waren alle als amorph zu bezeichnen. Der Hauptpeak bei 1.2 ppm wies darauf hin, dass die Schicht hauptsächlich Al der KZ 6 enthält. Ebenso zeigte die IR-Untersuchung, dass Al der KZ 6 Oktaeder in der Schicht vorhanden waren.

XPS

Die chemische Zusammensetzung und Bindungsenergie der bei RT* entstandenen Al₂O₃-Schicht wurde anhand XPS bestimmt. Abbildung 4.11 zeigt das XPS-Übersicht Spektrum. Er zeigt Peaks, die auf Sauerstoff, Kohlenstoff und Aluminium bezogen sind. Abbildungen 4.11-13 zeigen die hochaufgelösten Spektren von O_(1s), Al_(2p) und C_(1s). Die Stöchiometrie der Schicht wurde über die Flächen unter den Peaks bestimmt. Die Oberflächenzusammensetzung betrug 24 at % Sauerstoff, 58

at % Kohlenstoff und 18 at % Aluminium. Dies führte zu einer atomaren O/Al-Ratio von 1,3 und betonte einen leichten Al-Überschuss. XPS ist eine oberflächenempfindliche Methode, die auch durch Handhabung verursachte C-Verunreinigungen, die für die Oberflächenzusammensetzung nicht relevant sind, detektiert. Wir können deshalb davon ausgehen, dass die Kohlenstoffmenge an der Oberfläche geringer ist, als die durch das XPS ermittelten Werte.

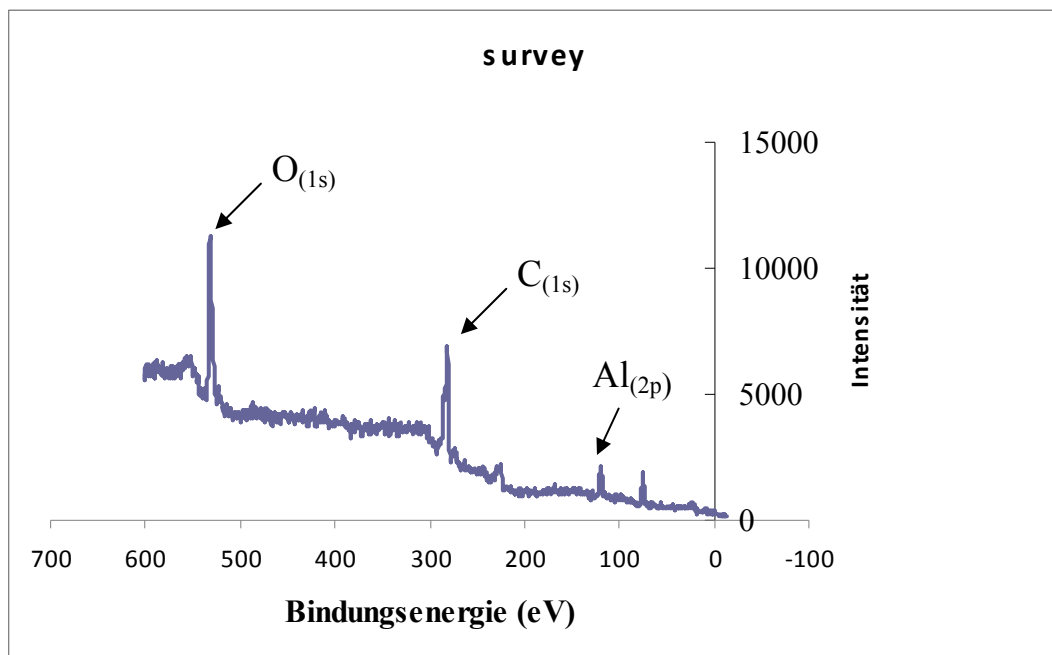


Abbildung 4. 11 Ausschnitt des XPS-Spektrums der bei RT* hergestellten Schicht

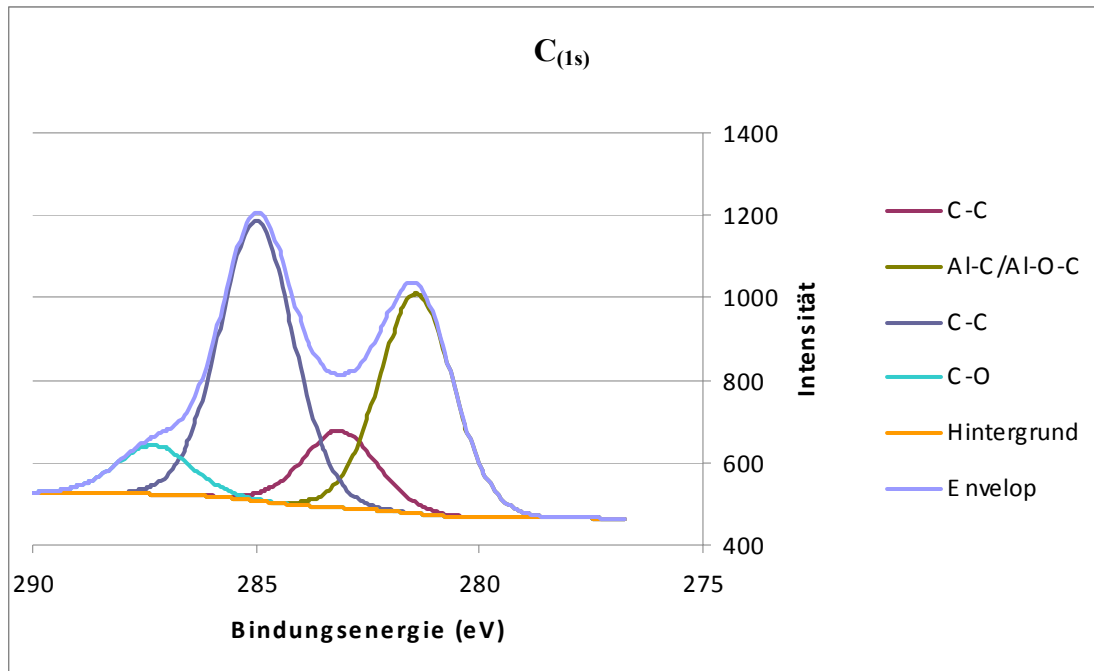


Abbildung 4. 12 Ausschnitt des XPS-Spektrums der bei RT* hergestellten Schicht. Die sich überlagernden Einzelsignale weisen auf verschiedene C-Verbindungen hin.

Das hochaufgelöste Spektrum von $C_{(1s)}$ (Abb. 4.12) zeigt zwei Maxima bei 284.0 und 281.4 eV sowie eine Schulter bei 287.5 eV. Die zwei Maxima und die Schulter wiesen auf zwei Energiezustände des Kohlenstoffs und daher auf zwei unterschiedliche Kohlenstoffbindungen hin.

Eine definierte Al_2O_3 -Probe wurde von zwanzig Laboren mittels XPS untersucht und die Ergebnisse wurden von Markus und Mitarbeiter in [67] zusammengestellt. Diese Untersuchung zeigt, dass Peaks, die auf einen gleichen Energiezustand bezogen sind, je nach Anlage und Messbedingungen verschoben sein können. Deswegen ist bei einem Vergleich zweier XPS-Spektren nicht nur die Peakposition, sondern auch der Abstand zwischen zwei Peaks zu berücksichtigen. Auf dieser Basis wurde der $[C_{(1s)}-Al_{(2p)}]$ -Abstand für die PECVD und für die ref. [67] verglichen. Die Gleichung 2 gibt ein Berechnungsbeispiel. Die Tabelle 4.2 zeigt den Abstand $C(1s)-Al(2p)$ für [67] und die drei Peaks der PECVD-Schicht.

$$\text{PECVD-Schicht: Abst } [C_{(1s)} - Al_{(2p)}] = (284,0 - 74,7) = 209.3 \text{ eV} \quad \text{gl (2)}$$

Tabelle 4. 2 $C_{(1s)}$ - $Al_{(2p)}$ -Abstand der bei RT* hergestellten Schicht, verglichen mit [67]

	$C_{(1s)}$ Position	$Al_{(2p)}$ Position	Abstand $C_{(1s)}$ - $Al_{(2p)}$ (eV)
[67]	285.8	73	212.8
PECVD-Schicht	281.4	74.6	206.8
	284.0	74.6	209.3
	287.3	74.6	212.7
	283.1	74.6	208.5

Nach [67] kann die Schulter bei 287.3 eV der durch das Handling verursachten Verunreinigung zugeordnet werden. Tabelle 4.3 zeigt typische Bindungsenergien für $C_{(1s)}$ und ihre angeordneten Bindungen. Der Peak bei 284.9 eV kann der Bindung C–C zugeordnet werden[68, 69]. Der Peak bei 287.3 eV kann der Bindung C–O zugeordnet werden[68-71]. Der Peak bei 283.1 eV ist dem Metallcarbide oder Oxidcarbide zuzuordnen[70].

Tabelle 4. 3 Bindungsenergie von $C_{(1s)}$ nach[68-71]

Ref	Bindungsenergie (eV)	Bindung
[71]	284	C=C
	287.5	C–O
	293	C=O
[70]	285.2 (+/- 0.1)	C–C
	286.5 (+/- 0.1)	C–O
	283.1 (+/- 0.1)	Metallcarbide, Oxidcarbide
[68]	284	C–C/ C–H
[69]	286.4	C–C/ C–H
	286.2	C–O
	286.8	O–C–O

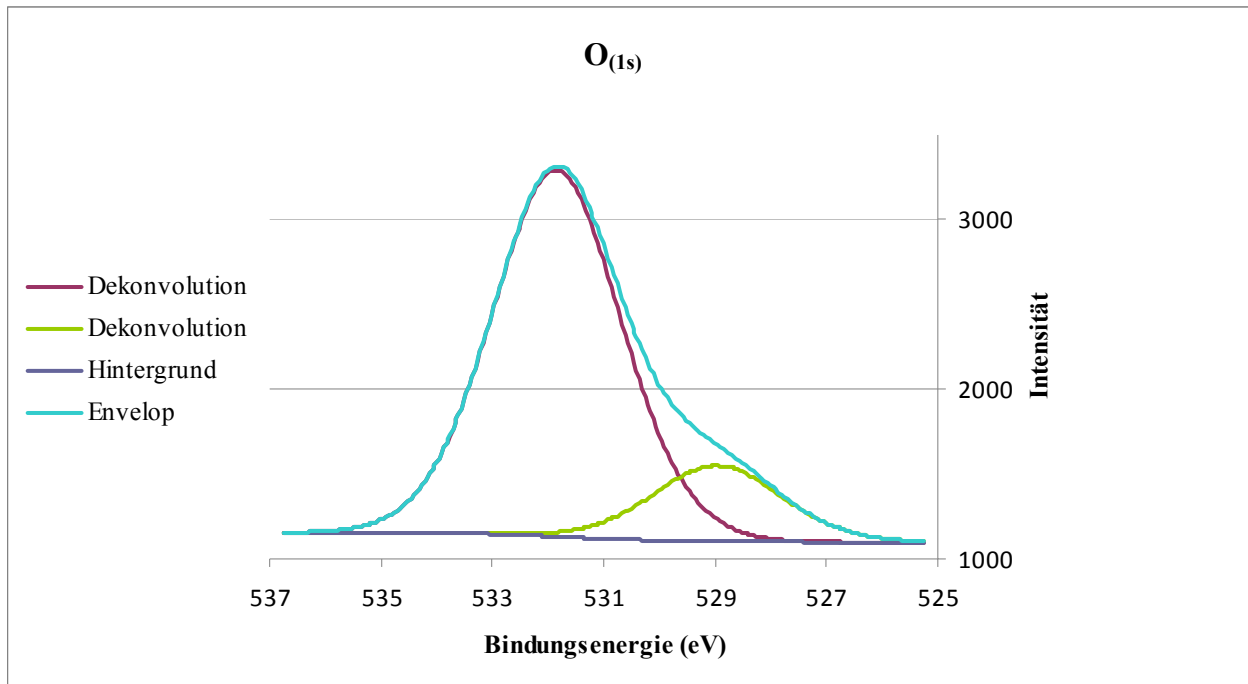


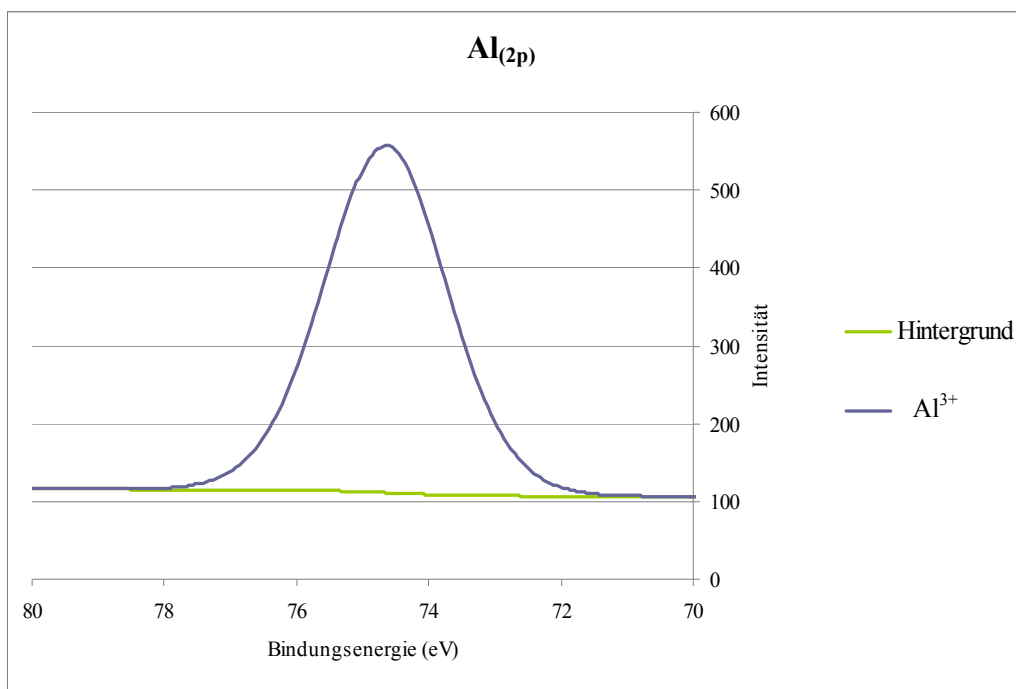
Abbildung 4. 13 Ausschnitt des XPS-Spektrums der bei RT* hergestellten Schicht. Die zwei überlagerten Einzelsignale weisen auf verschiedene O-Verbindungen hin.

Das hochaufgelöste Spektrum von $O_{(1s)}$ zeigte einen asymmetrischen Peak mit einer Schulter bei kleineren Bindungsenergie (Abb. 4.13). Die Dekonvolution zeigte zwei Maxima, bei 531.8 eV für den Hauptpeak und bei 528.7 eV für die Schulter. Die zwei Maxima wiesen auf zwei Energiezustände des Sauerstoffs und daher auf zwei Sauerstoffbindungen hin. Die Hauptpeakposition war in guter Übereinstimmung mit der in der Literatur mittelwertig angegebenen Bindungsenergie für ein Oxid (O–Al–O-Bindung) (Tabelle 4.4). Nach der elementaren Analyse der Oberfläche betrug diese Oxidbindung 83 % der Bindung.

Nach dem hochaufgelösten Spektrum von $C_{(1s)}$ ist eine O–C-Bindung auf der Oberfläche vorhanden. Laut Literatur [164] sollte diese Bindung bei ca. 533 eV erscheinen. Ein Peak bei dieser Bindungsenergie wurde im hochaufgelösten Spektrum von $O_{(1s)}$ nicht beobachtet, sondern ein Hauptpeak bei 531.8 und ein kleinerer bei 528.7 eV. Der Peak bei 528.7 kann für unser System nicht zugeordnet werden. Von Ling und Mitarbeitern [165] wurde gezeigt, dass eine hohe Konzentration von Kohlenstoff den Al–O Peak bei einer kleineren Bindungsenergie verschiebt. In ihrem Versuch zeigten sie, dass die Bindungsenergie des Al–O Peaks von 532.1 zu 530.6 eV verschoben wird, wenn $[Al]/[C]$ von 0 auf 0,37 zunimmt. Angesichts der hohen C-Konzentration in unseren Schichten wäre eine ähnliche Verschiebung für unser System möglich. Der Peak bei 531.8 würde der O–C-Bindung entsprechen, während der Peak bei 528.7 Al–O zuzuordnen wäre.

Tabelle 4. 4 Bindungsenergie von $O_{(1s)}$ nach [67, 72-75]

Ref	Bindungsenergie von O(1s) (eV)
[73]	530.1-531.8
[75]	Oxid: 530.5-531.1 Hydroxid: 531.5-532.0
[67]	532.4-533.4
[74]	Oxid: 532.8 Hydroxid: 534
[72]	Oxid: 531.3 Hydroxid: 531.8

**Abbildung 4. 14** Ausschnitt des XPS-Spektrums der bei RT* hergestellten Schicht. Ein einzelnes Signal ist zu sehen, das oxidischem Aluminium entspricht.

Das $Al_{(2p)}$ -Spektrum zeigte einen bei 74.7 eV zentrierten symmetrischen Peak (Abb. 4.14). Dieser stimmt mit den in der Literatur für die Bindungsenergie von Al^{3+} vorhandenen Werten überein. In Tabelle 4.5 sind einige Werte zusammengestellt. Mittelwertig betrug die Al^{3+} -entsprechende Bindungsenergie 74.9 (+/- 0.85) eV. Die Symmetrie des Peaks und die Abwesenheit von Schultern zeigten, dass die Aluminiumatome in der O-Al-O-Bindung vollständig besetzt waren[76].

Tabelle 4. 5 Bindungsenergie von $Al_{(2p)}$ nach [67, 72-75]

Ref	Bindungsenergie von $Al_{(2p)}$ (eV)	
	Al^{3+} (Oxid/Hydroxid)	Al^0 (Metall)
[73]	74.1-75.2	
[75]	74.11-74.2	
[77]	75.8	73.1
[67]	74.4-75.9	72.7-73.24
[78]	76.2 (von $\gamma-Al_2O_3$)	
[72]	74.5	71.8

Raman-Spektroskopie

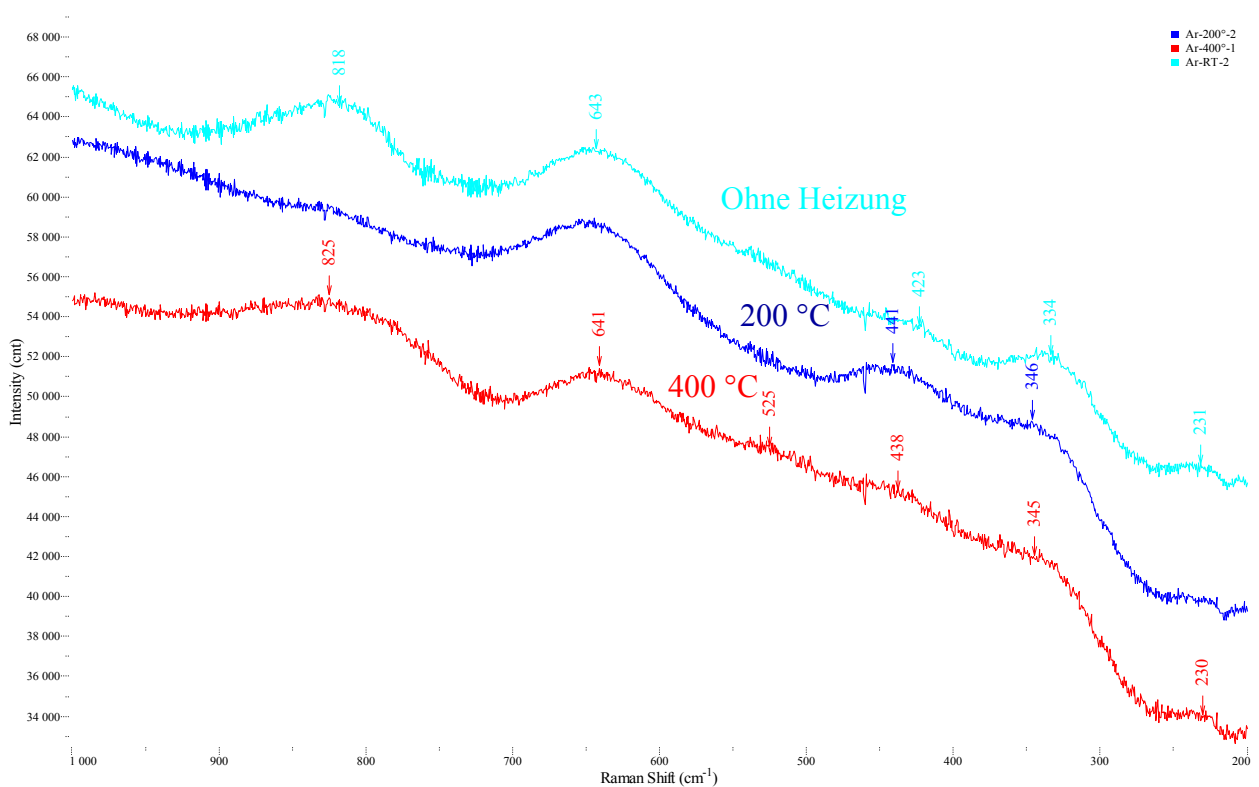


Abbildung 4. 15 Raman-Spektren der bei den drei Temperaturbedingungen entstandenen Schichten. Breite Peaks weisen auf Strukturelle Unordnung hin. Der Vergleich der Spektren zeigt, dass die Erhitzung der Probe die Kristallisation nicht fördert.

In einem Raman-Spektrum geben die Position und die Breite der Bänder Informationen über die Chemie und den Kristallisationsgrad der Probe. Breite Peaks wiesen auf Strukturelle Unordnung hin [79]. Abbildung 4.15 zeigt die Spektren für Schichten auf Stahlsubstraten, die ohne Heizung, bei 200 °C und bei 400 °C abgeschieden wurden. Keine großen Unterschiede sind zwischen den

Spektren bei verschiedenen Temperaturen festzustellen. Keine Schärfung ist bei zunehmenden Temperaturen zu beobachten. Es ließ sich daraus schließen, dass die Heizung in diesem Temperaturbereich die Kristallisation nicht fördert.

Bei alle Spektren waren dieselben Peaks zu sehen. Einige Peaks waren angesichts der Breite des Peaks unbedeutend verschoben. Die Untersuchung einer dünnen Al_2O_3 Schicht durch Laser-Ablation mittels Raman-Spektroskopie durch Misra et al[80] und der Umwandlung von durch Spray hergestelltem Al_2O_3 in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Laserbehandlung durch Krishnan et al[81] wurden mit den Raman-Spektren der PECVD-Schichten verglichen (Tabelle 4.6).

Tabelle 4. 6 Vergleich der Peak-Position der PECVD-Schicht-Raman-Spektren mit[80, 81]

[81]	[80]	ohne Heizung	bei 200 °C	bei 400 °C
Peak position (cm^{-1})				
376-378	332-372	231	230	230
417-418	418-422	334	346	345
574-578	431-441	423	441	438
644-648	446-451	643	643	641
749-755	491-492	818		825
	524-526			
	559-591			
	600-612			
	625-674			
	745-755			

Bemerkenswert ist, dass, obwohl für die beiden Literaturstellen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ untersucht wurde, die Spektren einen Unterschied zeigten. Die Peaks der PECVD-Schicht konnten denen der Literatur zugeordnet werden, außer bei 230-231 und 818-825 cm^{-1} . Die Peaks bei 230-231 cm^{-1} waren für die drei Proben sehr schwach. Der Peak bei 818-825 cm^{-1} war für die Probe bei 200 °C nicht vorhanden.

Optische Eigenschaften

UV-Spektroskopie

Die UV Spektroskopie kann einen Hinweis zur Erklärung der gelben Farbe der Schicht geben. Wenn die Farbe eines Peaks im blauen Spektralbereich (490-450 nm) liegt und die Absorption zum UV wieder abnimmt, dann spricht dies eher für metallische Nanopartikel. Wenn die Absorption zu

kürzeren Wellenlängen hin kontinuierlich zunimmt, dann spricht dies eher für eine nicht vollständig verbrannte Organik [172].

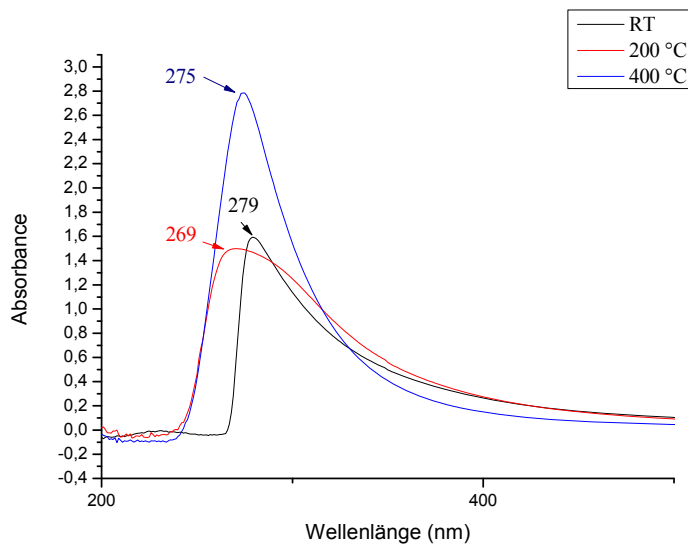


Abbildung 4. 16 VIS-UV-Spektren für die drei Temperaturbedingungen.

Die Spektren für die drei Temperaturbedingungen zeigten deutlich jeweils ein Peak im kürzeren Wellenlängenbereich (Abb. 4.16). Für die bei 200 und 400 °C hergestellte Schichten erschienen die Peaks bei noch kürzeren Wellenlängen als für die bei RT* hergestellte Schicht (269, 275 und 305 nm). Bei 400 °C war der Peak etwas schärfer.

Die UV-Spektren wiesen auf Kohlenstoff-Verunreinigung hin, und bestätigten dadurch die chemische Charakterisierung.

Brechungsindex

Um den Einfluss der Temperatur auf den Brechungsindex zu untersuchen, wurden sie für die bei RT* und 400 °C hergestellte Schichten gemessen (Abb. 4.17). Der Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurde für die beiden Herstellungstemperaturen auf eine Kurve aufgetragen. Die zwei Kurven zeigten dieselbe Tendenz. Der Brechungsindex nahm mit zunehmender Temperatur ab. Die Abnahme war aber bei 400 °C steiler. Der Brechungsindex der bei 400 °C hergestellten Schicht lag etwas höher als für die bei RT* hergestellte Schicht. Bei kürzerer Wellenlänge ist diese Abweichung größer ($n_{RT} = 1,92$ und $n_{400\text{ °C}} = 1,96$ bei 262 nm) als bei größerer Wellenlänge ($n_{RT} = 1,77$ und $n_{400\text{ °C}} = 1,78$ bei 950 nm). Diese Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex wurde auch von Mansour und Mitarbeiter[82] und Thielsch und Mitarbeiter[83] festgestellt, aber verstärkt. Bei 550 nm wurden $n_{RT}=1,63$ und $n_{300\text{ °C}}= 1,67$ gemessen[82]. Bei dieser Wellenlänge schwanken unsere Werte unbedeutend zwischen $n_{RT}= 1,81(35)$ und $n_{400\text{ °C}} = 1,81(04)$.

Diese Abweichung wurde durch eine höhere Densität der mit Heizung hergestellten Schicht erklärt. Es ist festzustellen, dass unsere Brechungsindex-Werte höher sind, als die, die in der Literatur zu finden sind. Sie wurden aber auf etwa 100 nm dicken Schichten gemessen, während die PECVD-Schichten mehrere μm dick waren. Özer und Mitarbeiter[73] haben gezeigt, dass der Brechungsindex mit den Schichtdicken zunimmt. Die geringere Temperaturenhängigkeit des Brechungsindex in dieser Arbeit wies darauf hin, dass die Temperatur keine große Rolle in der Verdichtung der Schicht spielt.

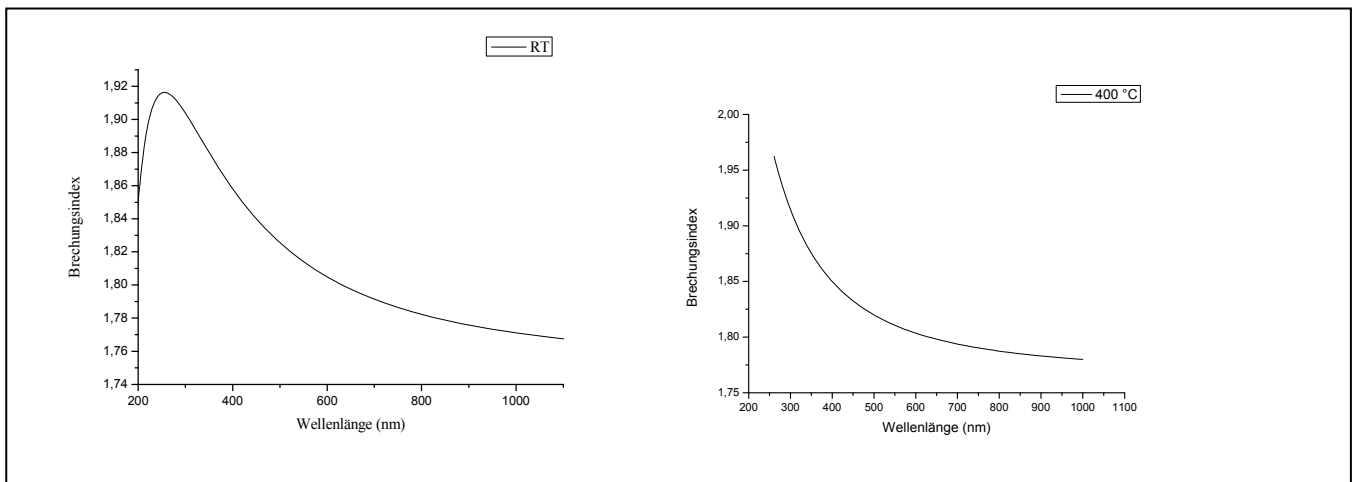


Abbildung 4. 17 Vergleich des Brechungsindex von den bei RT* und bei 400 °C entstandenen Schichten.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Durch Röntgendiffraktometrie wurden Schichten untersucht, die jeweils bei verschiedenen Substrattemperaturen erhalten wurden. Abbildung 4.18 zeigt die entsprechenden Diffraktogramme. Die Peak bei 44, 51 und 75° waren auf das Stahlsubstrat zurückzuführen. Abgesehen von diesen Peaks zeigen die Diffraktogramme keinerlei Hinweise auf eine kristalline Phase. Die Substrattemperatur in diesem Temperatur-Bereich hatte keinen Einfluss auf den Kristallisationsgrad der Schichten, die amorph bleiben.

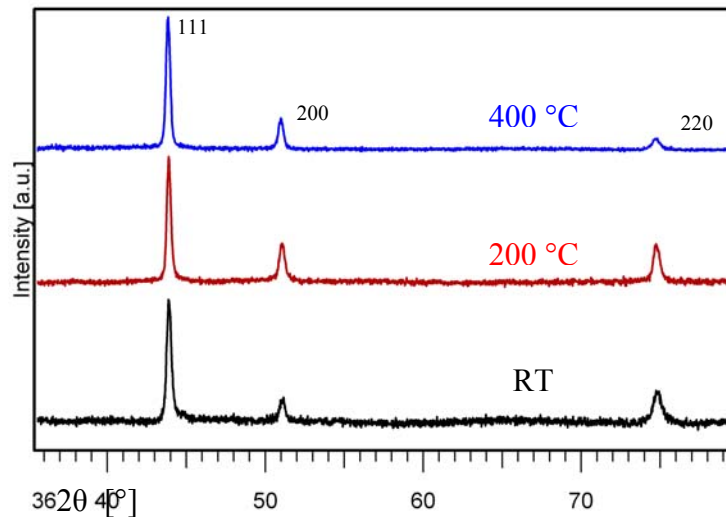


Abbildung 4. 18 XRD-Diffraktogramm der Schichten, die ohne zusätzliche Erhitzung (RT*), bei 200 und bei 400 °C hergestellt wurden. Sie zeigen keinen Hinweis auf eine kristalline Phase.

Mechanische Eigenschaften

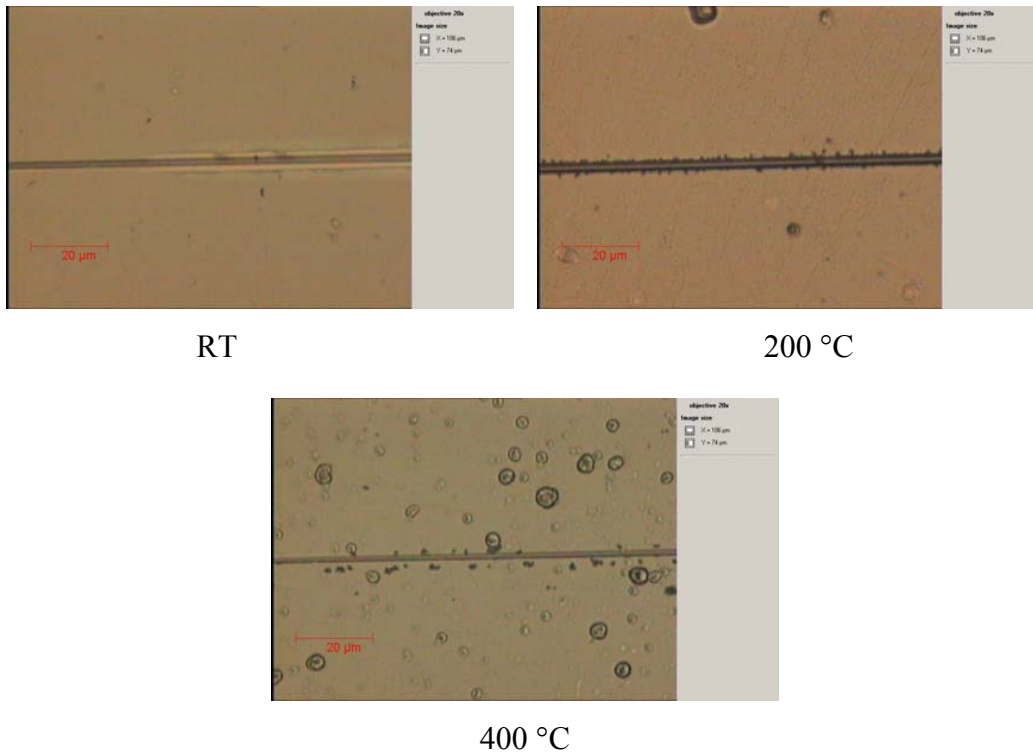
Nanoscratch

Die Haftung der Schichten wurde anhand Nanoscratch, mit einer maximalen Ladung von 130 mN quantifiziert. Bei dieser Methode scannt eine Spitze (cantilever) die Oberfläche auf zwei Millimeter mit zunehmender Kraft. Es entsteht eine immer tiefere Linie. Ziel dieser Messmethode war die Bestimmung des Drucks, ab dem die Schicht zerbrach. Schichten auf Glas für die drei Temperaturbedingungen sowie auf PEEK bei RT* wurden untersucht. Da die Schichten bis 130 mN ohne zu zerbrechen hielten, wurde der Vergleich zwischen den Schichten mit dem ersten Abriebdruck ausgeführt.

Die ersten Abriebe waren zu erkennen, wenn die Linie nicht mehr perfekt war (Abb. 4.19). Diese Schichtdefekte waren bei 200 und 400 °C ähnlich und entsprachen denen für harte Schichten. Bei RT* hergestellte Schichten sahen sie etwas anders aus und deuteten eine weichere Schicht an. Jede Schichten wurde vier Mal gemessen. Die Standardabweichung war relativ gering (Tabelle 4.7).

Tabelle 4. 7 Druck ab welcher die erste Oberfläche-Zerstörung erscheinen

	Druck (mN)
RT	61,10 (+/- 0,795)
200 °C	69,03 (+/- 1,230)
400 °C	50,02 (+/- 0,335)



RT

200 °C

400 °C

Abbildung 4. 19 Bilder nach dem Nanoscratch Test

Nanoindentierung

Die Härte und der Young-Modul wurden anhand Nanoindentierung bestimmt. Es wird allgemein angenommen, dass der Einfluss des Substrates auf eine Eindringtiefe bis 10 % der Schichtdicke vernachlässigbar ist[84]. Bei einer Schichtdicken oberhalb von 10 µm und einer Eindringtiefe unterhalb eines Nanometers war ein Einfluss des Substrates im Rahmen dieser Arbeit nicht zu erwarten. Um es zu überprüfen, wurden trotzdem zuerst Schichten auf Glas und auf PEEK gemessen und verglichen (Abb. 4.20).

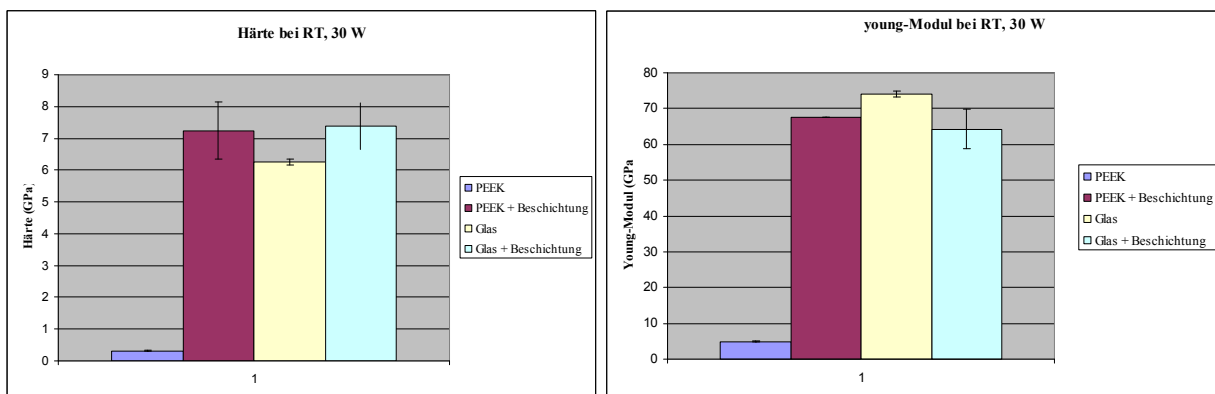


Abbildung 4. 20 Härte und Young-Modul der ohne Heizung entstandenen Schichten, auf Glas und PEEK.

Die Schichten auf Glas und PEEK zeigten ähnliche Härte, nämlich 7,39 (+/-0,73) und 7,24 (+/- 0,9) GPa. Die Young-Modul-Messungen zeigten dieselben Ähnlichkeiten, 64,30 (+/- 5,5) GPa für die

Schicht auf Glas und 67,53 (+/- 0,08) GPa für die Schicht auf PEEK. Die Abwesenheit eines Einflusses des Substrates auf die Härte und den Young-Modul der Schichten wurde nahe gelegt.

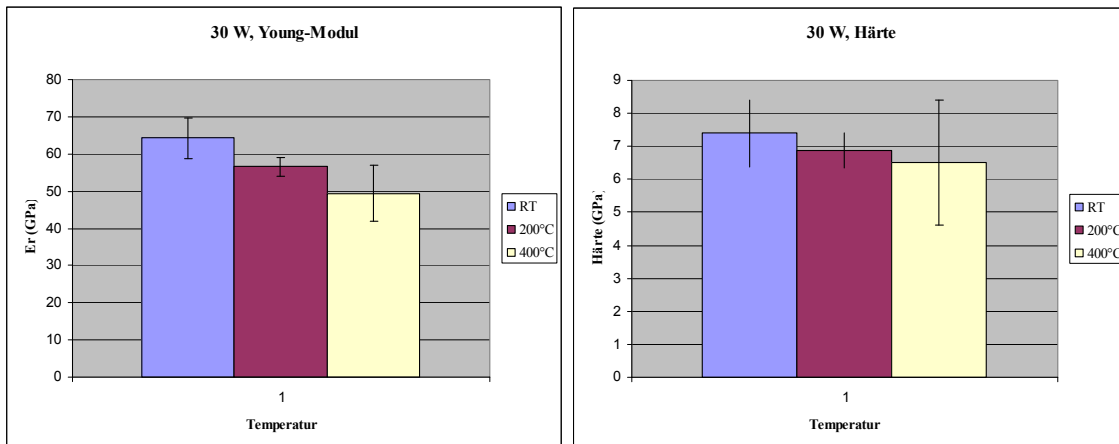


Abbildung 4. 21 Härte und Young-Modul der ohne Heizung und bei 200 und 400 °C entstandenen Schicht auf Glas.

Bei RF = 30W wurden Versuche bei RT*, 200 und 400 °C durchgeführt (Abb. 4.21). Wegen der hohen Standardabweichung war es nicht möglich, für die Härte und den Young-Modul Tendenzen zu ermitteln. Im Mittelwert betrug die Härte 7 (+/- 4) GPa und der Young-Modul 57 (+/-7) GPa. Die fehlende Tendenz ist in guter Übereinstimmung mit der oberflächlichen Dichte, die für die drei Temperatur-Bedingungen durch Reflektometrie gemessen wurden. Sie war für die bei RT*, 200 und 400 °C entstandene Schichte ähnlich (2.06 +/- 0.05, 2.57 +/- 0.05, 2.60 +/- 0.05 bzw.).

Elektrische Eigenschaften

Die dielektrische Konstante (ϵ) wurde für zwei Versuchsreihen gemessen (Abb. 4.22). Jede Probe wurde an fünf Stellen gemessen. Bei einer festen Plasmaleistung von 30 W schwankten die Werte zwischen 6.6 (+/-0.06) und 8.7 (+/- 0.02). Da der ϵ -Wert für die bei 400 °C hergestellte Schicht am höchsten war, wurde diese Temperatur als Festparameter gewählt, um den Einfluss der Plasmaleistung zu untersuchen. Der ϵ -Wert nahm mit zunehmender Plasmaleistung zu. Die höchsten ϵ -Werte, 9.0 (+/- 0.22), wurden für 400 °C / 45 W erhalten.

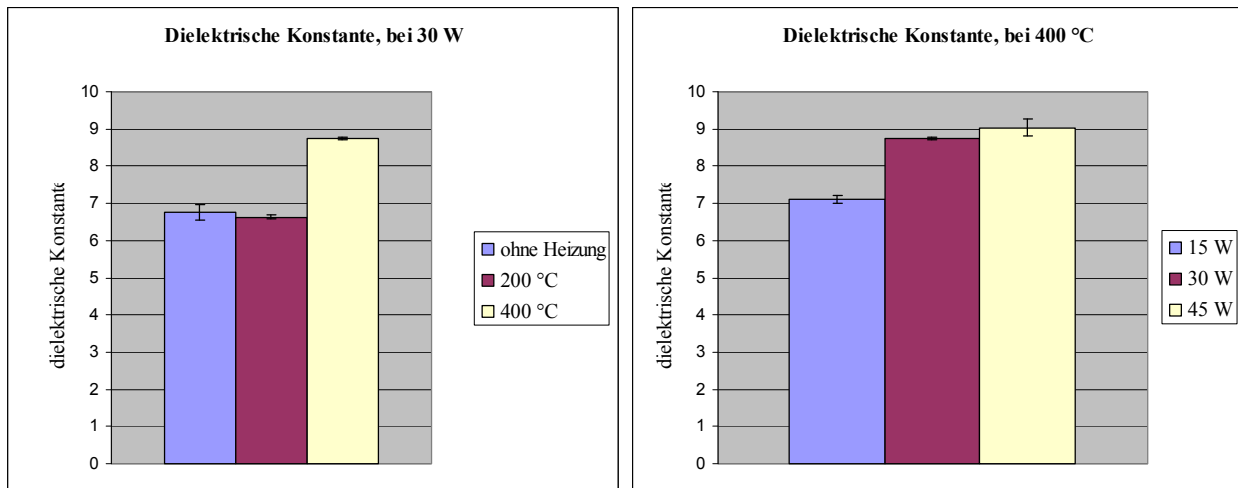


Abbildung 4. 22 Dielektrische Konstante je nach Temperaturbedingung bei fester Plasmaleistung und je nach Plasmaleistung bei fester Temperatur.

4.2.3. Diskussion

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zeigen erstmals, dass die Zersetzung des *Tert*-butoxyalans mittels Plasma-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidung möglich ist. Versuche wurden ohne und mit zusätzlicher Heizung bei 200 und 400 °C unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Die so abgeschiedenen Schichten waren amorph (XRD), transparent und zeigten eine gelb-orange Farbe. Mikroskopische Untersuchungen der Oberflächen mittels REM und AFM wiesen auf eine uniforme und homogene Oberfläche hin. Die Schichten bestanden aus Nanoteilchen, die sich in Agglomeraten arrangieren. Die Probe bei 400 °C war etwas glatter, aber es war kein bedeutender Strukturunterschied in Abhängigkeit von der Temperatur merkbar. Nah am Substrat, in der Grenzschicht zwischen Substrat und Beschichtung wurden Al₂O₃-nanokristalline Einschlüsse (Dicke bis 20 nm) für alle Herstellungstemperaturen mittels TEM detektiert. Es konnten keine Andeutungen auf core Shell-Strukturen oder auf Al-Metall ermittelt werden (TEM, XPS, dielektrische Konstante). Die relativ gute dielektrische Konstante ($\epsilon = 9$ im besten Fall) wies auf eine geschlossene Schicht hin. Die teilweise Nanokristallisation der ersten Schichten der Beschichtung kann folgendermaßen erklärt werden: Wenn der Precursorhahn geöffnet wird, fängt der Precursor an zu sublimieren. Am Anfang des Prozesses erreichen nur wenige Precursor-Moleküle das Plasma. Die schichtbildenden Atome erreichen die Substratoberfläche mit genug im Plasma gewonnener Energie um diffundieren zu können und haben noch genug Zeit, um sich als Kristalle zu organisieren. Im Laufe des Prozesses erreichen immer mehr und mehr Precursor-Moleküle das Plasma. Die schichtbildenden Atome haben nicht mehr die Zeit, sich zu organisieren, um Kristalle zu bilden.

Mittels XPS und IR-ERAS wurden Informationen über die Oberflächenchemie erhalten, die durch Solid State ^{27}Al NMR und elementare Analyse der zermörserten Schicht ergänzt wurden. Der Vergleich der IR-ERAS-Spektren für die drei Temperaturbedingungen zeigte erstmals, dass die Temperatur einen unbedeutenden Einfluss auf die Oberflächenchemie hat. Laut dieser Untersuchung enthalten alle Schichten eine Kohlenstoff-Verunreinigung. Nach der XPS-Untersuchung waren alle Aluminiumatome oxidisch oder oxycarbidisch. Al-C-, C-C- und C-O-Bindungen sind höchstwahrscheinlich auf der Oberfläche vorhanden. Es waren zwei Informationen aus dem Solid State ^{27}Al NMR-Spektrum abzuleiten. Erstens ist Aluminium mehrheitlich sechsfach koordiniert, wie auch mit IR-ERAS Untersuchungen bestätigt. Zudem wurden auch vier- und fünffach koordiniertem Aluminium im aufgenommenen Al-NMR Spektrum beobachtet. Zweitens ist das zermörserte Pulver eher amorph, was das XRD-Diffraktogramm bestätigt. Der atomare O/Al-Ratio der Schichtoberfläche (XPS) beträgt 1.3, was einen Überschuss an Aluminium betonte. Es wurde aber kein Aluminium-Metall nachgewiesen. Wahrscheinlich waren O-Atome in der Al-O-C Bindung beteiligt. An der Oberfläche war die Kohlenstoff-Verunreinigung von 58 atomaren % (XPS), wohingegen sie nur 9.6 atomare % für die ganze Probe beträgt (Elementaranalyse).

Zusammenfassend führt die Zersetzung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung zu amorphen Aluminiumoxid-Schichten, deren Oberfläche mehr organische Verunreinigungen, die auch die gelbliche Farbe erklären, als der Rest der Schicht enthält. Im Gegensatz zu der thermischen Zersetzung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ wurde kein Strukturunterschied in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt. Außerdem war die Oberflächenchemie bei den drei Temperaturbedingungen ähnlich. Diese Unterschiede werden in Kapitel V diskutiert.

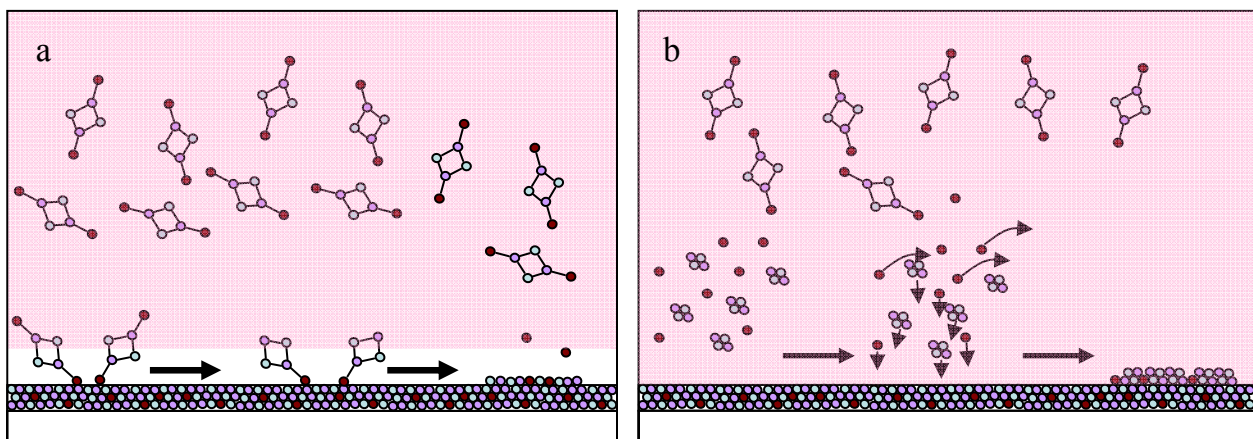
Bezüglich der organischen Verunreinigung sind zwei Fragen zu beantworten. Als erstes, woher die organische Kontamination kommt, und zweitens, warum die Kontamination auf der Oberfläche höher als in der Schicht ist.

1. Woher kommt die organische Kontamination?

Da der Prozess unter Vakuum durchgeführt wurde, kann diese Kontamination nur durch eine nicht vollständige Zersetzung des Precursors oder durch die Einbindung von Nebenprodukten verursacht werden. Die Zersetzung des Precursors kann entweder auf der Oberfläche oder im Plasma stattfinden, oder im Plasma anfangen bzw. aktiviert werden und auf der Oberfläche beendet werden. Die gute Adhäsion der Schicht spricht dafür, dass die Reaktion zumindest teilweise auf der Oberfläche stattfindet. Der dritte Fall ist wahrscheinlicher als die anderen beiden aber da er eine Mischung der anderen beiden ist, werden wir nur die zwei ersten Fälle diskutieren.

Nehmen wir den ersten Fall. Die Reaktion findet nur auf der Oberfläche statt. Je nachdem wie die Moleküle auf der Oberfläche ankommen, können sich organische Liganden zwischen Substrat und Plasma befinden, mit dem Rest des Moleküls als Abdeckung (Abb. 4.23 a). Im Fall der PECVD unterstützt das Plasma die chemische Reaktion. Möglich ist, dass ein Teil des Precursormoleküls das Plasma einfach nicht „sieht“, und dadurch nicht reagieren kann.

Nehmen wir den zweiten Fall. Der Precursor ist vollständig im Plasma zersetzt. Die Zersetzung des Precursors ist von organischen Nebenprodukten begleitet, die durch das dynamische Vakuum entfernt werden sollen. Möglich ist es aber, dass ein Teil davon lange genug in der Umgebung der Schicht bleibt, um von der Schicht adsorbiert zu werden (Abb. 4.23 b). Es wurde schon gezeigt, dass die Zersetzung dieses Precursors durch thermische CVD unter Druck $> 0,3$ Bar zu Kohlenstoff-Kontamination führt[6]. D. h., wenn die Entfernung der Nebenprodukte nicht schnell genug erfolgt, enthält die Schicht eine Kohlenstoff-Kontamination. Eine dritte Erklärung für die Anwesenheit von organischer Kontamination wäre, dass das Plasma nicht genug Energie erzeugt, um den Precursor vollständig zu zersetzen. Es ist aber anzumerken, dass bei 200 und 400 °C hergestellte Schichten auch Kontamination zeigen, obwohl durch reine thermische CVD bei 400 °C entstandene Schichten keinerlei Kohlenstoff-Kontamination zeigen[2, 7, 11]. Außerdem zeigten die IR-Spektren der Schichten keine Absorptionen, die dem Precursor zugeordnet werden können.



○ O ○ A ● Organische Teil

Abbildung 4. 23 Schematische Darstellung der zwei Mechanismen, die zu organischer Kontamination führen können.

2. Erklärungsversuch für die erhöhte Kontamination an der Oberfläche der Schichten

Die zweite Frage war, wieso die Kontamination auf der Oberfläche höher als in der Schicht ist. XPS ist eine sehr sensible Methode und zeigt oft C-Verunreinigungen, die für die Zusammensetzung der Oberfläche nicht relevant sind. Wir können deshalb davon ausgehen, dass die Kohlenstoffmenge an

der Oberfläche geringer ist, als die durch das XPS ermittelten Werte. Die höhere Menge an Kohlenstoff auf der Oberfläche kann allerdings nicht nur durch die Handhabung erklärt werden. Die Oberfläche der Schicht besitzt eine höhere organische Kontamination als die Schicht an sich. In der Literatur, die sich mit diesem Precursor befasst, wurde es nicht erwähnt. Folglich muss es am Prozess liegen. Durch das hohe Energieniveau des Plasmas können chemische oder organische Stoffe auf einer Oberfläche entfernt werden. Dies wird z. B. als Reinigungsmethode verwendet und als Plasmaätzung bezeichnet. Es ist bekannt, dass die Ionenstöße während des Schichtwachstums die Desorption kohlenhaltiger Spezies fördert. In unserem Fall hat das Plasma zwei Funktionen. Es aktiviert die chemische Reaktion und wirkt auf die Oberfläche ein. Einerseits ist es an der Verdichtung der Schicht beteiligt, andererseits hat es einen Plasmaätzungseffekt. Diese beiden Einwirkungen sind während des Prozesses kontinuierlich, d. h., neben der chemischen Reaktion wird die Schicht durch das Plasma ständig geätzt. Dadurch wäre es möglich, dass adsorbierte Liganden folgendermaßen von der Schicht entfernt werden. Am Ende des Prozesses wird die Precursorzufuhr gestoppt und das Plasma 60 Sekunden gehalten. Dadurch können Precursorreste das Substrat erreichen und reagieren. Die Menge an Precursor ist aber gering und das Plasma besteht hauptsächlich aus Argon, was einem Plasma mit geringerer Energie als der während des Prozesses entspricht. Die Ätzungsenergie reicht nicht mehr aus, um die Liganden von der Oberfläche zu entfernen.

4.3. Dichloroalane im PECVD-Prozess

Neben dem *tert*-Butoxyalan wurde das nmp-basierte Dichloroalan als Precursor für die PECVD eingesetzt, ohne zur Schichtbildung zu führen (mit REM und EDX überprüft). Um die Gründe dafür zu verstehen, wurden diese zwei Precursoren und deren Zersetzung mittels thermischer CVD verglichen.

- Durch seine Struktur ist $[\text{HAlCl}_2 \cdot 2\text{nmp}]$ empfindlicher und reaktiver als das *tert*-Butoxyalan und neigt deswegen mehr dazu, mit Verunreinigungen zu reagieren, was die Menge an verfügbarem Precursor für die gewünschte Reaktion einschränkt.
- Wie in thermischer CVD beobachtet, sublimiert das *tert*-Butoxyalan viel leichter als das Dichloroalan. Mehr Precursor-Moleküle erreichen dadurch das Substrat bzw. Plasma, wo sie reagieren können, um eine Schicht zu bilden. Im Falle des Dichloroalans erreichen möglicherweise nicht genug Moleküle das Substrat bzw. Plasma, um eine Schicht zu bilden.
- Während das *tert*-Butoxyalan bei Raumtemperatur sublimiert, muss das Dichloroalan erwärmt werden. Dafür müssen Precursorkolben und alle Leitungen zwischen dem Kolben und dem Substrat auf dieselbe Temperatur erwärmt werden, um eine Kondensation des Precursors auf

einer kalten Stelle zu vermeiden. Auch wenn es möglich ist, die Außenteile (Kolben und Stahlrohr zwischen dem Kolben und der Reaktionskammer) zu erwärmen, ist die Temperatur des inneren Glasrohrs unsteuerbar und Precursorkondensation so unvermeidbar.

5. Diskussion: PECVD im Vergleich zu thermischen CVD

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Precursoren, $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ und $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$, bezüglich ihrer Einsetzbarkeit in einem Plasma-unterstützten-chemischen-Gasphasenabscheidungsprozess (PECVD) getestet. Obwohl die Anwendung beider Precursoren mittels thermischer chemischer Gasphasen erfolgreich war, führte bei der PECVD nur die Zersetzung des $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ zur Schichtbildung.

Die mittels PECVD erhaltenen Schichten mit und ohne zusätzliche Heizung zeigten gute Haftung auf den erprobten Substratmaterialien. Die Schichten waren transparent mit einer gelb-orangen Farbe. Mikroskopische Untersuchungen der Oberflächen mittels REM und AFM wiesen auf eine uniforme und homogene Oberfläche hin. Die Schichten bestanden aus Nanoteilchen, die sich in Agglomeraten arrangierten. Es wurde kein Strukturunterschied in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt. Die Oberflächenchemie war bei den drei Temperaturbedingungen ähnlich. Die Schichten bestanden aus amorphem Al_2O_3 mit organischer Verunreinigung, die an der Oberfläche der Schicht höher war und mit der Temperatur leicht abnahm. Partielle Nanokristallisation wurde in der Grenzschicht zwischen Substrat und Beschichtung mittels TEM bestätigt. Die Produkte der Zersetzung des $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ mittels thermischer CVD ist dagegen sehr temperaturabhängig [2, 7, 11]. Es lassen sich zwei Diskussionen führen:

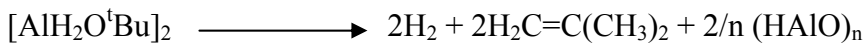
- Warum führt die Zersetzung des $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ mittels PECVD und thermischer CVD zu verschiedenen Ergebnissen? Oder allgemeiner, was sind die Unterschiede zwischen diesen zwei Verfahren?
- Warum ist die Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ mittels PECVD nicht erfolgreich? Oder allgemeiner, welche Voraussetzungen sind für eine Verbindung erforderlich, um als Precursor für PECVD einsetzbar zu sein? Was sind die Voraussetzungen für ein erfolgreiches PECVD-Verfahren?

Abschließend wird die in dieser Arbeit verwendete Plasma-CVD-Anlage kritisch betrachtet und Voraussetzungen und Verbesserungen für weitere Arbeiten mit PECVD vorgeschlagen.

Was sind die Unterschiede zwischen dem PECVD und dem thermischen CVD-Verfahren?

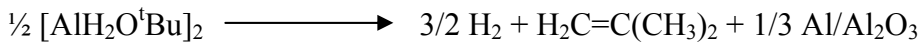
Mittels thermischer CVD waren Schichten erst ab 250 °C zu bekommen. Die Zersetzung des Precursors bei dieser Temperatur führt zu glasartigen, amorphen Schichten, die aus äquimolaren Anteilen von Wasserstoff, Aluminium und Sauerstoff bestehen. Der Wasserstoff ist an Aluminium gebunden. Bei 400 °C werden core-shell (Al und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) runde Teilchen hergestellt.

Thermische CVD bei 250 °C[8, 11]



Al:O:H = 1:1:1

Thermische CVD bei 400 °C[7]



Die durch das Plasma übertragene Energie reicht, um die Zersetzung des Precursors zu initiieren, und Schichten ohne zusätzliche Heizung herzustellen. Durch PECVD wurden aber eine andere Schichtchemie und eine andere Schichtstruktur erhalten. Dies zeigt, dass die Precursorfragmentierung und Oberflächenreaktion (Diffusion, Keimbildung und Wachstum) unterschiedlich waren und von der Energieart abhängt. Im Plasma sind viele „Baueinheiten“ vorhanden. Neben die im Rohgas anwesenden Moleküle kommen die durch Elektronenstöße und/oder chemische Reaktion erzeugten Atome, Ionen und Radikale in Frage. Außerdem sind die negativen Ionen auf die Plasma“sheath“ konzentriert, was eventuell zu einer hohen Konzentration führen und dadurch Polymerisation und Clustering verursachen kann. In thermischer CVD sind die chemischen Spezies, ohne Ionen und Cluster begrenzter, was zu weniger Möglichkeiten für die Reaktionsweg führt.

Obwohl die Zersetzung des Precursors mittels thermischer CVD bei 400 °C zu kristallinen Strukturen führte, waren die mittels PECVD hergestellten Schichten bei allen Temperaturbedingungen grundsätzlich amorph und stellten eine feine körnige Struktur dar, die für den PECVD-Prozess üblich ist. Das Ionenbombardement während des Prozesses führte zu Strukturfehlern und Lücken, die als Keimbildungsstellen wirken. Die gesteigerte Anzahl dieser Stellen führt zu vielen kleinen Nuklei und anschließend feinen körnigen Strukturen[85]. Geringere Prozesstemperaturen, die eine Charakteristik für den PECVD-Prozess sind, sind ungünstig für die Oberflächenmobilität von adsorbierten Spezies, die sich als Kristalle nicht organisieren können. Außerdem fördert das kontinuierliche Ionenbombardement Dichtefehler und strukturelle Unordnung und verhindert die Entstehung einer kristallinen Phase[86]. Mathur und Mitarbeiter[86] haben aus einer geringeren Kohlenstoff-Verunreinigung in den PECVD-Schichten abgeleitet, dass das Precursor mittels PECVD besser als in einem thermischen-CVD-Prozess zersetzt wird. Es wurde aber von Musschoot und Mitarbeitern festgestellt, dass in Abhängigkeit von der Plasmazusammensetzung eine höhere Kohlenstoff-Verunreinigung auftreten könnte[87]. Die Zersetzung eines Precursors, vollständig oder nicht, hängt deswegen nicht nur vom Prozess, Plasma oder thermischer CVD, sondern viel mehr von seiner Optimierung ab.

Vorraussetzung für ein erfolgreiches PECVD-Verfahren

- Precursor

Aus dem Beispiel des Dichloroalans und aus der Literatur lassen sich einige Bedingungen folgern, die der im PECVD einzusetzende Precursor erfüllen muss:

- Genügend Dampfdruck bzw. Sublimationsdruck bei Raumtemperatur. Falls eine Erhitzung des Precursors erforderlich ist, besteht die Gefahr, dass der Precursor auf den Wänden kondensiert, was zu schlechter Reproduzierbarkeit und Precursorverlust führt[24]. Es wird allgemein angenommen, dass ein Dampfdruck von mindestens 60 mbar notwendig ist.
- Ein zu reaktiver Precursor führt zu einer inhomogenen Beschichtung.
- Der Precursor soll während des Prozesses nicht beschädigt oder geändert werden (z. B. durch spontane Polymerisation oder Sinterung[25]).
- Die Handhabung und Lagerung dürfen auch nicht zu problematisch sein.

- Plasmazusammensetzung

Das Plasma bringt nicht nur die Energie für die Reaktion, sondern kann als Reaktant beteiligt sein. In dieser Arbeit wurden nur Precursoren eingesetzt, die schon alle schichtbildenden Atome enthalten. Das Plasma wurde nur als Energiequelle verwendet. Es wurde ein Plasma ausgewählt, das für den Precursor inert ist, und zwar Argon. Um den Einfluss der Plasmazusammensetzung zu überprüfen, wurden Versuche mit 2% O₂ durchgeführt. Diese geringe Menge an O₂ hat gereicht, um zu einer nicht haftenden, schlechten Schicht zu führen, die aus auf der Substratoberfläche liegenden weißen Spänen bestand. Dies zeigt den Einfluss einer kleinen Menge von Verunreinigung auf die Schichtqualität.

In unserem Fall enthalten die PECVD-Schichten organische Verunreinigungen, obwohl die thermische CVD-Schichten verunreinigungsfrei sind. Die IR-Spektren der PECVD-Schicht zeigen aber keine gemeinsamen Absorptionen mit dem Precursor-IR-Spektrum. Dies zeigt, dass die Schichten kein Precursorfragment enthalten, was auf eine vollständige Zersetzung des Precursors hinweist. Wir denken, dass in unserem Fall die Zersetzung des Precursors vollständig ist und die Kohlenstoff-Verunreinigung durch eingeschlossene Nebenproduktbruchteile verursacht wird.

- Stabilität des Plasmas

Das Plasma muss stabil sein, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Am wichtigsten dafür ist die Plasmaleistung. Zu hohe oder zu geringe Plasmaleistung führt zu instabilem Plasma. Das Fenster, in welchem es stabil ist, hängt auch von der Plasmazusammensetzung und der Menge des Gases ab.

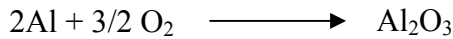
Kritische Betrachtung der in dieser Arbeit verwendete PECVD-Anlage

Die Zersetzung von $[\text{AlH}_2\text{O}^t\text{Bu}]_2$ führte je nach Prozess zu verschiedenen Ergebnissen. Durch thermische CVD sind die erhaltenen Strukturen sehr stark temperaturabhängig. Bei der Plasma-CVD spielt die Temperatur eine geringere Rolle. Dies kann zum einen auf den Prozess zurückgeführt werden oder zum anderen auch auf die Anlage. Um es zu unterscheiden, wurde die PECVD-Anlage als thermische CVD-Anlage verwendet. Die Reaktionskammer, Heißplatte und Precursorzufuhr der PECVD-Anlage wurden benutzt, ohne das Plasma dabei anzuzünden. Mittels thermischer CVD sind erst ab 250 °C Schichten zu erhalten. Die Grenze der in der PECVD-Anlage eingebauten Heizung lag bei 400 °C. Versuche wurden deswegen bei 250 und 400 °C durchgeführt. Diese zwei Temperaturen führen bei thermischer CVD zu HAIO und core-shell Strukturen[6, 7, 11]. Die Zersetzung mittels PECVD ohne Plasma bei denselben Bedingungen hätte zu denselben Ergebnissen führen sollen. Sie führt aber zu ähnlichen Ergebnissen für die zwei getesteten Temperaturen nämlich zu schlechten und nicht haftenden glasartigen Schichten, die „Späne“ auf dem Substrat bilden. Solche Ergebnisse wurden auch bei einem mit 2 % O_2 -Plasma beobachtet. Die Zersetzung dieses Precursors wurde in mehreren Labor-CVD-Anlagen untersucht. In der CVD-Abteilung wurde eine CVD-Anlage für up-Scaling entwickelt. Sie besitzt eine größere Reaktionskammer und der Substrathalter ist senkrecht zum Substratfluss[88, 89]. Die Zersetzung in diesen verschiedenen Anlagen führt unter denselben Bedingungen zu denselben Ergebnissen. Die Ergebnisse der Zersetzung mittels PECVD ohne Plasma kann folglich nicht auf die Reaktionskammergeometrie, Größe oder auf den Precursorfluss zurückgeführt werden.

Es ist zu berücksichtigen, dass die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Anlage ein industrieller Prototyp für die Abscheidung von SiO_x mittels flüssigem Precursor war. Obwohl die Reaktionskammer 700*700*700 mm groß ist, wurde die Elektrode durch den Einbau einer Heizplatte auf 55*55 mm verkleinert. Würde der Precursor sich in dem ganzen Raum verteilen, wäre die Precursorkonzentration auf die Elektrode nicht genug, um eine zu Schichtbildung führende Reaktion zu ermöglichen. Deswegen sollte der Precursor ziemlich nah ans Substrat geführt werden. Dies führt zu möglichen unkontrollierten Turbulenzen zwischen dem Leitungsrohr und dem Substrat, was zu einem Precursorverlust und zu einem unkontrollierten und instabil Precursorfluss führt.

Außerdem sind die Anlagen für thermische CVD meistens so aufgebaut, dass eine Kontamination der Anlage mit Luft während der Probenabnahme verringert ist: das Reaktionsrohr ist vom Rest der Anlage durch Hähne trennbar und die Anlage wird während der Probenabnahme mit einem inerten

Gas kontinuierlich gespült. Dies war mit der hier verwendeten PECVD-Anlage nicht möglich. Bei jedem Versuch wurde die Anlage mit Luft kontaminiert. Obwohl die Anlage vor der Plasma-Entzündung evakuiert wurde, wurde kein Hochvakuum erreicht. In der PECVD-Kammer blieben immer Luft- bzw. Sauerstoffreste. Es war dadurch mehr Sauerstoff im Gesamtvolumen als in einer thermischen CVD Anlage vorhanden, und die Reaktion



unter PECVD ist wahrscheinlicher als bei der thermischen CVD. Zudem ist Al^0 sehr reaktiv und neben Al_2O_3 entstand wahrscheinlich auch Al_4C_3 . Dies dürfte ein Grund dafür sein, dass kein Al^0 nachgewiesen werden konnte.

Diese Anlage ist für die Zersetzung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Precursoren nicht wirklich geeignet. Um den Einfluss des Plasmas und der Temperatur genauer zu vergleichen, wäre es sinnvoller, eine Labor-PECVD-Anlage zu benutzen, deren Reaktionskammer und Substrathalter (Elektrode) in derselben Größenordnung wie die thermische CVD-Anlage wäre. Der in dieser Arbeit durchgeführte Vergleich ist eher der Vergleich von zwei Anlagen als zwei Methoden. Es wäre anzunehmen, dass die Zersetzung desselben Precursors in einer anderen PECVD-Anlage zu anderen Ergebnissen führt.

6. Anwendung

6.1. Topographiegradient für Zellwachstum

Für die Erprobung und die Bewertung von Biomaterialien ist die Testung der Biokompatibilität unabdingbar. Anhaftung, Vermehrung und Differenzierung von Zellen wird stark durch verschiedene Oberfläche-Eigenschaften wie Topographie [90], Oberflächen-Chemie, oder Benetzung beeinflusst. Veith und Mitarbeiter [91] untersuchten den Einfluss zweier unterschiedlicher Oberflächen, Nanowires-Oberfläche und Nanowires-Oberfläche nach Laserbehandlung, auf das Verhalten von Normal Human Dermal Fibroblast. Ziel der Laser Behandlung war, die Topographie der Oberfläche zu ändern, um ihre Einfluss zu verstehen. Die Zellen auf unbehandelte Nanowires zeigen eine unübliche Morphologie während der Zellen auf die Laser behandelte nanowires zeigen eine zum Glass Kontrolle ähnliche Morphologie. In [92] wurde die Topographie eines Titanium Substrats von Riedel *et al* durch Argon Ätzung geändert. Die Modifizierung der Topographie verursachten eine Förderung der früh zellulären Aktivität der Osteoblast Zellen. Yang et al haben in [90] die topographische Einfluss von mikro- und nanokristallisierte Diamant auf die Adhäsion von Osteoblast Zellen beschrieben. In diesen Beispielen beeinflusst die Topographie der Oberfläche stark das Verhalten der Zellen.

Betrachten wir die Topographie-Einflüsse genauer. Um ihren Einfluss auf das Zellverhalten abschätzen und verstehen zu können, sind bisher eine große Anzahl von Proben mit unterschiedlichen Topographien erforderlich. Gelänge es, Proben mit mehreren unterschiedlichen Topographien auf einer Probe herzustellen und sie für die Zellkulturen einzusetzen, könnte man die Anzahl der Proben und Versuche reduzieren und damit Zeit und Geld sparen. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, wäre die Herstellung von Substraten mit einem Gradienten. Dies wurde bereits von Ekblad et al [93] bzw. von Menzies et al [94] beim Verhalten von Proteinen hinsichtlich ihrer Ladung und Oberflächenchemie verwendet.

Neben Gold oder Titan ist Aluminiumoxid schon länger als Biomaterial bekannt [95]. Ziel dieses Kapitels ist die Herstellung von Topographie-Gradienten aus Aluminiumoxid durch die Zersetzung eines tert-Butoxyalan mittels thermischer CVD sowie die Einsetzbarkeit dieser Proben für Zellkulturen. Die Zersetzung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ führt bei unterschiedlichen Bedingungen zu unterschiedlichen Strukturen, wie z. B. Nanowires oder kugelförmigen Teilchen, die bereits vollständig untersucht und charakterisiert wurden[6, 45, 96-99]. So führt unter gleichen Bedingungen die Zersetzung des Precursors bei 630 °C beispielsweise zu längeren Nanowires als

bei 550 °C [99] und bei 320-400 °C zu kugelförmigen Teilchen [45, 96]. Ihre Biokompatibilität bezüglich unterschiedlicher Zellen ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Veith *et al.* haben die Vermehrung von „Normal Human Dermal Fibroblast“ (NHDF)-Zellen auf unterschiedlichen Oberflächen untersucht und dabei in [100] gezeigt, dass NHDF-Zellen auf Teilchen das gleiche Vermehrungsverhalten wie auf Si-Wafer haben, wohingegen sie sich auf Nanowires nicht vermehren. Des weiteren wurde in [101] gezeigt, dass Nanowires die Adhäsion von Mouse Embryonic Fibroblast Zell Line (NIH 3T3) fördern. Dorsal Root Ganglia Neurone (DRG) bilden ein äußerst dichtes Netz auf Nanowires verglichen mit einem normalen Glass-Substrat [102]. Eine Oberflächenstruktur kann für einen Zelltyp eine optimale Umgebung bilden, aber für einen anderen Zelltyp kann sie schädlich sein. So wurde in [103] z.B. gezeigt, dass Nanowires eine bessere Umgebung für Human Umbilical Vein Endothelial Cells (HUVEC) als für Human Umbilical Vein Smooth Muscle Cells (HUVSMC) bilden.

Dieser Teil der Arbeit wurde in Kooperation mit Voelcker's Labor, Flinders University, Adelaide, Süd Australien durchgeführt. Die Proben wurden am INM, Saarbrücken hergestellt, und für ihre Biokompatibilität in Voelcker's Labor getestet. Da die Zersetzung des Precursors schon hinlänglich bekannt war [6, 45, 96-98], wurden im Rahmen dieser Arbeit die Probe nur bezüglich ihrer Topographie, Oberflächenchemie und Benetzung charakterisiert (REM, EDX und Benetzungswinkel).

Um die Einsetzbarkeit der Proben für die Zellkultur zu überprüfen, wurden zwei unterschiedliche Zelllinien verwendet: „Mouse embryonic stem cells“ und „mesenchymal stem cell“. Es handelt sich nicht um eine Arbeit um die genaue Antwort von den Zellen auf eine bestimmte Topographie zu bestimmen, dafür wurde nicht genügend Probe untersucht. Ziel dieser Arbeit war nur, die Machbarkeit solchen Proben und deren Anwendung als Zellsubstraten zu zeigen. Es wurden deshalb keine statistischen Untersuchungen durchgeführt.

Das Verhalten der Zellen auf den unterschiedlichen Substraten wurde anhand deren Anhaftung und Vermehrung nach verschiedenen Kulturzeiten quantifiziert. Die mesenchymalen Zellen wurden noch zusätzlich auf ihre Fähigkeit zu Differenzierung untersucht.

Um die Zellen zu erkennen und zu zählen bzw. um tote von lebenden Zellen zu unterscheiden, wurden sie mit einer Fluoreszenzfärbung behandelt. Unter einem Fluoreszenzmikroskop konnte man je nach Färbung den Kern, das Zytoplasma, tote oder lebende Zellen mit einem „Farbcode“ erkennen.

Embryonale Stammzellen der Maus

Das Verhalten der Zellen auf dem Substrat wurde nach 24 und 48 Stunden analysiert. Hierzu wurde eine Färbung zur Erkennung von toten und lebenden Zellen verwendet: Propidiumiodide (PI) für tote Zellen und Fluoresceindiacetate (FDA) für lebende Zellen. Die lebenden Zellen erschienen grün und die toten Zellen rot. In Abbildung 6.1 sind repräsentative Bilder nach 24 Stunden Inkubation dargestellt. Die Abwesenheit roter Flecken weist darauf hin, dass alle Zellen lebend waren.

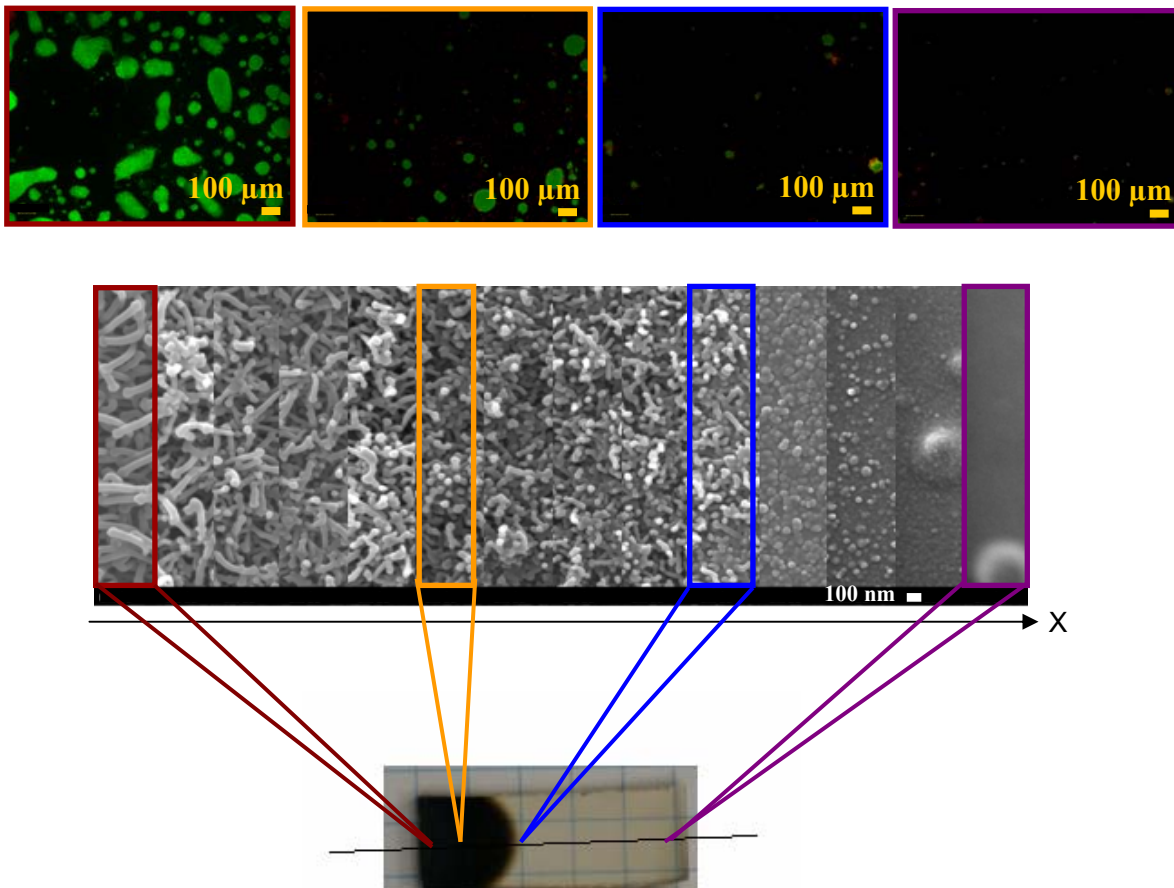


Abbildung 6. 1 Verhalten der Zellen nach 24 Stunden, in Abhängigkeit der Strukturen. Oben: gefärbte Zellen, FDA (Grün) und PI (rot). Unten: Aufstellung von 14 REM Bildern, die im regelmäßigen Abstand die Probe entlang aufgenommen wurden.

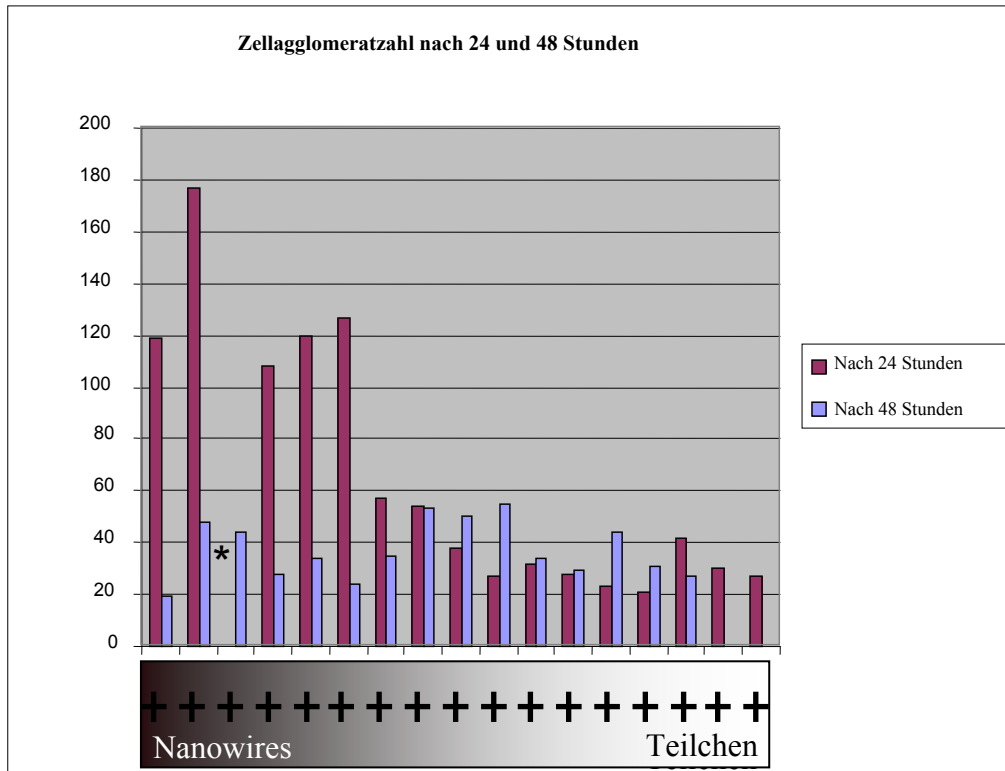


Abbildung 6. 2 Anzahl der angesiedelten Zellen nach 24 und 48 Stunden. Jedem Kreuz entspricht eine Aufnahme. Nach 24 Stunden zeigte die Anzahl an Zellagglomeraten eine Tendenz, der Probe entlang Richtung der Teilchen abzunehmen. Nach 48 Stunden ist keine Tendenz mehr zu erkennen.

*: Ausreißer, nicht dargestellt.

Nach 24 Stunden zeigte die Anzahl an Zellagglomeraten eine Tendenz, der Probe entlang Richtung der Teilchen abzunehmen. Abgesehen von dem dritten Wert variierte die Zellagglomeratanzahl zwischen 120 und 180 Agglomeraten für die Seite mit Nanowires und 20 und 60 Agglomeraten für die Seite mit den Teilchen (Abb. 6.2).

Nach 48 Stunden ist keine Tendenz mehr zu erkennen. Die Zellagglomeratanzahl bleibt für die ganze Probe in demselben Bereich wie in der Teilchen-Seite der Probe nach 24 Stunden (20-55 Agglomerate, Abb. 6.2).

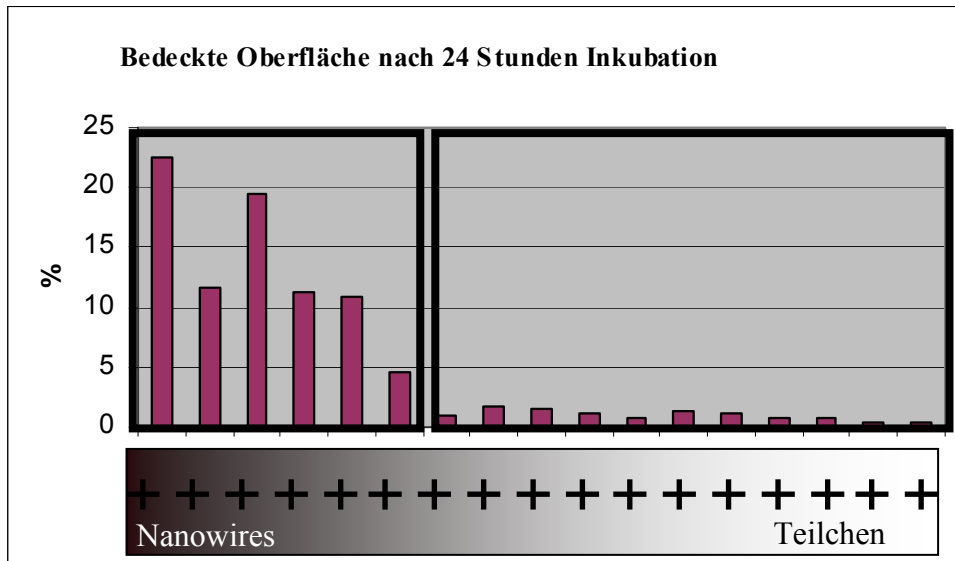


Abbildung 6. 3 Mit Zellen Bedeckte Fläche nach 24 Stunden Inkubation. Zwei Bereiche sind zu erkennen: die Seite mit den Nanowires ist zwischen 10 und 20 % bedeckt, während die Seite mit den Teilchen kaum bedeckt ist (einige %)

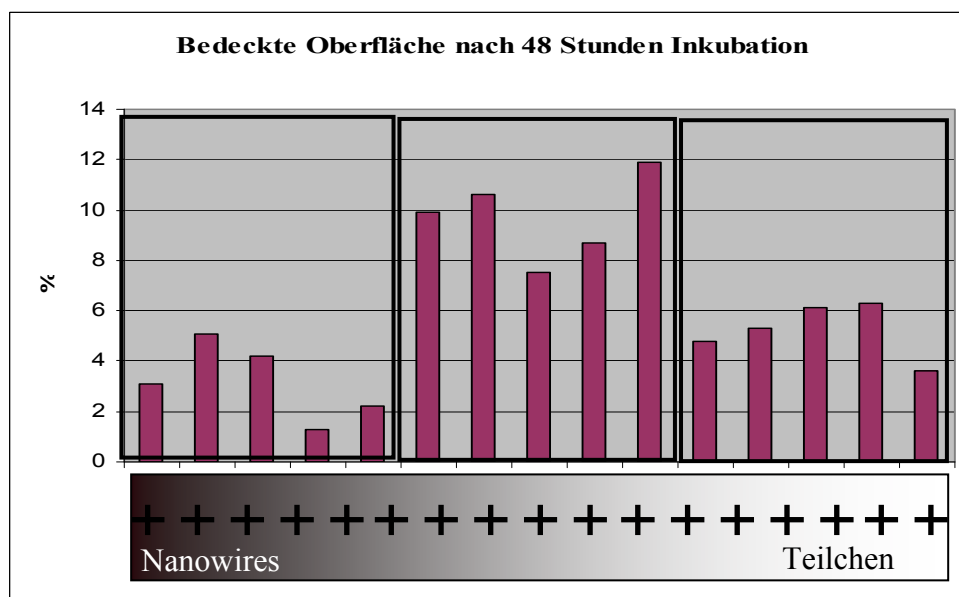


Abbildung 6. 4 Mit Zellen Bedeckte Fläche nach 48 Stunden Inkubation. Die Verteilung ist homogener als nach 24 Stunden. Drei Bereiche sind trotzdem zu erkennen: Nanowires- Übergang- und Teilchen-Bereich, mit einer Bedeckung von bzw. 1.5-4.5 %, 7.5-12 %, 3.5-6 %. die Tendenz kehrt sich um, die Nanowires sind weniger bedeckt als der Rest der Probe.

Nach 24 Stunden waren zwei Bereiche zu erkennen: die Seite mit den Nanowires war zwischen 10 und 20 % bedeckt, während die Seite mit den Teilchen kaum bedeckt war (einige %). Nach 48 Stunden war die Verteilung homogener. Drei Bereiche waren nichts desto trotz zu erkennen: Nanowires- Übergang- und Teilchen-Bereich, mit einer Bedeckung von 1.5-4.5 %, bzw. 7.5-12 %, und 3.5-6 %. Nach 48 Stunden kehrte sich die Tendenz um, die Nanowires waren weniger bedeckt als der Rest der Probe.

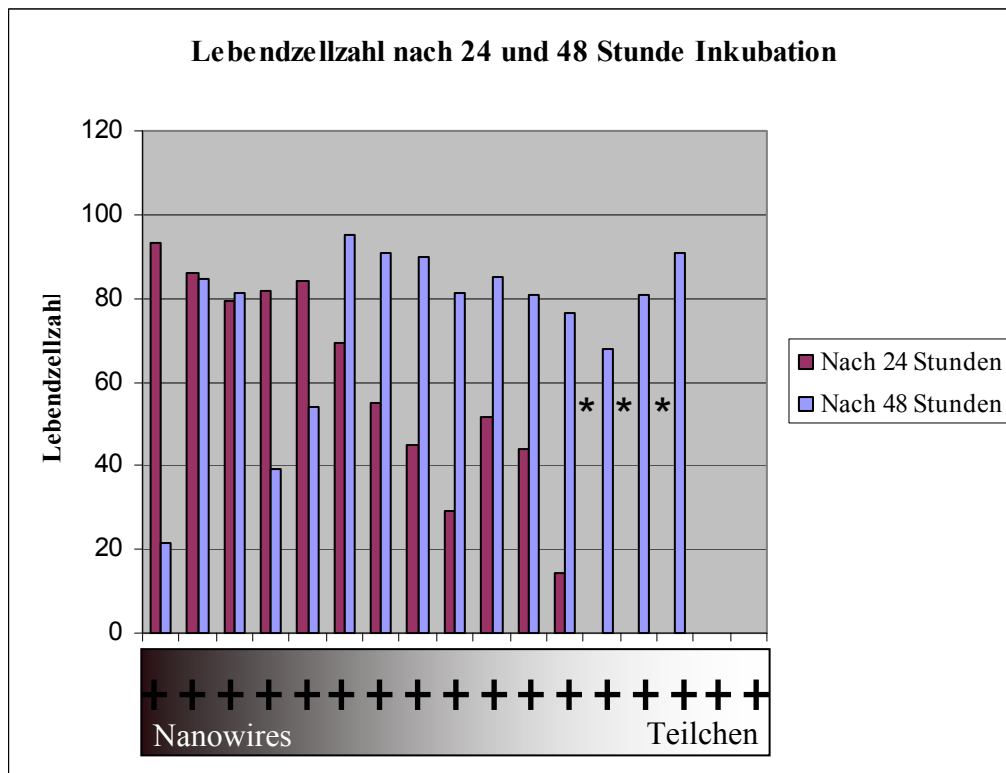


Abbildung 6. 5 Lebendzellzahl nach 24 und 48 Stunden
 *: Ausreißer, wurden nicht dargestellt.

Die Lebendzellzahl war nach 24 Stunden sowie nach 48 Stunden relativ gut. Eine schwache Tendenz, die die obenstehenden Ergebnisse bestätigten, konnte nach 24 Stunden noch ermittelt werden.

Zusammenfassung und Diskussion

Die Zellen vermehrten sich auf der gesamten Probe. Im frühen Stadium bildete der Nanowires-Bereich eine optimale Oberfläche für die Zellen. Diese Tendenz reduzierte sich aber nach 48 Stunden Inkubation. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Nanowires am Anfang die Zellen einfach „gefangen haben“. Die größere Anzahl von Zellen im Frühstadium auf den Nanowires wurde daher nur durch einen Mechanikprozess verursacht statt einer Interaktion zwischen Zellen und Oberfläche.

Mesenchymal Stammzellen

Die Anhaftung und die Vermehrung von mesenchymal Zellen wurde nach 4 und 48 Stunden Inkubation untersucht. Die Zellen wurden so gefärbt, dass die Kerne blau (Hoechst 33342) und das Zytoplasma rot (Phalloidin) erschienen. Zusätzlich wurde die Fähigkeit zu Differenzierung in osteogene Richtung nach drei Wochen analysiert. Für die Untersuchung wurde die Probe in drei Bereiche geteilt: Nanowires-, Übergang- und Teilchen-Bereich. Sie entsprachen den beiden

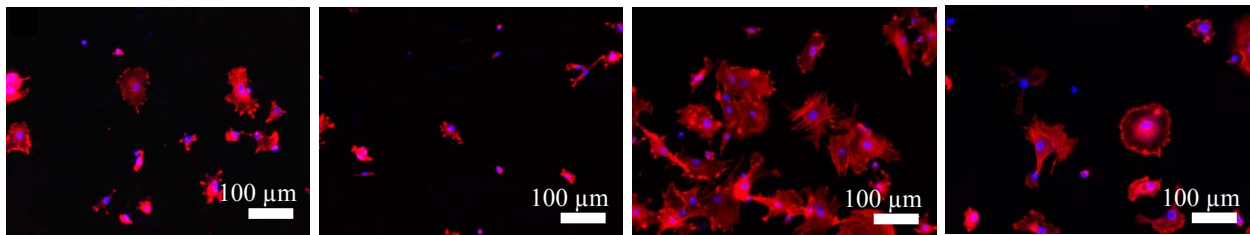
Extremitäten und der Mitte der Probe. Für die Beobachtung des Zellverhaltens wurden Bilder aufgenommen.

Als Referenz wurde ein unbeschichtetes Glassubstrat als Kultursubstrat verwendet. Im Folgenden wird nur ein Bild pro Bereich gezeigt. Die weiteren Bilder sind in Anhang zu finden.

Nach 4 Stunden Kultivierung der Zellen auf dem Substrat

Um die Reaktion der Zellen auf den drei verschiedenen Bereichen zu bestimmen, wurden die folgenden drei Kriterien berücksichtigt:

- Erweiterung des Zytoplasmas
- Zelladhäsion
- Fokale Adhäsion



a) Nanowires

b) Übergang

c) Teilchen

d) Glas

Abbildung 6. 6 Fluoreszenzbild der Zellen nach 4 Stunden. Zellkerne erscheinen blau (DAPI) und das Zytoplasma rot (Phalloidin)

a. Erweiterung des Zytoplasma

Ein erweitertes Zytoplasma zeigt, dass die Zellen sich normal entwickeln, und eine Adhäsionsstelle an der Oberfläche bilden. Ein kontrahiertes Zytoplasma ist ein Streßanzeichen der Zelle, die sich nicht normal entwickelt.

Nach vier Stunden Inkubation konnte schon ein Unterschied zwischen den drei Bereichen beobachtet werden. Die Teilchen förderten deutlich die Zellentwicklung. Viele Zellen mit erweitertem Zytoplasma waren auf dem Teilchenbereich zu detektieren, während die Zellen auf den Nanowires ein kontrahiertes Zytoplasma zeigten. Auch auf der Übergangzone zeigten die Zellen ein kontrahiertes Zytoplasma. Auf der Referenz waren sowohl ein erweitertes sowie ein kontrahiertes Zytoplasma zu sehen. Als Zusammenfassung kann man die folgende Reihenfolge geben, wo $x < y$ bedeutet „y“ fördert hierbei mehr die Entwicklung der Zellen als „x“

Übergangzone < Referenz \leq Nanowires < Teilchen

b. Zell- und Fokaladhäsion

Bevor die Zellen gefärbt wurden, wurden sie gewaschen. Die Zellen, die an der Oberfläche nicht hafteten, waren dadurch später auf dem Bild nicht zu sehen. Fokale Adhäsion kann als „Adhäsionspunkte“ verstanden werden. Eine hohe Anzahl von Adhäsionspunkten bekräftigt die Adhäsion der Zelle und ihren Kontakt zu der Oberfläche. Die fokale Adhäsion stellt zusammen mit den organisierten Aktinfasern daher ein Zeichen für die normale Entwicklung der Zelle dar. Mit diesen zwei Kriterien ist dieselbe Tendenz wie bei der Erweiterung des Zytoplasmas zu beobachten, nämlich

Übergangszone < Referenz \leq Nanowires < Teilchen

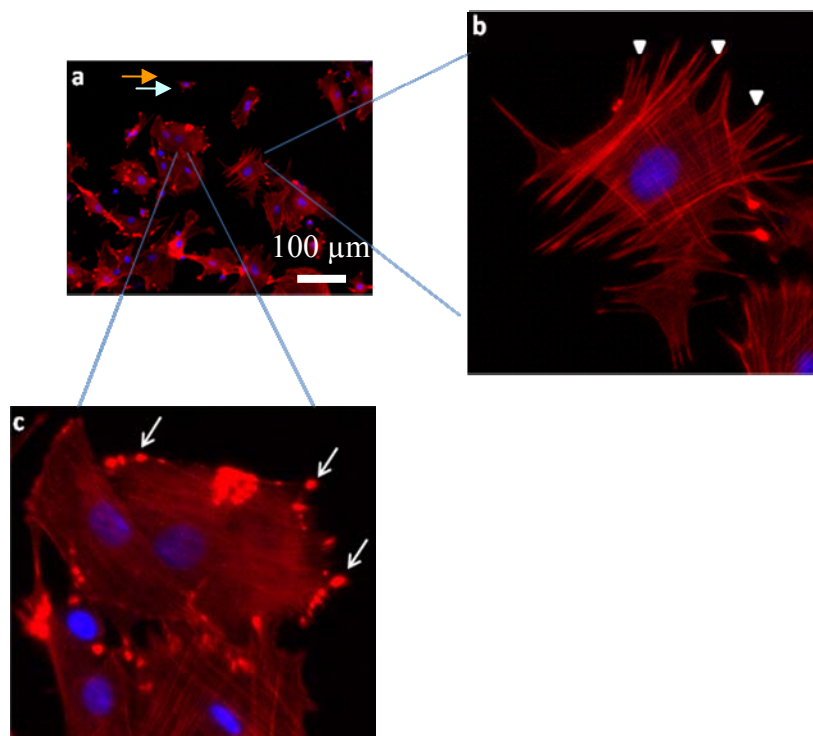
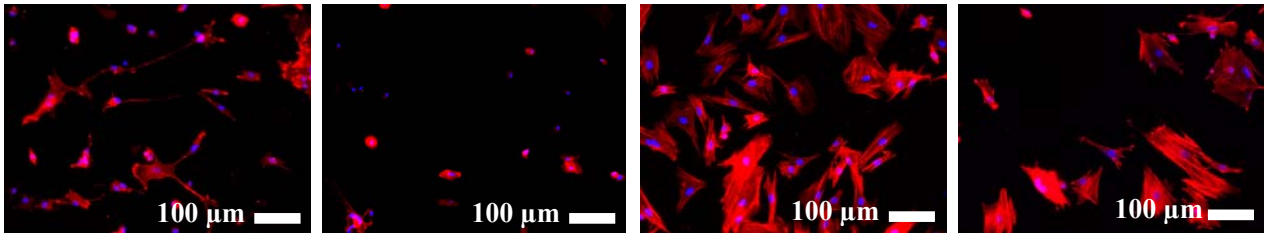


Abbildung 6. 7 a. Zellen auf der Teilchenzone. Der gelben Pfeil zeigt auf ein kontrahiertes Zytoplasma, der türkise Pfeil zeigt auf ein erweitertes Zytoplasma, b. Organisierte Aktinfaser, c. Fokale Adhäsionspunkte (weißer Pfeil)

Nach 48 Stunden Kultivierung der Zellen auf dem Substrat



a) Nanowires

b) Übergang

c) Teilchen

d) Glas

Abbildung 6. 8 Fluoreszenzbild der Zellen nach 48 Stunden, (a) Nanowires-, (b) Übergang- (c) Teilchenbereiche und (d) Glas (= Referenz)

a. Erweiterung des Cytoplasma

Auf den Nanowires zeigten die Zellen ein kontrahiertes Zytoplasma, das als ein Anzeichen für Stress gewertet werden kann. Wie in Abbildung 6.9 dargestellt, waren frühe Mitosen und Synzytien zu erkennen. Dies war ein Beweis für das Vermehrungspotenzial. Die Mitose ist der Verdoppelungsprozess des Kernes. Nach diesem Prozess findet die Teilung der Zelle statt, wobei jede Tochterzelle einen einzelnen Kern besitzt. Ein Synzytium beschreibt eine Zelle bestehend aus einem Zytoplasma und mehreren Kernen [104]. In diesem Fall ist zuvor die Kernteilung, nicht aber die Zellteilung ganz abgeschlossen bzw. fusionierten die Zytoplasmen zweier Zellen. Dies ist für diese Zellen kein normaler Zustand, sondern ein Anzeichen für Stress.

Auf dem Übergang-Bereich waren einige Zellen mit kontrahiertem Zytoplasma zu sehen, ein Zeichen für die nicht normale Entwicklung der Zellen an dieser Stelle.

Auf dem Teilchenbereich waren Zellen mit breit erweitertem Zytoplasmen und erfolgreicher Mitose und Zellteilung zu erkennen. Die Zellen zeigen eine normale Entwicklung ohne Stressanzeichen.

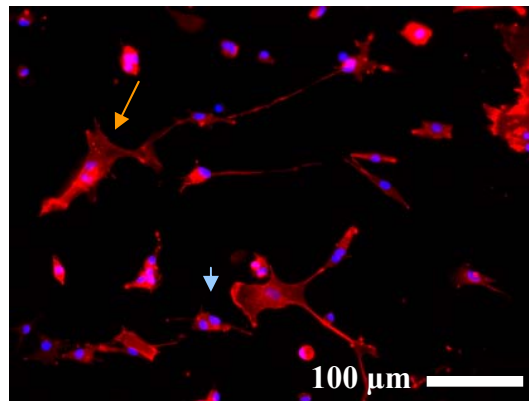


Abbildung 6. 9 Mitose (blauer Pfeil) und Syncytium (gelber Pfeil)

b. Zellanhaftung

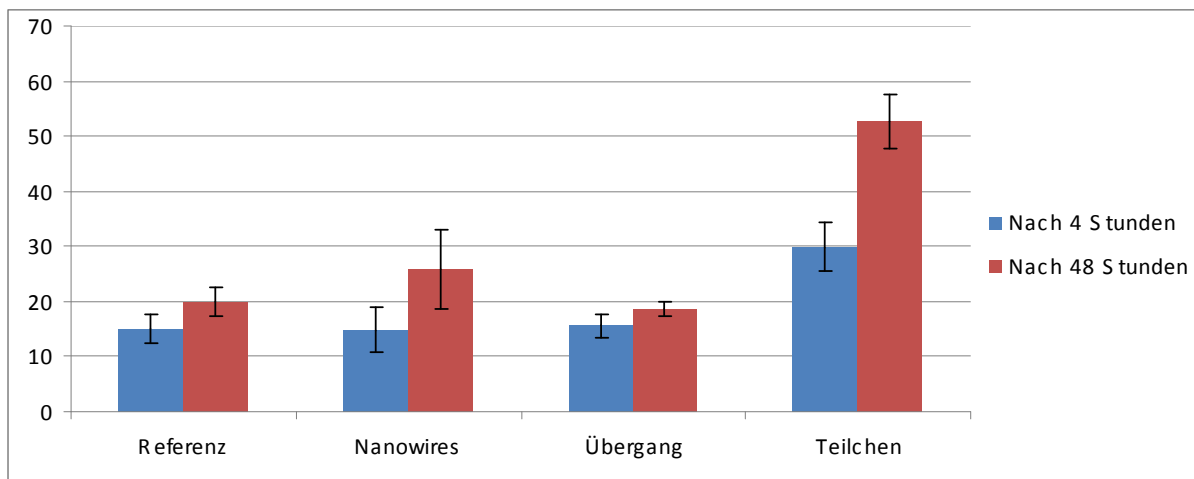


Abbildung 6. 10 Zellanhaftung nach 4 und 48 Stunden Inkubation. Beste Zellanhaftung auf Teilchen-Bereich

Nach vier Stunden Inkubation sind die Zellanhaftungen auf der Referenz-, und den Nanowires- und Übergang-Bereiche ähnlich (ca. 15 Zellen/Bild). Auf dem Teilchen-Bereich war die Zellanzahl schon nach vier Stunden Inkubation doppelt so hoch (mehr als 50 Zellen). Nach 48 Stunden Inkubation wurde die Teilung zwischen Teilchenbereich und den anderen Bereich noch deutlicher, mit mehr als 50 bzw. 19-25 Zellen/Bild.

Zusammenfassung

Die Zellen vermehrten sich deutlich zwischen vier und 48 Stunden. Die Betrachtung der Zytoplasmaerweiterung, Zellanhaftung und der fokalen Adhäsion zeigte deutlich, dass die Teilchenoberfläche einen optimale Umgebung für die Zellvermehrung und Adhäsion bildeten.

Differenzierung

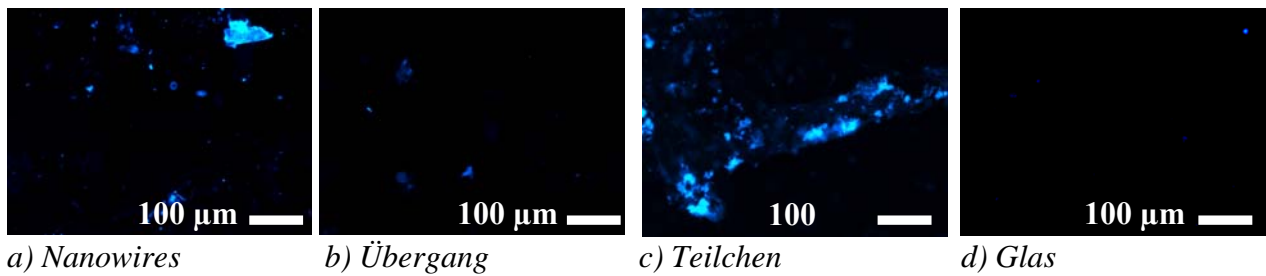


Abbildung 6.11 Differenzierung auf dem (a) Nanowires-, (b) Übergangs-, (c) Teilchen-Bereich and (d) Glas. Der in den Zellen anwesend Calcium ist anhand „calcein blue“ blau gefärbt.

Der Einfluss der Oberfläche auf die Differenzierungsfähigkeit der Zellen in eine Osteogene-Richtung wurde nach drei Wochen Kultivierung in Differenzierungsmedium untersucht. Die osteogen-differenzierten Zellen bilden die Knochen. Nach Differenzierung in Osteogen-Richtung besitzen die Zellen unter anderem Calcium, das mit „calcein blue staining“ färbbar ist.

Hierzu wurde ein Bild pro Bereich und ein Bild für die Referenz aufgenommen. Es wurde dieselbe Tendenz wie oben festgestellt. Die Teilchenbereich-Oberfläche förderte die Differenzierung, gefolgt vom Nanowires- Übergang-Bereich und der Referenz.

Folgerung

Wie in der vorherigen Untersuchung gezeigt, interagieren unterschiedliche Zelltypen verschieden mit unterschiedlichen Strukturen. Die erzielten Ergebnisse stelle hierbei nur eine Tendenz dar und müssen in weiteren Versuchen noch genauer untersucht werden.

6.2. Al-Kristalle als“ Surface Enhanced Raman Spectroscopy“ (SERS) Oberfläche

Prinzip der Ramanspektroskopie

Wird Materie mit Licht bestrahlt, wechselwirkt sie damit, was zur elastischen und inelastischen Streuung führt. Werden z.B. Moleküle mit monochromatischem Licht bestrahlt, zeigen sich neben der intensiven Spektrallinien (Rayleigh- bzw. elastische Streuung) weitere wesentlich schwächere Spektrallinien (Raman- oder inelastisch Streuung). Der Raman-Effekt kann als inelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül angesehen werden. Die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung[79].

Entweder besitzt das Molekül nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie, was zum energieärmeren Streulicht und dadurch zur geringeren Frequenz führt. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet (Abb. 6.12a). Oder das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie, was zum energiehöheren Streulicht und dadurch zur höheren Frequenz führt. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet (Abb. 6.12c). Dieser Fall ist nur möglich, wenn sich das Molekül vor dem Stoß in höherem Energiezustand befindet. Die Raman-Spektroskopie beruht auf diesem Effekt (Raman-Effekt). Die Wellenlänge und die Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht werden gemessen.

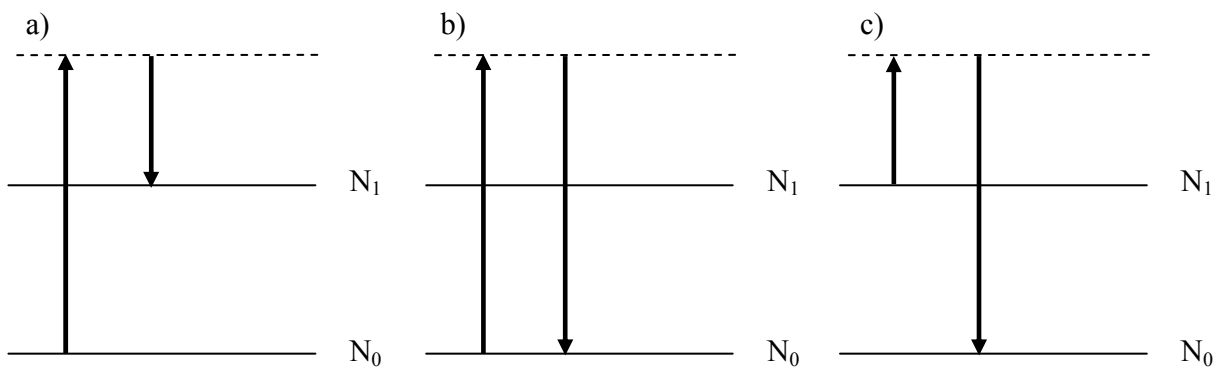


Abbildung 6. 12 Energieniveaus einer Molekülschwingung: Stokes-Linien (a), elastische Streuung (b) und Anti-Stokes-Linien (c)

Allgemein gilt für Moleküle mit Symmetriezentrum:

- Alle Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum sind im IR-Spektrum verboten.
- Alle antisymmetrischen Schwingungen sind im Raman-Spektrum verboten.

IR- und Raman-Spektroskopie sind dadurch zwei Methoden, die einander ergänzen.

Als Streuungsprozess ist der Raman-Effekt sehr schwach. Der typische Raman-Querschnitt pro Molekül ist 10^{-30} - 10^{-25} cm^2 . Zum Vergleich ist er für die Fluoreszenzspektroskopie, die auf Absorption und Emission von Licht beruht, 10^{-17} - 10^{-16} cm^2 [105].

Bereit 1974 wurde ein sehr hohes Raman-Signal für eine Monoschicht von Pyredin auf einer rauhen Silber-Elektrode[106] detektiert. Seitdem wurde Surface-Enhanced-Raman-Scattering (SERS) in einer wichtigen, spektroskopischen Methode entwickelt, die die Wechselwirkung zwischen Licht, Molekülen und metallischen Nanostrukturen ausnutzt, um Raman-Signale zu verstärken.

Es gibt zwei Verstärkungsmechanismen: elektromagnetisch und chemisch [105, 107, 108], wobei der erste der wichtigste ist.

- Elektromagnetische Verstärkung

Werden metallische Nanopartikel bestrahlt, wird ein oberflächliches Plasmon angeregt. Ein stark elektromagnetisches Feld wird dadurch an der Oberfläche induziert. Da die Ramanintensität proportional zu der einfallenden elektromagnetischen Feld Amplitude im Quadrat ist, wird der Raman-Modus eines Moleküls in der Nähe der metallischen Oberfläche verstärkt.

- Chemische Verstärkung -> mehrere Wirkungen tragen dazu bei.

1. Signalverstärkung beruhend auf chemische Wechselwirkung zwischen Molekül und Nanopartikeln im Grundzustand.
2. Signalverstärkung aufgrund der resonant Anregung einen Ladungsübertragungszustands zwischen Molekülen und Nanopartikeln.

Die Qualität einer SERS-Oberfläche ist oft durch ihren Verstärkungsfaktor (Enhancement Factor, EF) charakterisiert. Er kann oft als die Stärke des lokalisierten elektromagnetischen Feld vierten Grades geschätzt werden. In Abhängigkeit vom Material und Struktur der SERS-Proben werden elektromagnetische EF von 10^{10} - 10^{11} theoretisch berechnet. Chemische EF bis 10^3 werden theoretisch berechnet[108].

Die Plasmonresonanz ist unter anderem durch das Nanopartikel-Material bestimmt[109, 110]. Für Gold[111-113], Silber[114-116] und Kupfer [117], die am häufigsten für SERS benutzt werden, entspricht sie den sichtbarem- und nahem Infrarotstrahlungsbereich [108, 118]. SERS-Anwendungen im UV-Spektralbereich können mit Aluminium [119-122], Platin [123] oder Palladium [124] als „plasmonic Material“ erreicht werden. Verschiedene Al-Strukturen wie „Nanodisks“ [120] oder „Nanoholes“ [119] wurden erfolgreich als SERS-Oberfläche in der kurzen Wellenlänge eingesetzt. Mit Nanoholes wurde eine maximale Verstärkung von 106 für einen 211 nm Laser erreicht [119].

Um die Raman-Signal-Verstärkung zu fördern, können auch mehrere Metalle und mehrere Strukturen kombiniert werden [125, 126].

In unserem Fall wurden Al-Schicht und Au-Schicht kombiniert. Die Al-Schicht wurde mittels thermischer CVD abgeschieden. Sie war diskontinuierlich und bestand aus etwa 100 nm großen Teilchen. Die Gold-Schicht wurde durch Bedampfung abgeschieden und ist einer Leitfähigkeit-Schicht für Elektronenmikroskopie nicht leitender Proben ähnlichen. Sie ist kontinuierlich und bestand aus Nanometer-grosse Au-Teilchen.

Vier verschiedene Proben wurden als SERS-Oberfläche untersucht (Abb. 6.13):

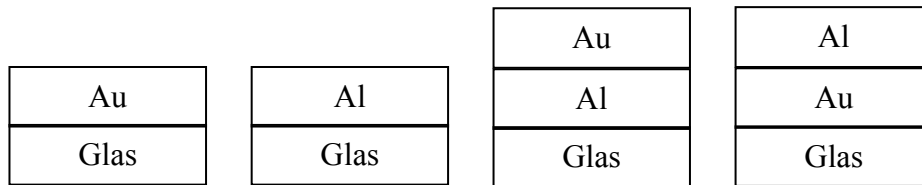


Abbildung 6. 13 untersuchte Probe

Abbildung. 6.14 zeigt REM-Aufnahme bei verschiedener Vergrößerung von der Glas/Al/Au Probe. Die auf der Oberfläche verteilten Aluminium-Teilchen, die eine diskontinuierlich Schicht bilden sind gut zu erkennen.

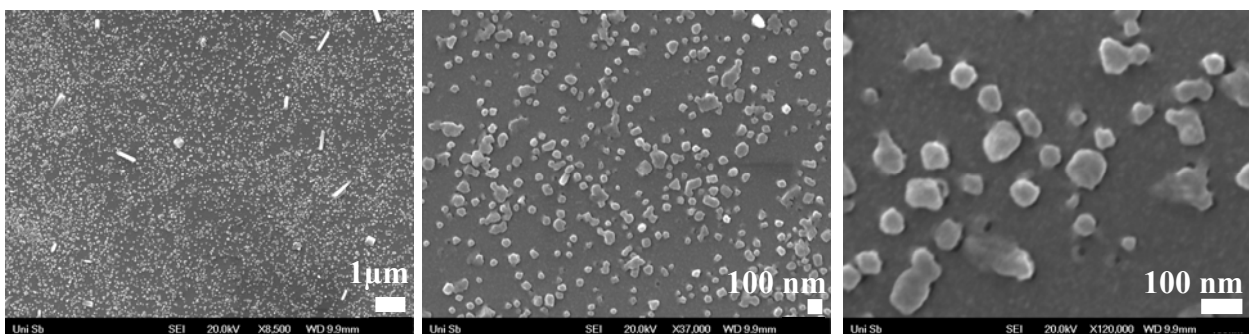


Abbildung 6. 14 REM-Aufnahme der Probe Glas/Al/Au

Als Substanz zu detektieren, wurde Rhodamine B verwendet. Dieses Molekül, das als Testsubstanz für SERS-Oberflächen oft verwendet wird [114, 115], wird in der Biologie als Färbemittel eingesetzt.

Am erfolgreichsten war die Glas/Al/Au-Probe, die eine EF von 10^4 lieferte. Der Graph davon ist in Abbildung.6.15 dargestellt. Die Graphen für die anderen Proben sind im Anhang zu finden.

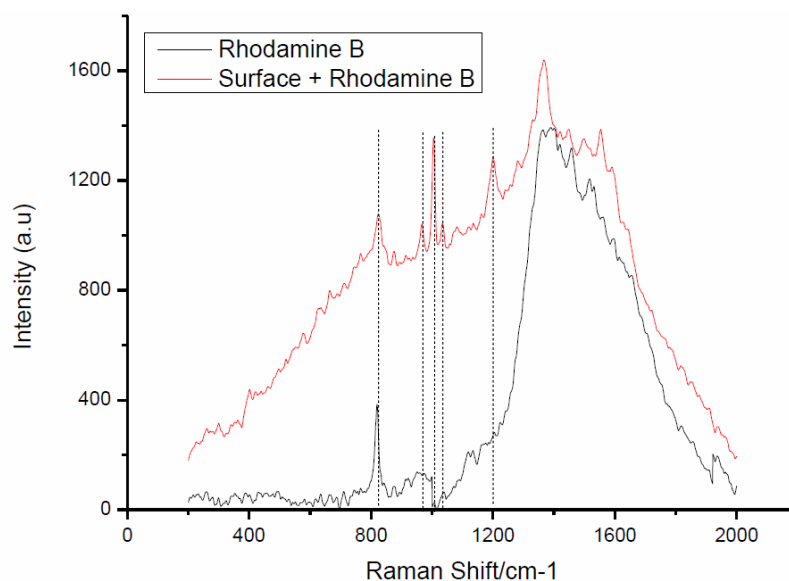


Abbildung 6. 15 Vergleichende Spektren der Rhodamine B, mit Glas und Glas/Al/Au als Substrat

Der Vergleich den beiden Rhodamin-Spektren auf Referenz (Glas) und SERS-Probe zeigte eine deutliche Verstärkung des Signals. Als Beispiel wurden einige Peaks markiert.

6.3. PECVD Proben für Zellwachstum

Probepvorbereitung

Die mittels PECVD ohne Heizung hergestellte Schicht wurde bezüglich ihrer Biokompatibilität untersucht. Um den Einfluss der Topographie der Schicht auf die Zellantworten für dieses Material genauer zu untersuchen, wurden zwei Probereihen getestet:

- die wie abgeschiedene Schicht (PECVD-Probe)
- Nachbehandelte Schicht (PECVD-Ätzung-Probe)

Das Ziel der Nachbehandlung war die Topographie zu verändern. Dafür wurden die Probe chemisch geätzt. Als Ätzungsmittel wurden eine gesättigte KOH-Lösung und eine 36% HCl-Lösung eingesetzt. Die Proben wurden während 10 und 20 Sekunden behandelt. Die Proben wurden mittels AFM untersucht. Die Nachbehandlung, die zu der größten Topographie-Änderung führte, wurde für die Biokompatibilitätsuntersuchung ausgewählt. Abbildung 6.16 zeigt jeweils einen 10*10 µm AFM Bild. Tabelle 6.1 gibt die Rauigkeit jeder Probe sowie die Rauigkeit der Referenz.

Die unbehandelte Schichtoberfläche stellte Kügelchen kleiner als 1 µm dar, die selbst aus etwa 100 nm Teilchen bestanden. Sie waren auf der Oberfläche homogen verteilt. Nach HCl-Ätzung sah die Oberfläche eher unverändert aus. Oberberflächentopographieveränderung wurden hingegen nach der KOH Behandlung beobachtet. Schon nach zehn Sekunden sah die Oberfläche diffus aus. Strukturen um dieselben Größenordnung wie die Kügelchen waren immer noch angedeutet aber nicht so scharf, und die Teilchen, die die Kügelchen bildeten, waren nicht mehr zu erkennen. Die Rauigkeit nahm mit zunehmender Prozessdauer linear ab, von 6.51 nm bei unbehandelte Probe zu 5.84 und 4.63 nm nach 10 und 20 Sekunden. Für die Biokompatibilität Untersuchung wurde die 20 Sekunden KOH-Nachbehandlung ausgewählt.

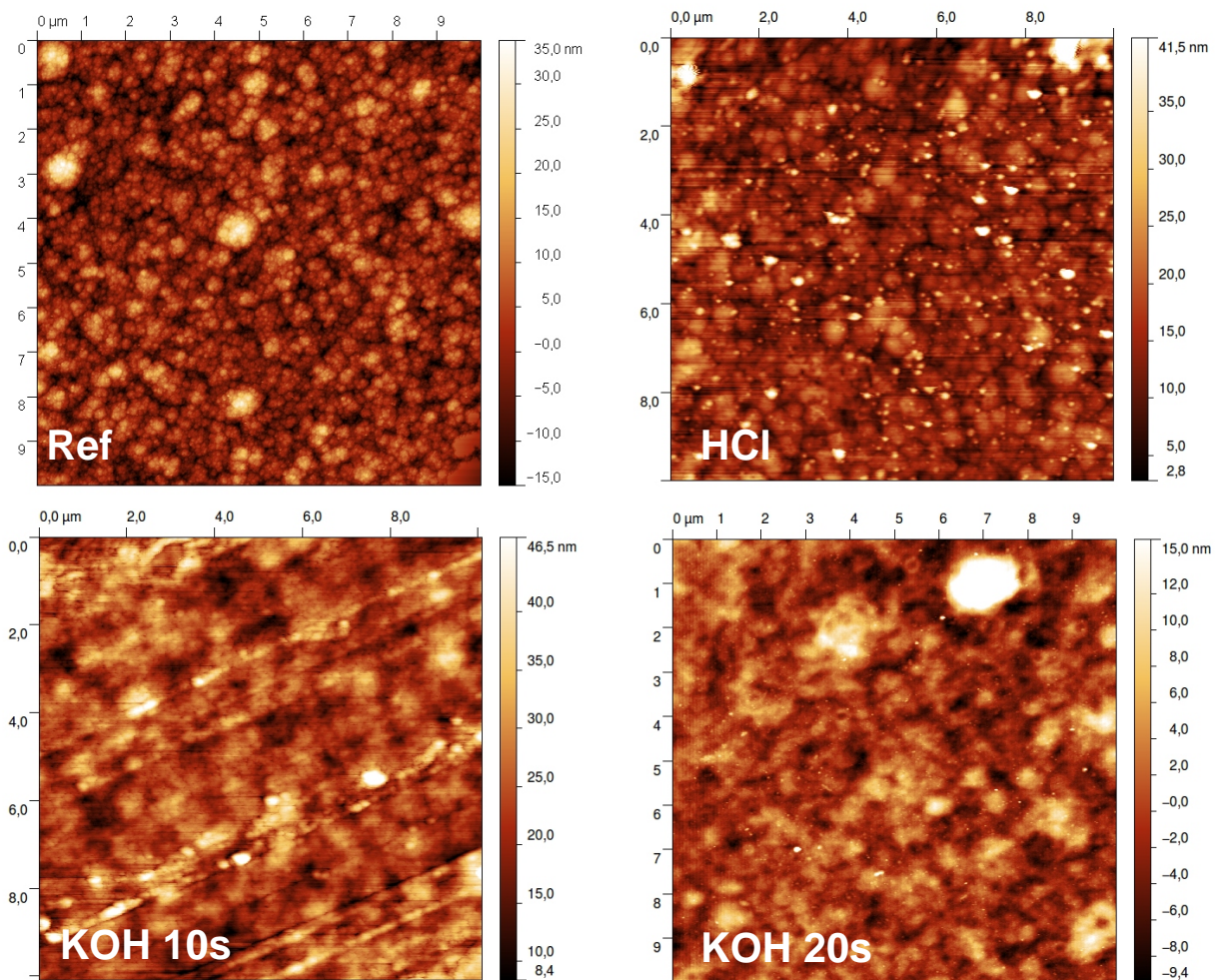


Abbildung 6. 16 $10 \times 10 \mu\text{m}$ AFM Bilder von der unbehandelten Probe (ref), und nach HCl, KOH-10 s und KOH-20 s Behandlung.

Tabelle 6. 1 Oberfläche Rauigkeit von der unbehandelte Probe (Ref), und nach KOH-10 s und KOH-20 s Behandlung.

	Ref	HCl	KOH 10s	KOH 20 s
Rms [nm]	6,51	5,76	5,84	4,63

Versuchsbeschreibung

Als Zelle wurde glatte Muskelzellen (venösen Ursprungs Humane Glattemuskelzellen) der menschliche Nabelschnurvene (HUVMSC, Human umbilical vein smooth muscle cells) eingesetzt. Die mitochondriale Dehydrogenase (MDH)- Aktivität wurde für die beide Oberfläche nach 1 und 3 Tagen Inkubation bestimmt. Um sie zu bestimmen wurde WST-1 Reagenz der Firma Roche verwendet. Als Kontrolle wurde Glas verwendet. Die (MDH)-Aktivität wurde auf die von Glas normalisiert. Um die Funktionalität des Versuchs zu beweisen wurden Zellen der Kontroll-Probe

mit Triton-X100 behandelt. Die Versuche wurden in drei unabhängigen Experimenten durchgeführt.

Ergebnisse (Abb. 6.17)

Eine abweichende Viabilität wurde auf den unterschiedlichen Proben festgestellt. Sie war jedoch kleiner als 15 %. Die PECVD-Ätzung-Proben zeigen hierbei die größte Viabilität (96,7 %). Die HUVSMC scheinen die PECVD-Ätzung-Probe anfänglich zu bevorzugen. Nach einem Tag Inkubation lag die MDH-Aktivität der PECVD-Probe bei 85,6 % gegenüber 96,7% bei der PECVD-Ätzung-Probe. Nach drei Tagen gleichen sich die Proben an, und die MDH-Aktivität war bei 88,4 % bei der PECVD-Probe gegenüber 91,5 % bei der PECVD-Ätzung Probe. Es war keine ausgeprägte Toxizität der Proben, weder unbehandelt noch behandelt, zu verzeichnen. Die hier beschriebenen Ergebnisse stellen nur eine Tendenz dar. Der relativ hohe Fehlerbalken erschwert genau Aussagen. Um genauere Aussagen über die Topographie-Änderung hinsichtlich der Biokompatibilität der Probe zu ermitteln, wären mehr Versuche notwendig.

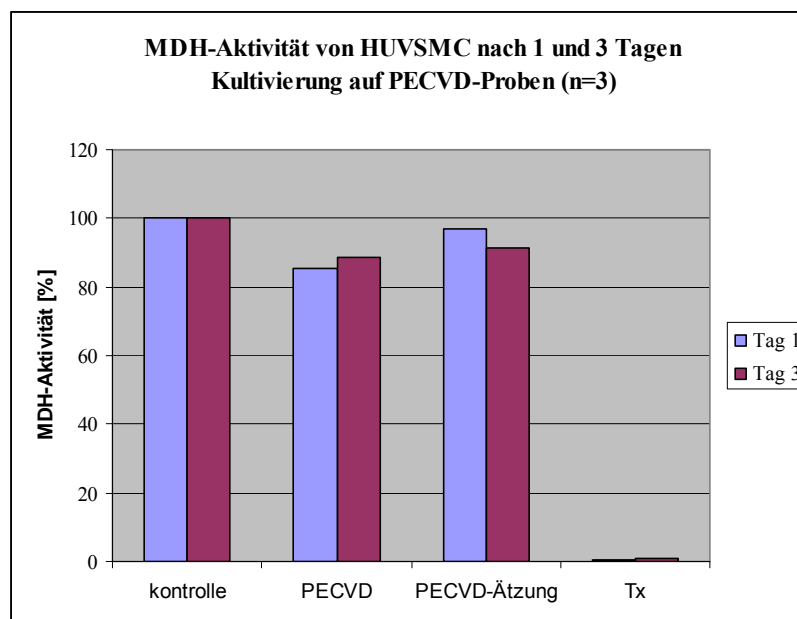


Abbildung 6. 17 Bestimmung der mitochondrialen Dehydrogenase-Aktivität in Folge einer Kultivierung auf unbehandelten und mit einer KOH-Lösung behandelten Proben. HUVSMC wurden auf unterschiedlichen Substraten PECVD und PECVD-Ätzung für 1 und 3 Tage bei 37 °C inkubiert. Im Anschluss wurde die Zellviabilität (WST-1-Assay) bestimmt. Jeder Messwert stellt den Mittelwert +- Standardabweichung von drei unabhängigen Experimenten dar. Als Kontrollen wurden unbehandelte Zellen (Kontrolle) bzw. mit 2% Triton X-100 (Tx) behandelte Zellen mituntersucht.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die **Auswirkung zweier Energiequellen, Plasma und induktive Heizung, auf die Zersetzung von Precursoren zu vergleichen**. Dafür wurden zwei Versionen des CVD-Verfahrens, die thermische und die Plasma-CVD, für die Zersetzung von $[\text{AlH}_2\text{O}^t\text{Bu}]_2$ und $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ eingesetzt.

Im ersten Teil wurde die Zersetzung von $[\text{AlH}_2\text{O}^t\text{Bu}]_2$ und $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ mittels **thermischer CVD** untersucht. Bei der Zersetzung von $[\text{AlH}_2\text{O}^t\text{Bu}]_2$ wurde ein Temperaturgradient auf dem Substrat appliziert, durch den ein **Topographiegradient** entstand. Es wurden zwischen Nanoteilchen und Nanowires variierende Strukturen mit der Oberfläche Al_2O_3 abgeschieden. (Kap. 3.3). Diese Topographieproben wurden als Substrat für **Zellkulturen** verwendet (Kap. 6.1).

Zwei Zellen wurden benutzt: embryonale Stammzellen der Maus und mesenchymale Stammzellen der Ratte. Das Verhalten der Zellen auf den unterschiedlichen Substraten wurde anhand deren Anhaftung und Vermehrung in Abhängigkeit der Zeit unter Kultur quantifiziert. Die mesenchymalen Zellen wurden noch zusätzlich auf ihre Fähigkeit zur Differenzierung untersucht. Bei dem Versuch mit der embryonalen Stammzelle der Maus vermehrten sich die Zellen auf der gesamten Probe. Im frühen Stadium bildete der Nanowires-Bereich eine optimale Oberfläche für die Zellen. Diese Tendenz reduzierte sich aber nach 48 Stunden Inkubation. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Nanowires am Anfang die Zellen einfach „gefangen haben“. Die größere Anzahl von Zellen im Frühstadium auf den Nanowires scheint daher nur durch mechanische Interaktion verursacht. Bei dem Versuch mit den mesenchymale Stammzellen der Ratte vermehrten sich die Zellen deutlich zwischen 4 und 48 Stunden. Die Teilchen-Oberfläche bildete eine optimale Umgebung für die Zellvermehrung, Adhäsion und osteogene Differenzierung. Es wurde gezeigt, dass unterschiedliche Zelltypen mit unterschiedlichen Strukturen verschieden interagieren. Damit konnte die Einsetzbarkeit der Gradientproben als Biooberfläche sehr überzeugend illustriert werden. Die erzielten Ergebnisse stellten hierbei nur eine Tendenz dar und müssen in weiteren Versuchen genauer untersucht werden. In dieser Arbeit wurden Gradientproben hergestellt, deren Strukturen in einem relativ großen Strukturbereich variieren. Es ist als erster Versuch sinnvoll, solche Proben einzusetzen, um einen Eindruck zu bekommen, wie sich die Zellen verhalten. Wenn ein Strukturtyp gefunden wird, der für die Zellkultur besser geeignet ist, wäre es sinnvoll, Gradientproben mit einem kleineren Strukturbereich zu erproben, um das Verhalten der Zellen in einem feinerem Bereich zu untersuchen.

Die thermische Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ auf Glas unter optimierten Bedingungen führte zu deutlich in der (111)-Richtung **texturierten Al-Schichten** (Kap. 3.4). Der Zersetzungsmechanismus wurde mittels Massenspektrometrie untersucht. Zwei mögliche Vorschläge dafür wurden diskutiert (Kap. 3.4.4):

- Nach einer frühen Abspaltung von nmp zersetzt das Molekül weiter unter Abspaltung von zunächst Cl_2 und anschließend H_2 (1. Vorschlag).
- Das Addukt $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ zerfällt in das Monomer $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot \text{nmp}]$ und ein nmp-Molekül. Aus $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot \text{nmp}]$ werden zuerst Cl_2 und anschließend $\frac{1}{2} \text{H}_2$ abgespalten. Nachfolgend wird nmp freigesetzt und Al^0 abgeschieden.

Abhängig von den Substrat- und Precursortemperaturen wurden einerseits Strukturen bestehend aus einzelnen Kristallen und andererseits Fasern hergestellt. Entstehungsmechanismen für diesen Strukturen wurden diskutiert (Kap. 3.4.4):

Kristallentstehung:

- Durch Bildung von Mesokristallen, die durch orientierte Anlagerung und kristallographisches Schmelzen von Al-Clustern in Gegenwart von nmp entstehen.
- Das am Aluminium gebundene nmp (2. Vorschlag) kann einerseits eine Verlangsamung der Kristallbildung und andererseits wie eine „Capping Agent“ bewirken, was zu gut ausgebildeten Oktaedern und deutliche ausgeprägte Orientierung führt.

Faserentstehung:

- durch Wachstum von Whisker
- durch Bildung von 1D-Mesokristallen

Um die Whiskerbildung besser zu verstehen, wäre eine genauere Untersuchung mittels TEM angebracht.

Es wurde vorgeschlagen, dass die Entstehung der ein oder anderen Struktur, sowie die mehr oder weniger ausgeprägte Orientierung der nmp-Konzentration in der Gasphase sowie zu möglichen Anbindung von nmp auf Aluminium zurückzuführen wäre. Bei höheren Substrat- und Precursortemperaturen wäre die nmp Konzentration in der Gasphase und die Wahrscheinlichkeit, dass das nmp am Aluminium gebunden bleibt, kleiner als bei geringeren Temperaturen. Dadurch geht einerseits die Orientierung verloren und andererseits wird die Faserbildung begünstigt.

Dünne und diskontinuierliche Al^0 -Schichten wurden bezüglich ihrer **SERS**-Eigenschaften mit Hilfe von Rhodamine B als Test-Material untersucht (Kap. 6.2). Die Kombination **Glas-Substrat/Al/Gold** lieferte die **besten Ergebnisse** bezüglich der Verstärkung des Raman-Signals. Weitere Versuche wären aber angebracht, um diese ersten Ergebnisse zu bestätigen. Außerdem wäre der Vergleich mit einer Probe mit der einfachen Kombination Glas/Gold sinnvoll, um die Wirkung der Al-Schicht von der Wirkung der Gold-Beschichtung zu unterscheiden. Dies war in dieser Arbeit wegen Zeitmangel nicht mehr möglich.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem **Plasma-CVD-Verfahren**. Während die Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ mittels Plasma-CVD zu **keiner Schichtbildung** führt (Kap. 4.3), war die Zersetzung von $[\text{AlH}_2\text{O}^t\text{Bu}]_2$ erfolgreich. **Transparente gelbische amorphe feinkörnige Al_2O_3 -Schichten entstanden**. Sie enthielten organische Verunreinigung. Nano- Al_2O_3 -Kristallite waren an der Schichtoberfläche eingebettet. Diese Schichten wurden als Biooberfläche getestet. Als Zelle wurden glatte Muskelzellen eingesetzt. Die mitochondriale dehydrogenase-Aktivität wurde für unbehandelte und nach KOH-Ätzung behandelte Oberfläche nach 1 und 3 Tagen Inkubation bestimmt. Die behandelten Proben zeigten hierbei die größte Viabilität. Es war keine ausgeprägte Toxizität der Proben, weder unbehandelt noch behandelt, zu verzeichnen.

Es lässt sich durch den Vergleich der Ergebnisse der Zersetzung von $[\text{AlH}_2\text{O}^t\text{Bu}]_2$ und $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ mittels thermischer CVD und PECVD die folgenden Schlussfolgerungen ziehen (Kap. 5):

- Ist die Zersetzung eines Precursors mittels thermischer CVD erfolgreich, ist davon aber nicht ableitbar, dass er für Plasma-CVD auch geeignet ist. Die Voraussetzungen für einen erfolgreichen Prozess weichen je nach der Art CVD-Prozesses ab. Um für PECVD geeignet zu sein, muss ein Precursor unter Raumtemperatur bei Prozessdruck sublimieren und darf nicht zu reaktiv sein.
- Die Heizung und das Plasma haben nicht denselben Einfluss auf die Zersetzung des Precursors und die resultierende Schicht. Ist die Zersetzung eines Precursors mittels thermischer und Plasma-CVD erfolgreich, führt sie in beiden Fällen aber zu unterschiedlichen Ergebnissen. Im Plasma werden Radikale erzeugt, die weiter reagieren und die die Schicht bilden. Die Entstehung einer kristallinen Phase wird aber durch das Plasma behindert. Bei der thermischen CVD können über die Temperatur verschiedene

Reaktionswege eingeschlagen werden, was unterschiedliche Schichtstrukturen und Schichtzusammensetzungen ermöglicht.

- Des Weiteren hat die Reaktorgeometrie einen Einfluss auf die Reinheit der Schicht. Bei der thermischen CVD war der Precursorfluss parallel zum Reaktionsrohr und in derselben Richtung wie die Pumpenrichtung. Die Nebenprodukte waren dadurch schnell entsorgt und blieben nicht in der Nähe der Schicht, was deren Inkorporierung in die Schicht verhindert. Bei dem Plasma-CVD-Versuch war der Precursorfluss senkrecht zur Pumpenrichtung. Die Nebenprodukte blieben länger in der Nähe der Schicht und konnten teilweise darin inkorporiert werden.
- In unserem Fall wurde der Parameter Temperatur durch den Parameter Plasma überdeckt.
- Das Plasma-CVD-Verfahren ist weniger verunreinigungsempfindlich als das thermische CVD-Verfahren, da sich dort die Verunreinigungen an der Plasmaerzeugung beteiligen.
- Es wurde gezeigt, dass die in dieser Arbeit verwendete Plasma-Anlage nicht wirklich geeignet war, da sie zu groß und nicht total dicht war sowie eine nicht optimale Precursorzufuhr hatte. Außerdem wurde die Reaktionskammer bei jedem Versuch mit Luft kontaminiert. Dies war unvermeidbar. Bei der thermischen CVD verhindert ein kontinuierlicher N_2 -Fluss die Kontamination der Reaktionskammer mit der Luft. Ihr Einsatz als thermische CVD (ohne Plasma aber mit Heizung) führte nicht zu den erwarteten Ergebnissen. Es wäre sinnvoll, eine ähnliche Arbeit in einer Labor-PECVD-Anlage durchzuführen.

Obwohl sie zwei Varianten von einem Prozess darstellen, **führen Plasma-CVD und thermische CVD nicht zu denselben Ergebnissen** und sind deshalb je nach Beschichtungswünschen einzusetzen. Ist eine Beschichtung auf temperaturempfindlichen Substraten wie Polymer oder auf Substraten mit komplizierten Formen gewünscht, kommt das Plasma-CVD-Verfahren in Frage. Sind kristalline Schichten, oder besondere Strukturen wie Nanowires gewünscht, ist eher das thermische CVD-Verfahren zu empfehlen.

8. Durchführung der Experimente und Charakterisierung

8.1. PECVD

8.1.1. Reaktor

Die in dieser Arbeit verwendete Plasma-CVD-Anlage war einen Prototyp der Plasma electronic GmbH (Porto). Sie bestand aus

- einer Steuerschrank mit integrierter SPS (Speicher Programmierbaren Steuerung)
- einen RF-Generator (13,56 MHz, Typ Dressler Cesar 1312)
- Ein Evakuierungssystem bestehend aus einer Drehschiebpumpe (Leybold Trivac D65 BCS PFPE) und eine Rootspumpe (Leybld Ruvac 1001 PFPE)

Die Leistungstellung erfolgte durch die Steuerung (0-1200W). Einen Filter (Polyester Filter, Oerlikon) wurde zwischen der Reaktionskammer und dem Evakuierungssystem gebaut, um die Pumpen zu schützen. Eine Heißplatte (RT-400 °C) wurde nachträglich eingebaut.

8.1.2. Durchführung des Experiments

Als Probe wurden 5*5*1 und 10*10*1 mm Glas (Objekträger der Firma Menzel-Gläser, Geputzt, ohne Vorbehandlung) und Edelstahl (AISI 316 L, goodfellow) Substraten verwendet. Die Proben wurden zuerst mit Aceton gereinigt, dann 10 Minuten im Ultraschallbad mit Ethanol behandelt, und anschließend luftgetrocknet. Nach der Reinigung wurden die Proben auf die Heißplatte gelegt. Die Kammer wurde bis auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert. Die Heißplatte wurde schrittweise zu der gewünschten Temperatur erhitzt. Die Proben wurden konduktiv erhitzt. Es wurde angenommen, dass die Proben dieselbe Temperatur wie die Heißplatte annahmen. Anschließend wurden die Prozessgase mit ihrem jeweiligen Volumestromverhältnis eingelassen. Nach fünf Sekunden Homogenierungszeit, in welcher eine gleichmäßige Gasverteilung erreicht wurde, wurde der Generator auf die gewünschte Leistung eingestellt und eingeschaltet. Das Plasma wurde dadurch gezündet. Nach der Zündung des Plasmas war eine Wartezeit von einer Minute für die Reinigung der Proben und die Stabilisierung des Plasmas erforderlich. Erst dann konnte das Precursorventile per hand geöffnet werden. Nach Abschluss der Beschichtungsphase wurde die Precursorzufuhr gestoppt, und das Plasma einige Minuten erhalten, um eine Umsetzung der Restmenge an Precursor abzuschließen. Nach Abkühlung den Proben unter Vakuum wurde die Anlage belüftet. War eine Erhitzung der Probe gewünscht, erfolgte dies nach der Evakuierung der Anlage und vor der Plasma-Anzündung. Der Prozesslauf ist in Abbildung 8.1 dargestellt.

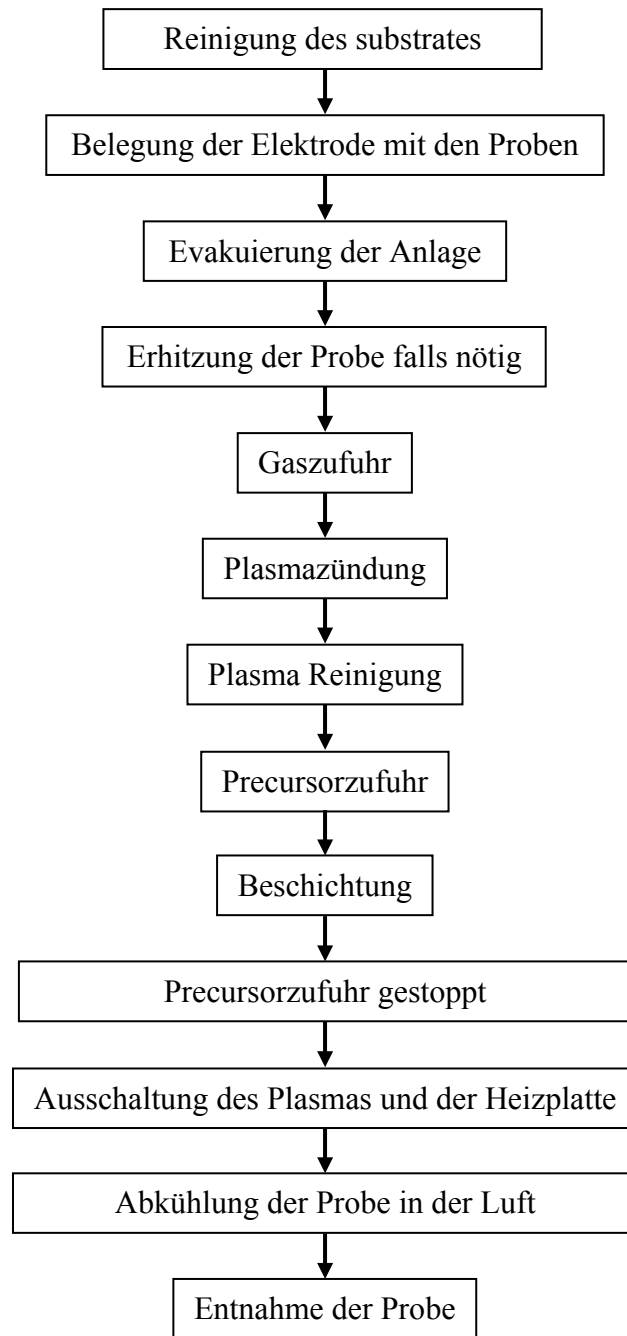


Abbildung 8. 1 Prozesslauf eines PECVD-Experiments

8.2. Thermische CVD

8.2.1. Reaktor

Die thermische-CVD Versuche wurden in einem horizontalem Cold-Wall Reaktionsrohr aus Borosilicatglas durchgeführt. Zur Erwärmung der Substrate wurde ein Hochfrequenzgenerator der Firma Linn High Term vom Typ HTG/0.5 benutzt, entweder direkt durch Induktion (Metallsubstrate) oder indirekt durch Platzierung des Substrats (Glas) auf dem Graphitsubstrathalter.

Die Messungen und die Steuerung der Substrattemperatur erfolgten über ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement, an das ein Temperaturregler 0-10 V gekoppelt war.

Das Vakuum wurde durch eine Drehschieber-Vakuumpumpe (Vacuubrand) erzeugt. Als Schutzgas wurde vorgetrocknetes Stickstoff verwendet.

8.2.2. Durchführung des Experiments

Als Probe wurden 5*5*1 und 10*10*1 mm Glas (Objekträger der Firma Menzel-Gläser, Geputzt, ohne Vorbehandlung) und Edelstahl (AISI 316 L, goodfellow) Substraten verwendet. Die Proben wurden zuerst mit aceton gereinigt, dann 10 Minuten im Ultraschallbad mit Ethanol behandelt, und anschließend luftgetrocknet. Nach der Reinigung wurden die Proben auf den Probehalter gelegt.

Zu Beginn eines CVD-experimentes wurde die komplette evakuiert. Anschließend wurde die CVD-Apparatur mit Schutzgas geflutet und unter einem leichten Stickstoffdruck mit einem Glaskolben mit dem jeweiligen Precursor über eine gefettete Schliffverbindung verbunden.

Nach Anbringung des Precursorkolben wurde die Verbindung zum eigentlichen Reaktorraum durch einen zwischengeschalteten Glashahn abgetrennt. Die Reaktorkammer wurde auf das gewünschte Vakuum evakuiert und anschließend dem jeweiligen Substrat bzw. der Graphitprobenhalter auf die benötigte Temperatur erhitzt. An dieser Stelle richteten sich die weiteren Arbeitsschritte je nach dem Precursor. Bei der Zersetzung von $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$ wurden zusätzlich das Precursorkolben und das Reaktionsrohr bei derselben Temperatur erhitzt. Dies war für den $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ nicht notwendig. Wenn die für das jeweilige CVD-Experiment benötigten Prozessparameter wie Druck und Temperatur erreicht waren, konnte der Hahn zwischen dem Precursorkolben und der Reaktionskammer so geöffnet sein, dass die gewünschte Precursordruck erreicht wurde. Nach Abschluss der Beschichtungsphase wurde die Precursorzufuhr gestoppt, alle Hitzegegeräte ausgeschaltet und die Proben unter Vakuum abgekühlt. Bei Raumtemperatur wurde das

Precursorkolben unter Stickstoff entfernt, die Reaktionsrohr abgebaut und die Proben entnommen. Der Prozesslauf ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

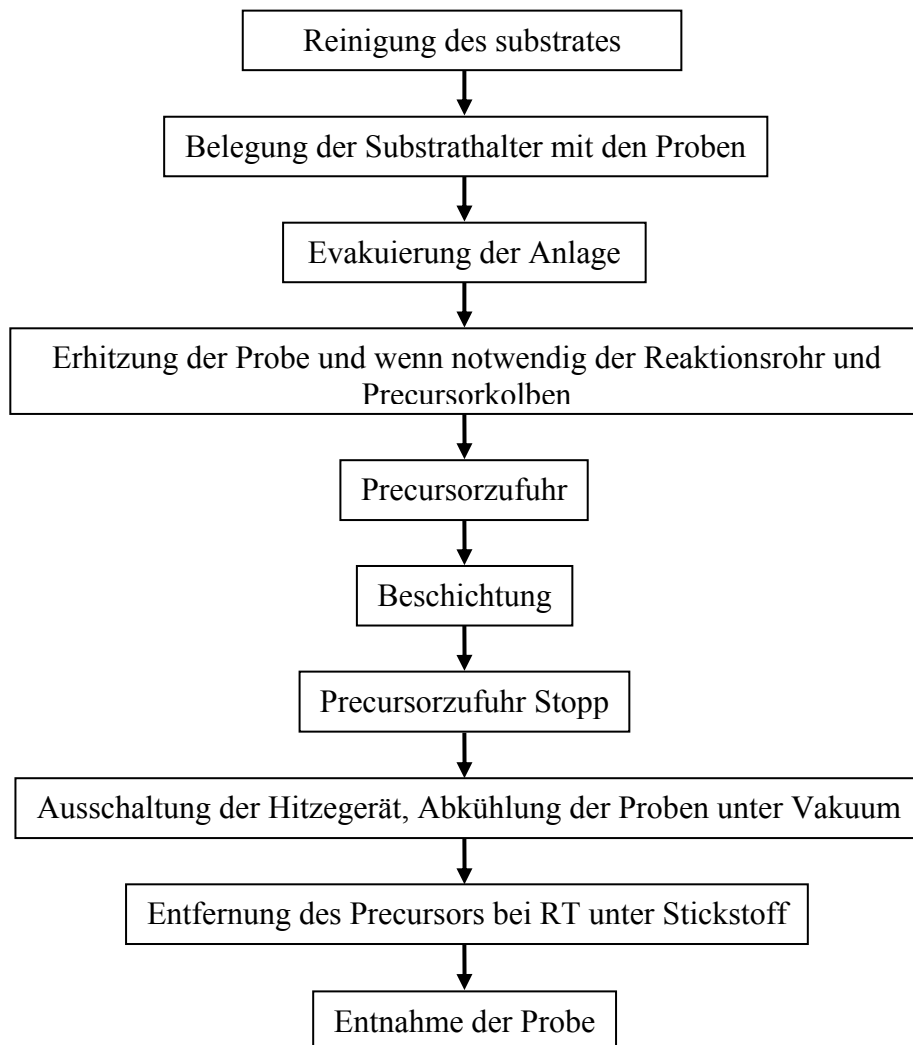


Abbildung 8. 2 Prozesslauf eines thermischen-CVD-Experiments

8.3. Fluoreszenz

8.3.1. Fluoreszenz Mikroskop

Fluoreszenz-Bilder wurden mit einem Nikon eclipse 50i aufgenommen. Und mit dem NIS-Element BR 3.oX software verarbeitet.

Tabelle 8. 1 *Verwendete Farbstoffe*

Farbstoff	Anregung (nm)	Emission (nm)
PI	536	617
FDA	485	520
Hoechst	346	460
Phalloidin	540-545	570-573
Calcein blue	370	435

8.3.2. Protokolle für die Färbung

Propidiumiodide (PI)

Nach Fixierung (mit 4 % Formaldehyd) und Permeabilisierung (mit 0.1 % Triton X 100) wurden die Zellen in Dunkelheit bei Raum Temperaturen mit einer Propidiumiodid Lösung (15 μ M) inkubiert. Nach 5 Minuten wurden die Zellen mit PBS gewaschen und anschließend eingebettet.

Fluoresceindiacetate (FDA)

Nach Fixierung (mit 4 % Formaldehyd) und Permeabilisierung (mit 0.1 % Triton X100) wurden die Zellen in Dunkelheit bei RT mit einer Fluoresceindiacetat Lösung (15 μ g/ml) inkubiert. Nach 5 Minuten wurden die Zellen mit PBS gewaschen und anschließend eingebettet.

Hoechst 33342

Nach Fixierung (mit 4 % Formaldehyd) und Permeabilisierung (mit 0.1 % Triton X100) wurden die Zellen in Dunkelheit bei RT mit einer Hoechst Lösung (2 μ g/ml) inkubiert. Nach 10 Minuten wurden die Zellen mit PBS gewaschen und anschließend eingebettet.

Phalloidin - Tetramethylrhodamine B isothiocyanate

Nach Fixierung (mit 4 % Formaldehyd) und Permeabilisierung (mit 0.1 % Triton X100) wurden die Zellen in Dunkelheit bei RT mit einer Phalloidin Lösung (0.16 μ M) inkubiert. Nach 30 Minuten wurden sie mit PBS gewaschen und anschließend eingebettet.

Calcein Blue

Nach ein und drei Wochen Inkubation wurde die Calcium Abscheidung mittels Calcein Blue (30 μ M) eine Nacht in Dunkelheit gefärbt. Danach wurden die osteogen differenzierten Proben mit 4 % Formaldehyd fixiert.

8.4. Analysemethoden

Elementare Analyse

CHN

Die zermörserte Proben wurden in Zinnschiffchen eingewogen und luftfrei zusammengepresst. Danach konnten sie direkt dem Autosampler des Gerätes vario EL III der CHNS-Analyse unterzogen werden.

Verbrennungsrrohrtemperatur: 1150 °C

Reduktionsrohrtemperatur: 850 °C

Temperatur der CO₂-Säule: 110 °C

Temperatur der H₂O-Säule: 150 °C

Temperatur der SO₂-Säule: 210 °C

Aluminium

Die Proben wurden zermörsert. Nach Überführung in einem 50 ml Messkolben wurde die Probe mit einem Säuregemisch aus 1ml HNO₃ + 1ml H₃PO₄ + 1ml H₂SO₄ und 500 µm H₂O versetzt und 15 min bei 350 °C vollständig aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wurde die Aufschlusslösung 1:10 verdünnt und mit ICP OES (ICP OES Ultima 2 der Firma Horiba Jobin Yvon) gemessen.

FTIR-ERAS

Zur Aufnahme von Infrarotspektren von Schichtproben auf Stahl kam die Fouriertransformationsinfrarot (FTIR)-Spektroskopie zum Einsatz, wobei alle Spektren in der External-Reflection-Absorption-Spectroscopy (ERAS)-Technik aufgenommen wurden. Das Gerät war ein Bruker-IFS66v-FTIR-Spektrometer (Arbeitskreis Prof. W. Possart, Universität des Saarlandes). Dabei kam ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes MCT-Detektor zum Einsatz. Die interne Kammer wurde kontinuierlich mit trockener, CO₂-reduzierter Luft gespült. Das Ergebnis der Probenmessung wurde durch das Spektrum einer Referenzmessung (unbeschichtetes Substrat) dividiert. Alle Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von 70° mit p-polarisierter IR-Strahlung durchgeführt.

FT-IR

Zur Aufnahme von Infrarotspektren vom Precursor kam die Fouriertransformationsinfrarot (FTIR)-Spektroskopie zum Einsatz, wobei alle Spektren in der Attenuated Total Reflection (ATR)-Technik aufgenommen wurden. FT-IR Spektren wurden an IR-Spektrometer vom Typ Tensor 27, der Firma Bruker mit Golden Gate Aufsatz aufgenommen.

Eine geringere Probenmenge wurde auf den ATR-Kristalle des Golden Gate Aufsatzes hingelegt. Die Hintergrundmessung erfolgte vor der Messung gegen Luft.

UV-vis-NIR

UV-vis-Spektren wurden mit einem UV-vis-NIR-Spektrometer des Typs Cary 5000 von Varian angefertigt. Der gemessene Spektralbereich liegt bei 300 bis 3000 Wellenlänge. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor jeder Messung wurde eine Referenzmessung gegen Glas angefertigt.

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden mit einem Aramis-Spektrometer der Firma Horiba Jobin Yvon.

NMR Spektroskopie in Lösung

^1H und ^{13}C -NMR-Spektren werden mit einem AC 200F NMR Spektrometer der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Benzol mit 5vol%-igem Anteil an D6-Benzol als Locksubstanz verwendet.

 $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$

1H-NMR	4,05 ppm	$-\text{AlH}_2$
	1,213 ppm	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

13C-NMR	30.36 ppm	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	76,43 ppm	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

 $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$

1H-NMR	2.42-2.37 ppm	$\alpha\text{-CH}_2\text{-, nmp}$
	2.08 ppm	$-\text{CH}_3\text{, nmp}$
	1.25-1.14 ppm	$\beta\text{-CH}_2\text{-, nmp}$
	1.08-1.00 ppm	$\gamma\text{-CH}_2\text{-, nmp}$

13C-NMR	54.17	α -CH ₂ -, nmp
	42.59	-CH ₃ , nmp
	23.14	β -CH ₂ -, nmp
	22.14	γ -CH ₂ -, nmp

²⁷Al solid NMR

NMR solid state NMR Spektrum wurde mit dem MSL200S der Firma Bruker/Karlsruhe.

Magnet: 200MHz/4.7 Tesla

Messfrequenz: 52.1 MHz

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Zur Bestimmung der Oberflächenchemie der Schichten wurde die Technik der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: XPS) verwendet. Die Messungen wurden an der Flinders University, Adelaide, Australien, in der Gruppe von Prof. N. Voelcker durchgeführt. Alle Spekten wurden in einem Ultrahochvakuum Apparatur von SPECD (Berlin, Deutschland) mit einer nicht-monochromatic Mg und Al K α Quelle. Die Spekten wurden mit einem hemisphärisch Phoibos 100 energy Analysator from SPECS aufgenommen. Der Winkel zwischen die X-Ray-Strahlung und der Analysator war 54°. Die XPS-Spektren wurden mit der MG K α Quelle bei einer Anode-Spannung von 12 KV und einem Emissionstrom von 100 W aufgenommen. Die Druck im Gerät war $\approx 5 \times 10^{-9}$ mbar während der Messung. Die Elementaranalyse wurde durch die Spektrum-Peak-Fläche mit Hilfe vom Casa XPS-Programm Version 2.3.10 (Casa Software Ltd, cheshire, UK) bestimmt.

Massenspektroskopische Messungen

Zur Analyse der Gasphase wurde einen Massenspektrometersystem vom Typ GAPAS von der Firma Vacom an die CVD- Anlage angekoppelt.

Technische Daten: Messbereich 1-300 amu

Arbeitsdruckbereich 10^{-4} mbar-1000 mbar

Massenspektrometersystem: Dymaxion Massenspektrometer

Rasterelektronenmikroskope (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die 5*5 mm Probe wurden auf den Kohlenstofffilm geklebt, mit Silberleitlack kontaktiert, und mit einer Goldschicht bedampft (JEOL JFC-1300).

Die REM Aufnahmen wurden mit einem JSM-7000F der Firma JEOL durchgeführt. EDX Analysen wurden mit einem EDAX Model PV7000/10 der Firma Ametek Process Instrument durchgeführt.

Rasterkraft Mikroskopie

Zur Bestimmung der Topographie wurden Bilder im Kontakt Mode aufgenommen.

Gerät: JEOL JSMP 5200 und JPK Nanowizzard.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Proben wurden mittels FIB (Helios Nanolab 600, von FEI) vorbereitet. Eine Probelamelle wurde senkrecht zu der Schichtoberfläche geschnitten und bis einer Dicke unterhalb 100 nm poliert. Das verwendete TEM ist vom Typ CM 200 electron microscope der Firma Philips (Niederland). Die Aufnahmen wurden bei 200 keV aufgenommen.

Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichten vor und nach Reibungstest wurden mit einem digitalen Mikroskop vom Typ Keyence VHX 600 durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie

Ein Bruker AXS D8 stand zu Verfügung. Die Reflexe wurden in einem 2 θ -Winkelbereich zwischen 36° und 80° mit einer Schrittweite von 0.02° und einer Scangeschwindigkeit von 4s/Schritte aufgenommen.

Die Bestimmung der erhaltenen Phasen erfolgte mit der Referenzdatenbank der Joint Commission of Powder Diffraction Standard (JCPDS).

Zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße wurde anhand der Signalverbreitung die Scherrer-Formel angewendet:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

d entspricht der mittleren Kristallitgröße, K ist eine Konstante (≈ 1), λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, β die Halbwertbreite der Signale und θ der Beugungswinkel.

Die Untersuchung der Textur und die Reflektometrie Messungen wurden an einem Philips X'Pert MRD vier Kreise X-Ray Diffraktometer mit einer Probe-Hängebühne ausgestattet, ausgeführt.

Die Reflektometrie-Messungen zur Dichte-Bestimmung wurden bei 2θ zwischen 0° und 6° mit einer 0.002° Stufe und 60s/Stufe durchgeführt.

Zur Messung der Textur gemäß der $\sin^2\Psi$ Berechnung Methode, wurden Fokuspunkte in den parallel Strahl Geometrie durch einen X-Ray Linse eingefallende Strahl mit einem gebeugte Strahl als Kollimator kombiniert.

Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von $0^\circ \leq \Psi \leq 85^\circ$ mit 5° Stufen in Kombination mit einer Drehung um den ϕ -Axis, der zwischen $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ mit 5° -Stufe variierte, durchgeführt. Ψ ist der Winkel zwischen der Probe-Flächennormal und der Ausmessungsrichtung. ϕ ist die Azimut-Werte.

Beide Diffraktometer wurden bei 40 kV und 40 mA, mit einer $\text{CuK}\alpha$ -Strahlungsquelle ($\lambda = 0.154$ nm) verwendet.

Benetzungswinkel

Zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens der Kontaktwinkel von Wasser wurde einen Krüss Goniometers (Krüss GmbH, Deutschland) angewendet.

Ellipsometrie

Zur Bestimmung des Brechungsindex n der Schichten wurde ein spektroskopischer Ellipsometer vom Typ M-2000 IA-SE, J.A. Woollam co. Inc angewendet. Die Rückseite den beschichteten Glassubstraten wurde geschwärzt, um störende Reflexionen der Probenrückseite und der Messfläche zu vermeiden. Der Brechungsindex wurde standardmäßig für die Wellenlänge der Grünen Quecksilber ($\lambda = 546.04$ nm) bestimmt.

Dielektrische Eigenschaften[127]

Zur dielektrischen Charakterisierung wurden die über Elektroden Schichten mit einem Präzisions-LCR Meter (4284A, Agilent Technologies, USA) in einer Plattenkondensatoranordnung gemessen. Aus der gemessenen Kapazität des Kondensators C_c ergibt sich die Dielektrizitätskonstante der Schichte ϵ .

Nanoscratch Messung

Zur Quantifizierung der Schichthaftung auf dem Substrat wurde die Technik „Nanoscratch“ angewendet. Bei dieser Methode scannt eine Spitze (Cantilever) die Oberfläche auf zwei Millimeter mit zunehmender Kraft.

Parameter: Anfangsbelastung: 1 mN

Endbelastung: 130 mN

Belastungsrate: 258 mN/min

Geschwindigkeit: 9,58 mm/min

Instrument: NST S/N: 02-0118

Stempel: Rockwell, ST-022, Diamant, 2 μm Durchmesser

Nanohärte Messung

Die Nanohärte Messungen wurden mit einem Ti-950 der Firma Hysitron durchgeführt.

Reibungstest

Der Reibungstest wurden mit einem Crockmeter dem Typ CM-5 AATCC der Firma Atlas textile testing products durchgeführt.

8.5. Synthese den Precursore $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ und $[\text{Cl}_2\text{AlH}\cdot 2\text{nmp}]$

8.5.1. Tert-butoxyalan

Das precursor wurde nach bekannten Weg synthetisiert [97], [128]. In einem Dreihalskolben mit Rühraggregat und zwei Tropftrichtern werden 4.554 g (120 mMol) Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) eingewogen und unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff 80 ml Diethylether ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend unter ständigem Rühren aufgetaut.

In einem 100 ml-Kolben werden bei Kühlung 5.334 g (40 mMol) Aluminiumchlorid (AlCl_3) in 50 ml Diethylether gelöst und unter Rühren aufgetaut. Das Reaktionsgemisch wird vollständig in einem der beiden Tropftrichter überführt.

In einem 50 ml-Kolben werden 11.86 g (14.86 ml, 160 mMol) *tert*-butanol ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{COH}$) in 20 ml Diethylether gelöst. Das Reaktionsgemisch wird in einem Tropftrichter überführt.

Zunächst wird das Aluminiumchlorid-Diethylether-Gemisch zügig unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff dem Lithiumaluminiumhydrid-Diethylether-Gemisch zugetropft. Anschließend wird,

unter Wasserstofffreisetzung, das *tert*-Butanol-Diethylether-Gemisch zugetropft und eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Entfernung des ausgefallenen Lithiumchlorid (LiCl) wird das Reaktionsgemisch abgefrittet and anschließend der Diethylether unter Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende Feststoff wird durch Sublimation bei Raumtemperatur unter 1 mbar in ein mit Trockeneis/Aceton gekühltes Sublimationsrohr sublimiert. Die Verbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten.

8.5.2. N-Methylpyperidine stabilisiertes Dichloro alan

Der Precursor wurde nach bekanntem Weg synthetisiert[1, 12]. In einem Dreihalskolben mit Rühraggregat und zwei Tropftrichtern werden 0.5 g (13.17 mMol) Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) eingewogen und unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff 80 ml Diethylether (C₂H₅2O) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend unter ständigem Rühren aufgetaut.

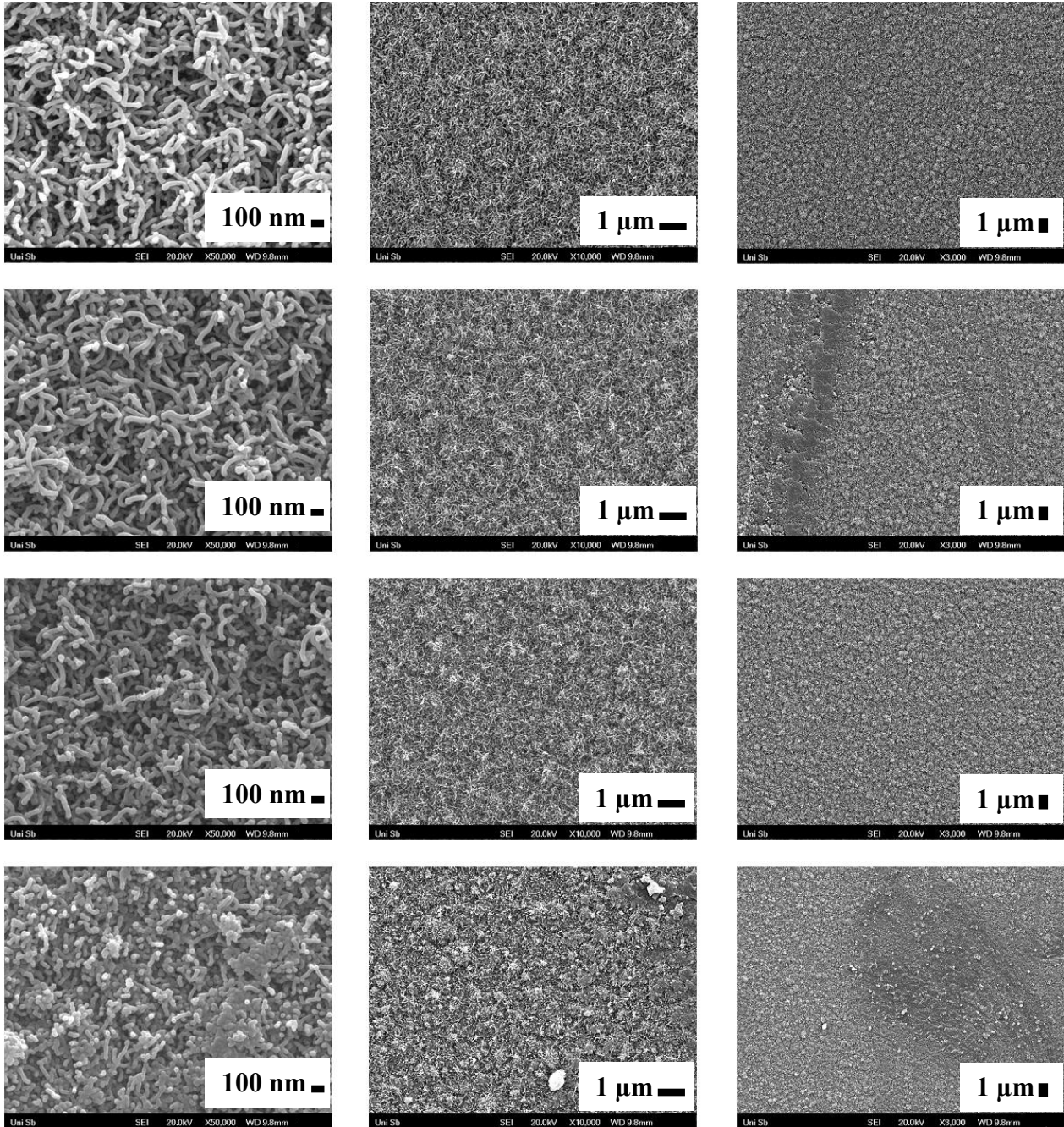
In einem 100 ml-Kolben werden bei Kühlung 5.27 (39.5 mMol) Aluminiumchlorid (AlCl₃) in 50 ml Diethylether gelöst und unter Rühren aufgetaut. Das Reaktionsgemisch wird vollständig in einem der beiden Tropftrichter überführt.

Zunächst wird das Aluminiumchlorid-Diethylether-Gemisch zügig unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff dem Lithiumaluminiumhydrid-Diethylether-Gemisch zugetropft. Der gebildeten Suspension wurden 9.912 g (12.81 ml, 160 mmol) N-Methyl-Pyperidine nach 2 Stunden zugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung des ausgefallenen Lithiumchlorid (LiCl) wird das Reaktionsgemisch abgefrittet and anschließend der Diethylether unter Vakuum abgezogen

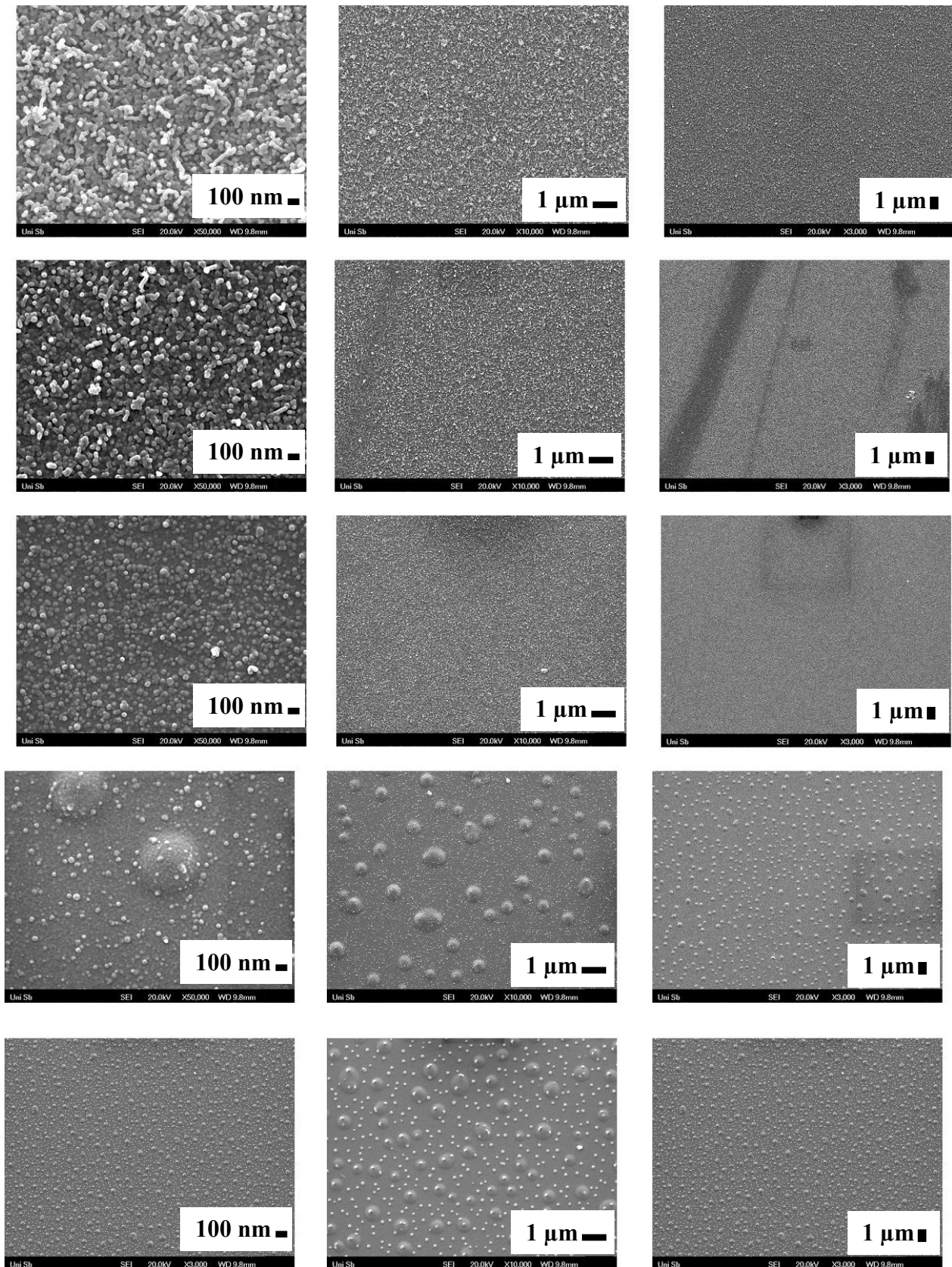
Nach Abziehen des diethylethers unter Vakuum wurde die Verbindung als farblose Farbstoff erhalten.

Anhang

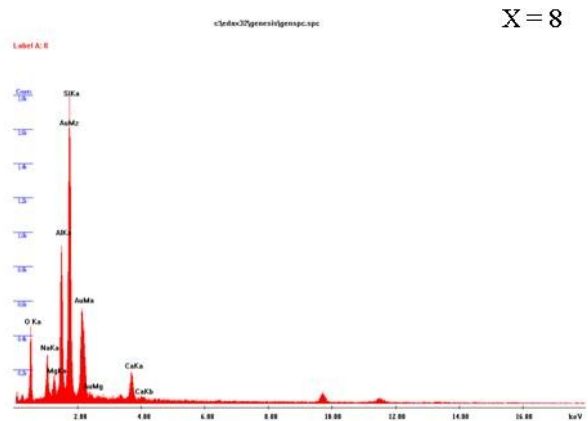
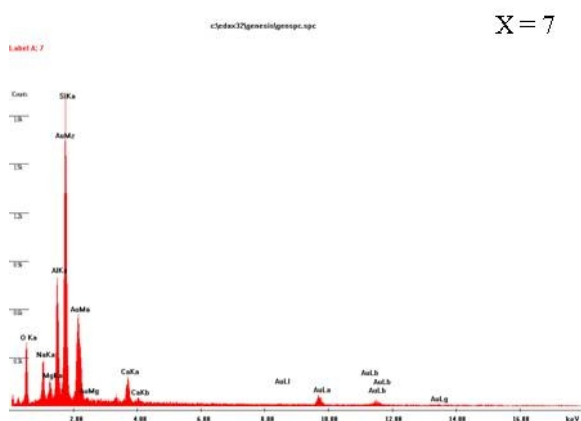
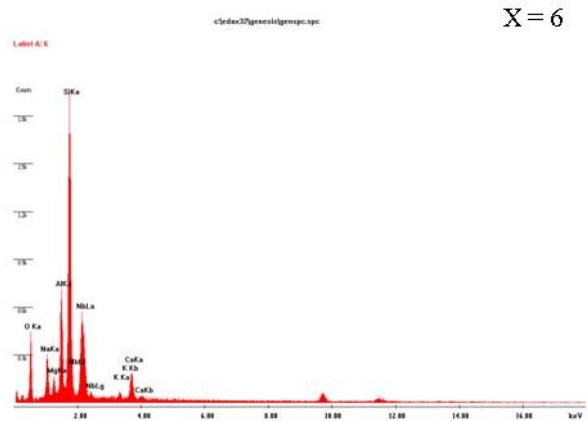
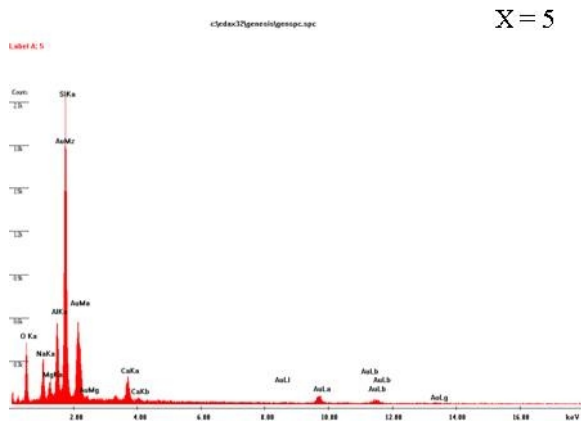
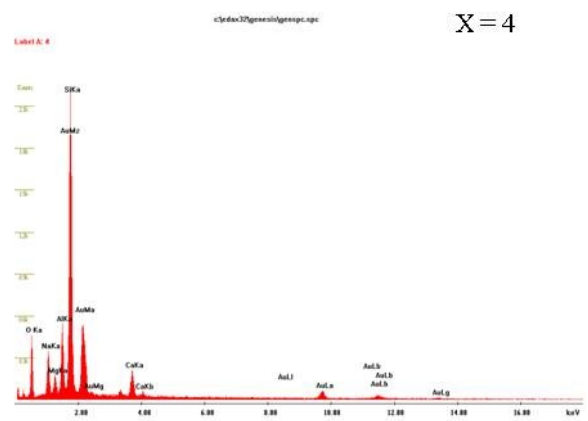
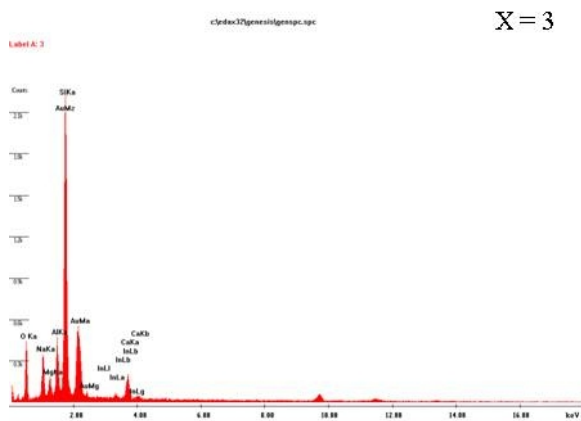
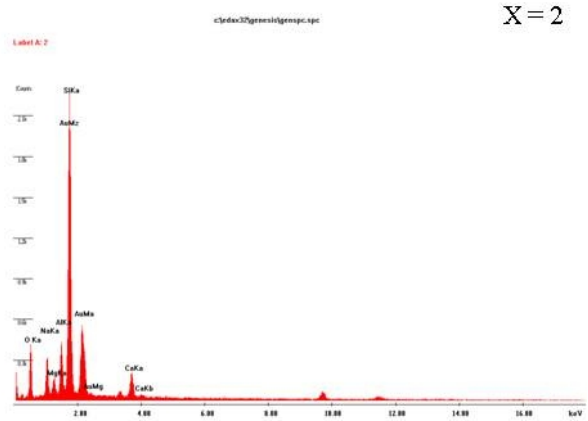
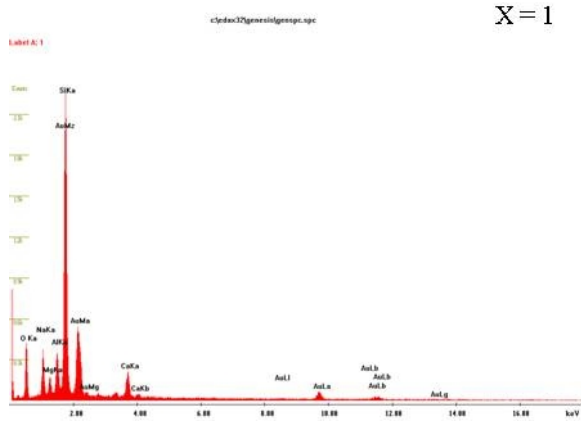
Kapitel III

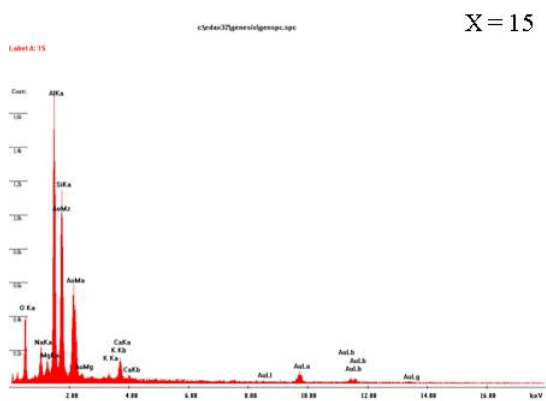
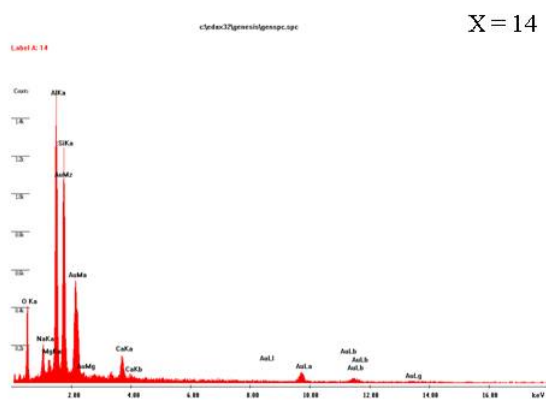
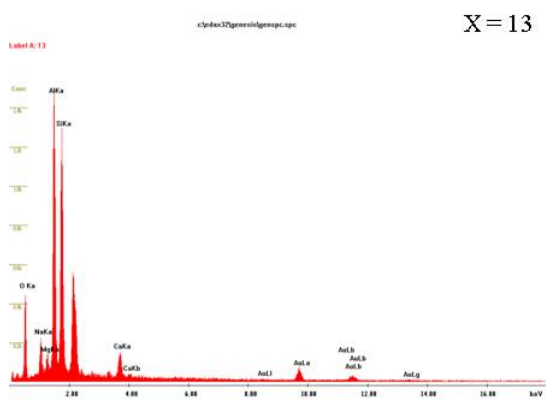
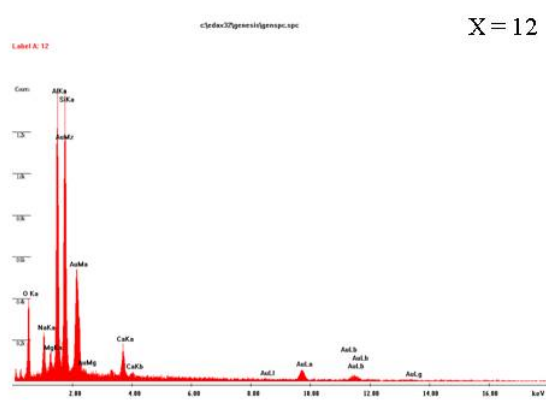
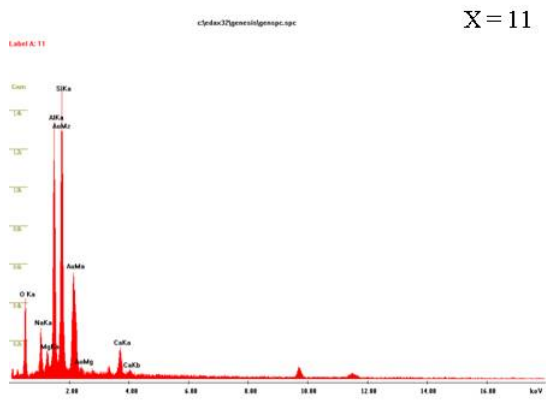
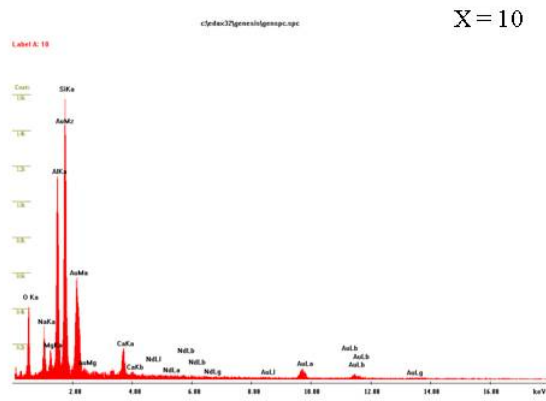
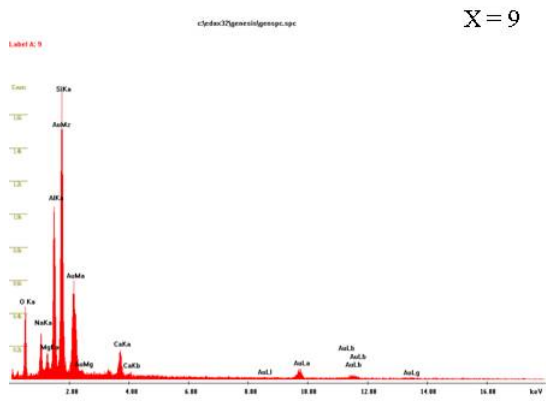


REM Bildern, die entlang eine Gradientenprobe aufgenommen wurden

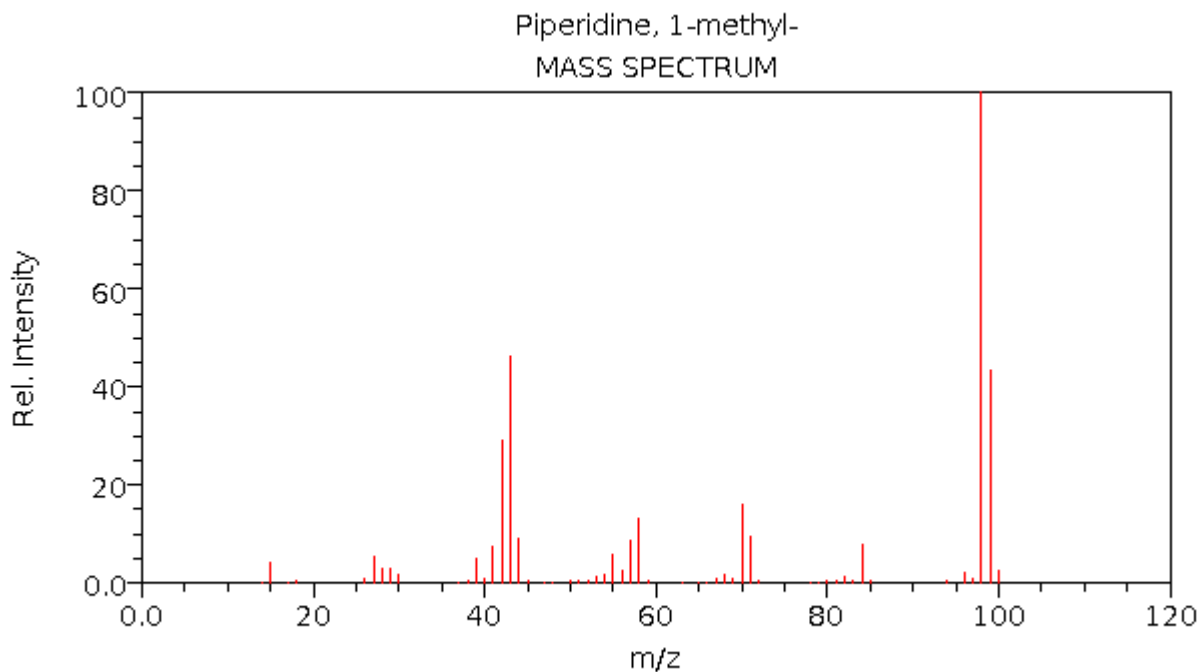


REM Bildern, die entlang eine Gradientenprobe aufgenommen wurden



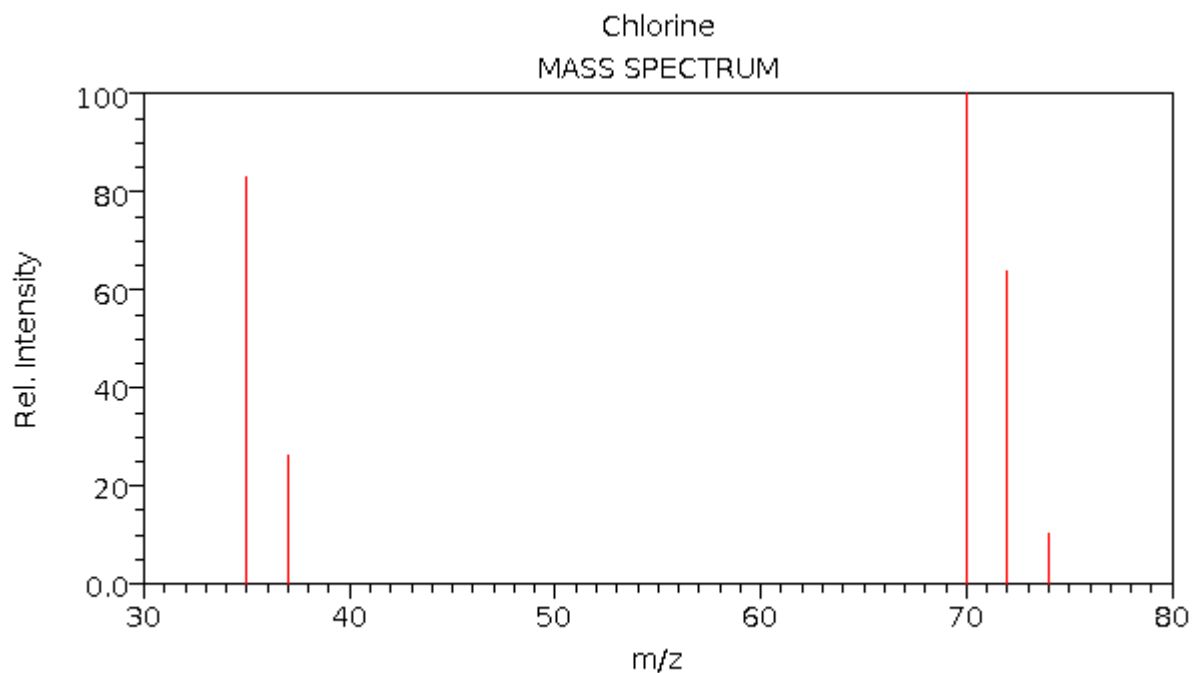


EDX-Spektren, die entlang eine Gradientenprobe genommen wurden



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

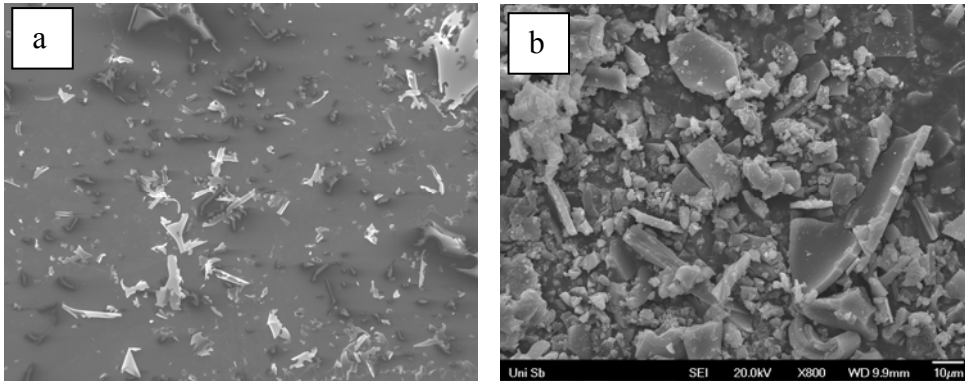
Massenspektrum des N-Methylpyperidin, nach der National Institut of standards and technology (NIST) database



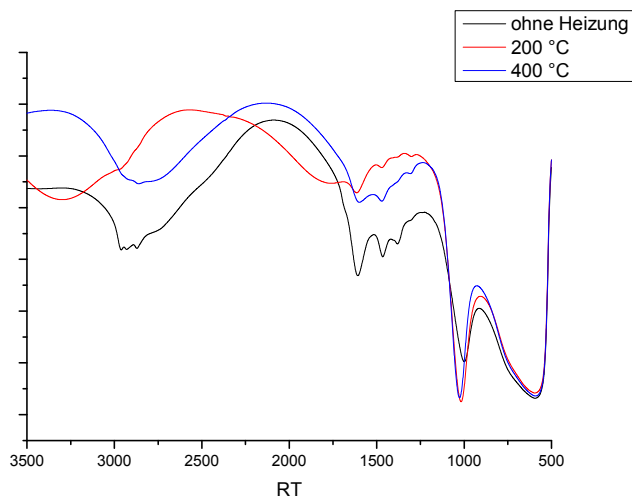
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

Massenspektrum des Cl₂, nach der National Institut of standards and technology (NIST) database

Kapitel IV

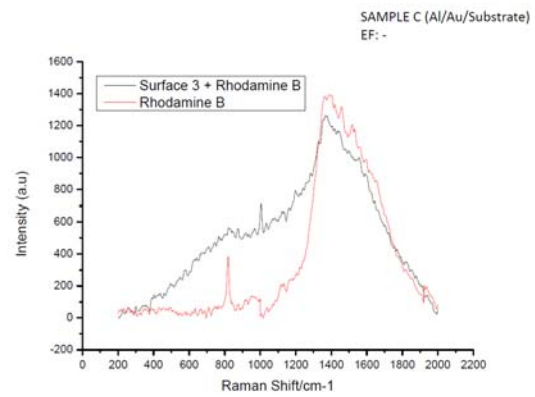
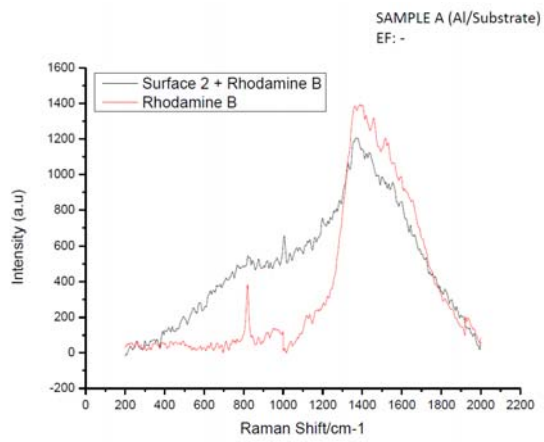


REM-Aufnahme Schichten, die in der PECVD-Anlage aber ohne Plasma (a) und die mittels PECVD bei RT* mit einem O₂/Ar Plasma (b) hergestellt wurde



IR-ERAS-Spektren, Verfahren: PECVD, precursor: $[H_2AlOtBu]_2$, Substrat: Edelstahl, $T_{Substrat}$: ohne Heizung, 200, 400 °C, $T_{Precursor}$: RT, Abscheiddauer= 10 nm, $d_{Schicht}$: 100 nm, Messparameter: Einfallswinkel 70 °, p-Polarisation. Zweite Versuchsreihe.

Kapitel VI



SERS-Spekten für die Probe Glas/Al und Glas/Au/Al

Publikationen

M. Veith, J. Lee, M. Martinez Miró, C.Kaan Akkan, **C. Dufloux**, O.C. Aktas Bi-phasic nanostructures for functional application, Chem. Soc. Rev., 2012, **41**(15): p. 5117-30

M. Veith, **C. Dufloux**, C. O. Aktas, N. Voelcker, S. Rasi Ghaemi, Osteogenic differentiation by gradient Surfaces, in Vorbereitung

M. Veith, **C. Dufloux**, I. Grobelsek, C.O Aktas, Deposition of textured Aluminium layer on glass, in Vorbereitung

Vorträge

Comparison of two CVD processes for the decomposition of a tert- Butoxylane

C.Dufloux

Europäisches Graduiertenkolleg - Physikalische Methoden in der Strukturellen Erforschung Neuer Materialien GRK 532 / CDFA-03-05, Nohfelden, Saarland, Germany

23 January 2012

Decomposition of a tert- Butoxylane by plasma CVD

C.Dufloux

Europäisches Graduiertenkolleg - Physikalische Methoden in der Strukturellen Erforschung Neuer Materialien GRK 532 / CDFA-03-05

13 June 2012

AK Veith and CVD/Biosurfaces

C. Dufloux

Tag der Chemie, Universität des Saarlandes, Saarland, Germany

Presentation, 27 June 2012

Decomposition of Tert-Butoxylaluminiumdihydrid by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

C. Dufloux, C. Aktas, M. Veith

Tag der Chemie, Universität des Saarlandes, Saarland, Germany

07 Juli 2011

Poster

The key issue for cellular response to topography – identical surface chemistry

C. Dufloux, M.M.Miró, J.Lee, S.Brück, C.Aktas, M. Veith

4th International Symposium Interface Biology of Implants, Kurhaus, Warnemünde, Germany

10 May 2012

Decomposition of Tert-Butoxyaluminiumdihydrid by Plasma enhanced Chemical Vapor Deposition

C.Dufloux

Leibniz-Doktoranden-Forum der Sektion D 2012

Geschäftsstelle der Leibniz-Gemeinschaft, Berlin, Germany

7-8 June 2012

Decomposition of Tert-Butoxyaluminiumdihydrid by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

C. Dufloux, C. Aktas, M. Veith

Tag der Chemie, Universität des Saarlandes, Saarland, Germany

07 Juli 2011

Literaturverzeichnis

1. M. Veith, H.U. Wazir, T. Kirs, V. Huch, M. Zimmer, *Structural aspects of Chlorine-Aluminum Alkoxides*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2011. **637**: p. 923-929.
2. E.A. Sow, *Importance of CVD-process parameters for the synthesis of novel Al/Al₂O₃ and Ga/Ga₂O₃ composite nanostructures*, PhD Thesis, 2003, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.
3. S. Faber, *Herstellung von Metall-Metalloxid-Kompositen über MOCVD unter Verwendung neuerer Precursoren*, PhD Thesis, 1996, universität des Saarlandes, Saarbrücken.
4. M. Veith, S. Faber, H. Wolfgang, V. Huch, *(tert-Butoxy)aluminum and -gallium Hydrides*. Chem. Ber., 1996. **129**: p. 381-384.
5. C.B. Roberts, D.D. Toner, *Dihydrotrimethylsiloxylaluminium*. Acta chem. Scand, Ser. A, 1970. **9**(10): p. 2361-2362.
6. M. Veith, K. Andres., *Preparation of a thin film of Al/Al₂O₃ using a Single Source Precursor*. JNMN, 2003. **15-16**: p. 279-282.
7. M. Veith, E.A. Sow, V. Wener, C. Petersen, O.C. Aktas, *The transformation of Core/Shell Aluminium/Alumina Nanoparticles into Nanowires*. Eur. J. Inorg. Chem., 2008: p. 5181-5184.
8. C. Petersen, *Mikro- und nanostrukturierte Schichten mittels gasphasenabscheidung von [H₂AlO^tBu]₂ für den Einsatz in der Nanobiotechnologie*, PhD Thesis, 2007, Universität des Saarlandes, saarbrücken.
9. O.C. Aktas, *Functional Applications of Al/Al₂O₃ Nanowires: laser Assisted alpha Al₂O₃ Synthesis and Fabrication of Micro-/Nanostructured Surfaces for cell compatibility studies*, PhD Thesis, 2009, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.
10. E.W Fritscher, *Chemical vapour deposition mit silanen, heterometalloxiden und hydridoalkoxiden sowie Anwendungen*, PhD Thesis, 1997, Universität des Saarlandes, saarbrücken.
11. M. Veith, K. Andres, S. Faber, J. Blin, M. Zimmer, Y. Wolf, H. Schnöckel, R. Köppe, R. de Masi, S. Hüfner, *The metastable, glasslike solid-state phase of HAlO and its Transformation to Al/Al₂O₃ using a CO₂ laser*. Eur. J. Inorg. Chem., 2003: p. 4387-4393.
12. T. Kirs, *Synthese und Charakterisierung von neuartigen Halogenalanderivaten und deren Anwendung in der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD)*, PhD Thesis, 2011, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.
13. H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications*, Verlag: William Andrew Inc., 1999.

15. K.L Choy, *Chemical vapour deposition of coatings*. Prog. Matr. Sci., 2003. **48**: p. 57-170.
16. M-J. Hamden-Smith, T.T. Kodas, *Chemical Vapor Deposition of Metals: Part 1. An overview of CVD Processes*. Chem.Vap. Deposition, 1995. **1**(1): p. 8-23.
17. C. Laubner, *plasma-CVD-Beschichtungen- Möglichkeit und Ausblick*. Galvotechnik, 1999. **90**(8): p. 2244-2248.
18. I. Volintiru, M.Creatore, J.L. van Hemmen, M.C.M. van de Sanden, *Remote Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Aluminium Oxide Thin Films*. Plasma Processes Polym., 2008. **5**: p. 645-652.
19. J. Laimer, M. Fink., C. Mitterer, H. Störi, *plasma CVD of alumina-Unsolved problems*. Vacuum, 2005. **80**: p. 141-145.
20. K.P. Pande, V.K.R. Nair., D. Gutierrez, *plasma enhanced metal-organic vapor deposition of aluminium oxide dielectric film for device applications*. J. Appl. Phys., 1983. **54**(9): p. 5436-5440.
21. O. Kyrylov, R. Cremer, D. Neuschütz, *Deposition of alumina hard coating by bipolar pulsed PECVD*. Surf. Coat. Technol., 2003. **163-164**: p. 203-207.
22. S.F. Szymanski, M.T. Seman, C.A. Wolden, *plasma and gas-phase characterisation of a pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition system engineered for self-limiting growth of aluminium oxide thin films*. Surf. Coat. Technol., 2007, **201**: p. 8991-8997.
23. C.E. Chryssou, C.W. Pitt., *Al₂O₃ thin films by plasma-enhanced chemical vapour deposition using trimethyl-amine alane (TMAA) as the Al precursor*, Appl. Phys. A.: Mater. Sci. Process., 1997. **65**: p. 469-475.
24. H. Suhr, Y.-W. Zhao, *Aluminium Oxide Thin Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*. Appl. Phys. A.: Mater. Sci. Process, 1992. **55**: p. 176-179.
25. T. Klein, D. Niu., G. Parsons, *Effect of Al, Ta, and O Precursors on growth and Properties of Al₂O₃ and Ta₂O₃ Thin Films Deposited by Triode PECVD*. mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1999. **567**: p. 445-450.
26. P. Tristant, Z. Ding., Q.B. Trang Vinh, H. Hidalgo, J.L. Jauberteau, J. Desmaison, C. Dong, *Microwave plasma enhanced CVD of aluminium oxide films: OES diagnostics and influence of the RF bias*. Thin Solid Films, 2001. **390**: p. 51-58.
27. M.T. Seman, D.N.Richards, P. Rowlette, and C.A. Wolden, *An Analysis of the Deposition Mechanisms involved during Self-Limiting Growth of Aluminium Oxide by Pulsed PECVD*. Chem.Vap. Deposition, 2008. **14**: p. 296-302.
28. O. Kyrylov, R. Cremer, D. Neuschütz, *Bipolar pulsed PECVD of alumina hard coatings*. Acta metall. Sin, 2002. **15**(1): p. 1-5.

29. S. Konstandinidis, K. Jiang, A. Roobroel, F. Renaux, J.M. Schneider, *Pulsed Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Alumina Thin Films: Influence of the duty cycle on structure and Elastic Properties*. Plasma Processes Polym., 2011, **8**: p. 651-657.
30. S. Miyajima, J. Irikawa., M. Konagai, *High Quality Aluminium Oxide Passivation Layer for Crystalline Silicon Solar Cells Deposited by Parallel-Plate Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Appl. Phys. Express, 2010. **3**: p. 012301-1_012301-3.
31. S.F. Scymanski, P. Rowlette, C.A. Wolden, *Self-limiting deposition of aluminium oxide thin films by pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition*. J. Vac. Sci. Technol. , 2008. **A26**(4): p. 1079-1084.
32. E.I. Givargivov, *Oriented crystallization on amorphous substrates*, Microdevices Physics and fabrication Technologies, 1991, Serie Editors: Ivor Brodie and Julius Muray, Neew York
33. Y. Fan, Q.-J. Ding, Z.-Y. Yao, *Properties of potassium titanate whisker reinforced polytetrafluoroethylene-based friction materials of ultrasonic motors*, J. Appl. Polym. Sci., 2012, **125**(5): p. 3313-3317
34. T. Klein, D. Niu., G. Parsons, *Effect of Al, Ta, and O Precursors on growth and Properties of Al₂O₃ and Ta₂O₃ Thin Films Deposited by Triode PECVD*. mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1999. **567**: p. 445-450.
35. S.F. Szymanski, M.T. Seman, C.A. Wolden, *plasma and gas-phase characterisation of a pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition system engineered for self-limiting growth of aluminium oxide thin films*. Surf. Coat. Technol., 2007, **201**: p. 8991-8997.
36. I. Volintiru, M.Creatore, J.L.van Hemmen, M.C.M. van de Sanden, *Remote Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Aluminium Oxide Thin Films*. Plasma Processes Polym., 2008. **5**: p. 645-652..
37. P. Tristant, Z. Ding., Q.B. Trang Vinh, H. Hidalgo, J.L. Jauberteau, J. Desmaison, C. Dang, *Microwave plasma enhanced CVD of Aluminium oxide films: OES diagnostics and influence of the RF Bias*. Thin Solid Films, 2001. **390**: p. 51-58.
38. Y. Peng, Z. Peng, X. Ren, H. Rang, C. Wang, Z. Fu, L. Qi, H. Riao, *Effect of SiC nano-whisker addition on TiCN-based cermets prepared by spark plasma sintering*, Int. J. Refract. Hard. Met., 2012, **34**: p. 36-40
39. S. Miyajima, J. Irikawa., M. Konagai, *High Quality Aluminium Oxide Passivation Layer for Crystalline Silicon Solar Cells Deposited by Parallel-Plate Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Appl. Phys. Express, 2010. **3**: p. 012301-1_012301-3.
40. S. Konstandinidis, K. Jiang, A. Roobroel, F. Renaux, J.M. Schneider, *Pulsed Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of ALumina Thin Films: Influence of the duty*

- cycle on structure and Elastic Properties*. Plasma Processes Polym., 2011, **8**: p. 651-657.
41. B. Meng, J. Peng, *Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials*, Cerm. Int, 2012, in Press, DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.101
 42. Z.L. Wang, *Structural Analysis of self-assembly nanocrystal superlattices*, Adv. Mat., 1998, **10**(1): p. 13-30
 43. M. Veith, J. Lee, M.M. Miro, C.K. Akkan, C. Dufloux, *Bi-phasic nanostructures for functional applications*. Chem. Soc. Rev., 2012. DOI: **10.1039/c2cs15345a**.
 44. J. Franks, *Growth of whiskers in the solid phase*, Acta Metall., 1958, **6**(2): p. 103-109
 45. M. Suzuki, K. Nagai, S. Kinoshita, K. Nakajima, K. Kimura, *Morphological evolution of Al whiskers grown by high temperature glancing angle deposition*, J. vac. Sci. Technol. A, 2007, **25**(4): p. 1098-1102
 46. M. Zheng, D. Fan, X.-K. Li, Q.-B. Liu, W.-F. Li, J.-B. Zhang, *Fabrication and biocompatibility of gradient bioceramic coatings on titanium alloy substrate by laser cladding*. Key Eng. Mater., 2008. **368-372**: p. 1203-1205.
 47. J.P. Sharkany, M.J. Sichka, A.M. Potapchuck, I.S. Lemko, J.L. Pintye. *Biocompatible gradient ceramic coatings for the metal implantants*. in Proceedings of SPIE. 2001.
 48. J. Yang, F.R.A.J. Rose, N. Gadegaard, M.R. Alexander, *A high-throughput assay of cell-surface interactions using topographical and chemical gradients*. Adv. Mat., 2009. **21**: p. 300-304.
 49. Y.L. Khung, G. Barrit, N.H. Voelcker, *Using continuous porous silicon gradient to study the influence of surface topography on the behaviour of neuroblastoma cells*. Exp. cell res., 2008. **314**(4): p. 789-800.
 50. T. Lampke, D. Meyer, G. Alisch, D. Nickel, I. Scharf, L. Wagner, U. Raab, *Alumina coatings obtained by thermal spraying and plasma anodising- A comparison*. Surf. Coat. technol., 2011. **206**: p. 2012-2016.
 51. N. Blondiaux, S. Morgenthaler, R. Pugin, N.D. Spencer, M. Liley, *Gradients of topographical structure in thin polymer films*. Appl. Surf. Sci., 2008. **254**: p. 6820-6825.
 52. Y. Ding, H.J. Qui, K.J. Alvine, H.W. Ro, D.U. Ahn, S. Lin-Gibson, J.F. Douglas, C.L. Soles, *Stability and surface topography evolution in Nanoimprinted polymer patterns under a thermal gradient*. Macromolecules, 2010. **43**: p. 8191-8201.
 53. C. Suryanarayana, M.G. Norton., *X-ray Diffraction, a practical approach*. ed. P. Press. Vol. 212. New York and London.

54. H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 1994, Braunschweig/Wiesbaden: Fridr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH.
55. data, I.T.I.c.f.d., *PDF2/release 2009 RDB*, N. Square, Editor: USA.
56. K. Tsubouchi, K. Masu., *Precursor design and selective aluminum CVD*. Vacuum, 1995. **46**: p. 1249-1253.
57. R.B. Ross, *Metallic Materials*, 1968, Whitstable: Latimer trend and co.
58. W, Borchardt-Ott, *kristallographie*, 1997: Springer.
59. G, Wassermann, *Methoden der Texturbestimmung*. Krist. Tech., 1968. **3**(2): p. 255-270.
60. L. Xu, H. Song, L. Chou, *Facile synthesis of nano-crystalline alpha-alumina at low temperature via an absolute ethanol sol-gel strategy*. Mater. Chem. Phys., 2012. **132**: p. 1071-1076.
61. A.M. Ahern, P.R.Schwartz, L.A. Shaffer, *Characterization of conversion-coated aluminum using fourier transform infrared and raman spectroscopies*. Appl. Spectrosc., 1992. **46**(9): p. 1412-1419.
62. N. Bayal, P. Javanandam, *Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol-gel method and studies on their reactivity*. J. Alloys Compd., 2012. **516**: p. 27-32.
63. Y.-C. Kim, H.-H.Park, J.S. Chun, W.-J. Lee, *Compositional and structural analysis of aluminum oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 1994. **237**: p. 57-65.
64. S.K. Lee, S.B.Lee, S.Y. Park, Y.S. Yi, C.W. Ahn, *Structure of amorphous aluminum oxide*. Phys. rev. lett., 2009. **103**(9): p. 095501-095505.
65. S. Jiansirisomboon, K.J.D. Mackenzie, *Sol-Gel processing and phase characterization of Al₂O₃ and Al₂O₃/SiC nanocomposite*. Mater. Res. Bull., 2006. **41**: p. 791-803.
66. M. Fisch, T. Armbruster, D. Rentsch, E. Libowitzky, T. Pettke, *Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates Al₁₈B₄O₃₃ and Al₅BO₉: a stoichiometry puzzle*. J. of solid state Chem., 2012. **184**: p. 70-80.
67. I. Olefjord, H.J. Mathieu, P. Marcus, *Intercomparaison of surface analysis of thin aluminum oxide films*. Surf. interface Anal., 1990. **15**: p. 681-692.
68. Z. Sanae, S. Mohajerzadeh, K. Zand, F.S. Gard, H. Pajouhi, *Minimizing permeability of PET substrates using oxygen plasma treatment*. Appl. Surf. Sci., 2011. **257**: p. 2218-2225.
69. L. Yang, J. Chen, Y. Guo, Z. Zhang, *Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET)*. Appl. Surf. Sci., 2009. **255**.

70. M. Gonzalez, R. Roman, C. Maffiotte, J. Gonzalez-Casablanca, R. Perez, D. Hole, *A broad chemical and structural characterization of the damaged region of carbon implanted alumina*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2009. **267**: p. 1468-1471.
71. J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, *Synthesis, characterization and electrochemical properties of nanocrystalline silver thin films obtained by spray pyrolysis*. J. Electrochem. Soc., 2004. **15**(1): p. A151-A157.
72. B.R. Strohmeier, *An ESCA method determining the oxide thickness on aluminum alloys*. Surf. Interface Anal., 1990. **15**: p. 51-56.
73. N. Özer, J.P. Cronin, Y.-J. Yao, A.P. Tomsia, *Optical properties of sol-gel deposited Al₂O₃ films*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1999. **59**: p. 355-366.
74. M. Amstutz, M. Textor, *Applications of surface-analytical techniques to aluminum surfaces in commercial semifabricated and finished products*. Surf. Interface Anal., 1992. **19**: p. 595-600.
75. B.P. Dhonge, T. Mathews, S.T. Sundari, C. Thinaharan, M. Kamruddin, S. Dash, A.K. Tyagi, *Spray pyrolytic deposition of transparent aluminum oxide (Al₂O₃) films*. Appl. Surf. Sci., 2011. **258**: p. 1091-1096.
76. O. Renault, L.G. Goset, D. Rouchon, A. Ermolieff, *Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy of ultrathin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition*. J. Vac. Sci. Technol. A, 2002. **20**(6): p. 1867-1876.
77. M. Kundu, N. Miyata., M. Ichikawa, *Study of ultrathin Al₂O₃/Si(001) interfaces by using scanning reflection electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., 2001. **78**(1): p. 1517-1519.
78. B. Schnyder, R. Kötz, *Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid*. J. Electroanal. Chem., 1992. **339**: p. 167-185.
79. D. Haarer, H.W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, 1995, Darmstadt: Steinkopff.
80. A. Misra, H.D. Bist., M.S. Navati, R.K. Thareja, J. Narayan, *Thin film of aluminium oxide through pulsed laser deposition: a micro-Raman study*. Mat. Sci. Eng. 2001. **B79**: p. 49-54.
81. R. Krishnan, R. Kesavamoorthy, S. Dash, A.K. Tyagi, B. Raj, *Raman spectroscopic and photoluminescence investigations on laser surface modified alpha-Al₂O₃ coatings*. Sc. Mater., 2003. **48**: p. 1099-1104.
82. M.S Al-Robaee, G.N. Subbana, K. Narasimha Rao, S Mohan, *Studies of the optical and structural properties of ion-assisted deposited Al₂O₃ thin films*. Vacuum, 1994. **45**(1): p. 97-102.

83. R. Thielsch, A.Gatto, J. Heber, N. Kaiser, *A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition*. Thin Solids Films, 2002. **410**: p. 86-93.
84. Y.I. Golovin, *Nanoindentation and mechanical properties of solids in Submicrovolumes, thin near-surfaces layers, and films: a review*. Phys. Solid State, 2008. **50**(12): p. 2205-2236.
85. J. Wöhle, A.Gebauer.-Teichmann, K.-T. Rie, *Comparison of radio frequency and pulsed-d.c plasma CVD of Ti-C-N-H and Zr-C-N-H layers a low temperature*. Surf. Coat. Technol., 2001. **142-144**: p. 661-664.
86. S. Mathur, P. Kuhn, *CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes*. Surf. Coat. Technol., 2006. **201**: p. 807-814.
87. J. Musschoot, D. Deduytsche, H. Poelman, J. Haemers, R.L. Van Meirhaeghe, S. Van den Berghe, C., Detavernier, *Comparison of thermal and plasma enhanced ALD/CVD of vanadium Pentoxide*. J. Electrochem. Soc. 2009. **156**(7): p. 122-126.
88. M.M. Martinez, *Osteoblast cells behavior according to the physical and chemical properties of nanowires*, Master thesis, 2009, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona.
89. J. Lee, *Nanostructured alumina surfaces for neuron cell adhesion*, Master Thesis, 2009, Universität des Saarlandes: Saarbrücken.
90. L. Yang, T.J. Webster, B.W. Sheldon, *Topographical effects of micro/nano crystallized diamond for controlling osteoblast adhesion*, 2007, AICh Annual Meeting.
91. M. Veith, O.C. Aktas, W. Metzger, D. Sossong, H. Ullah Wazir, I. Grobelsek, N. Pütz, G. Wennemuth and M. Oberringer, *Adhesion of fibroblast on micro- and nanostructured surfaces prepared by chemical vapor deposition and pulsed laser treatment*, biofabrication, 2010. **2**.
92. N.A. Riedel, J.D.Williams., K.C. Papat, *Ion Beam etching titanium for enhanced osteoblast response*. J. Mater. Sci., 2011. **46**: p. 6087-6095.
93. O.A.T. Ekbad, F.-I Tai, T. Ederth, B. Liedberg, *Lateral Control of Protein Adsorption on Charged Polymer Gradient*. Langmuir, 2009. **25**: p. 3755-3762.
94. D. J. Menzies, C. Cowie, C. Fong, J.S. Forsythe, T.R. Gegenbach, K.M. Mclean, L. Puskar, M. Textor, L. Thomsen, M. Tobin and B.W. Muir, *One-Step Method for Generating PEG-Like Plasma Polymer Gradients: Chemical Characterization and Analysis of Protein Interactions*. 2010, Langmuir, **26**(17): p. 13987-139894
95. P. Dost, M.Wiemann, W.J.F. Cate, *Untersuchung unterschiedlicher Biomaterialien in einer Knochenzellkultur des menschlichen Steigbügels*. HNO, 2005. **53**: p. 545-457.

96. A.J. Melded, R. Gomer, *Field Emission from whiskers*, J. Chem. Phys., 1961, **34**(5): p. 1802-1812.
97. M. Veith, S. Faber, *Synthesis and microstructure of nanostructured Al/Al₂O₃ (H) composite*. J. Mater. Sci., 1996. **31**: p. 2009-2017.
98. H.H. Perkampus, *UV-VIS Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer, 1986, Band XXI, p. 38-39
99. N. Köhler, *Herstellung und Untersuchung halogenhaltiger Aluminiumalkoxide*, PhD thesis, 2007, Saarbrücken, Universität des Saarlandes,
100. M. Veith, C. Petersen, C.O. Aktas, W. Metzger, M. Oberringer, T. Pohlemann, M. Müller, S. Gerbes, *Chemical vapour deposition of aluminium based micro-and nanostructured surfaces for biological applications*. Mater. Lett., 2008. **62**(23): p. 3842-3845.
101. O.C. Aktas, M. Sander, M.M. Miró, J. Lee, C.K. Akkan, H. Smail, A. Ott, M. Veith, *Enhanced fibroblast cell adhesion on Al/Al₂O₃ nanowires*. Appl. Surf. Sci., 2010. **in press**.
102. M. Veith, O.C. Aktas, M.M. Miró, C.K. Akkan, *nanostructured Materials and Systems. Biphasic nano-materials and applications in life sciences: 1D Al/Al₂O₃ nanostructures for improved neuron cell culturing*, 2010, Nanostructured Materials and Systems, DOI: 10.1002/9780470909812.ch13
103. C. Aktas, A.H., M.M. Miró, E. Dörrschuck, J. Lee, M. Veith and H. Abdul-Khaliq, *Improved Endothelialisation on nanostructured Surfaces*. Adv. Mater. Res., 2011. **324**: p. 105-108.
104. N.A. Campbell, *Biologie*, 1997: Spektrum, Akad. Verl.
105. K. Kneipp, *Surface-enhanced raman scattering*. Phys. Today, 2007: p. 40-46.
106. M. Fleischmann, P.J.Hendra, A.J. Mcquillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chem. Phys. Lett., 1974. **26**(2): p. 163-167.
107. D. Cialla, A. März, R. Böhme, F. Theil, K. Weber, M. Schmitt, J. Popp, *Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends*. Anal. Bioanal. Chem., 2012. **403**: p. 27-54.
108. B. Sharma, R.R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, R.P. Van Duyne, *SERS: Materials, applications, and the future*. Mater. Today, 2012. **15**(1-2): p. 16-25.
109. Y. Xia, N.J. Hals, *Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures*. MRS Bull., 2005. **30**(5): p. 338-348.
110. A.J. Haes, C.L. Haynes, A.D. Mcfarland, G.C. Schatz, R.P. van Duyne, S. Zou, *Plasmonic materials for surface-enhanced sensing spectroscopy*. MRS Bull., 2005. **30**(5): p. 368-365.

111. S.K. Sivaraman, V. Santhanam, *Realization of thermally durable close-packed 2D gold nanoparticles arrays using self-assembly and plasma etching*. *Nanotechnol.*, 2012. **23**: p. 255603-255616.
112. J. Elias, M. Gizowska, P. Brodard, R. Widmer, Y. deHazan, T. Graule, J. Michler, L. Philippe, *Electrodeposition of gold thin films with controlled morphologies and their applications in electrocatalysis and SERS*. *Nanotechnol.*, 2012. **23**: p. 255705-255712.
113. A.M. Gabudean, M. Focsan, S. Astilean, *Gold nanorods performing as dual-Modal nanoprobe via Metal-Enhanced Fluorescence (MEF) and Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. *J. Phys. Chem. C*, 2012. **116**: p. 12240-12249.
114. Y. Fan, S.-Q. Man, *Fabrication, optical properties and SERS Spectra of silver semishells arrays*. *Adv. Mater. Res.*, 2012. **399-401**: p. 538-542.
115. J. Yan, X. Han, J. He, L. Kang, B. Zhang, Y. Du, H. Zhao, C. Dong, H.-L. Wang, P. Xu, *Highly sensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) platforms based on silver Nanostructure fabricated on polyaniline membrane surfaces*. *Appl. Mater. Interfaces*, 2012. **4**: p. 2752-2756.
116. L. Zeiri, K. Rechav, Z. Porat, Y. Zeiri, *Silver nanoparticles deposited on porous silicon as a surface-enhanced raman scattering (SERS) active substrate*. *Appl. Spectroscop.*, 2012. **66**(3): p. 294-299.
117. M. Dendisova-Vyskovska, V. Prokoprc, M. Clupek, P. Matejka, *Comparison of SERS effectiveness of copper substrates prepared by different methods: what are the values of enhancement factors?* *J. Raman Spectrosc.*, 2012. **43**: p. 181-186.
118. P.B. Johnson, R.W. Christy, *Optical constants of the noble metals*. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1972. **6**(12): p. 4370-4379.
119. Z.-L. Yang, Q.-H. Li, B. Ren, Z.-Q. Tian, *Tunable SERS from aluminium nanohole array in the ultraviolet region*. *Chem. Comm.*, 2011. **47**: p. 3909-3911.
120. C. Langhammer, M. Schwind., B. Kasemo, I. Zoric, *Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks*, *Nanoletters*, 2008. **8**(5): p. 1461-1471.
121. Y. Ekinici, H.H. Solak, J.F. Löffler, *Plasmon resonances of aluminium nanoparticles and nanorods*. *J. Appl. Phys.*, 2008. **104**(8): p. 083107_1-6.
122. K. Ray, M.H. Chowdhury, J.R. Lakowicz, *Aluminium nanostructured films as substrates for enhanced fluorescence in the ultraviolet-blue spectral region*. *Anal. Chem.*, 2007. **79**: p. 6480-6487.
123. L. Cui, A. Wang, D.Y. Wu, B. Ren, Z.Q. Tian, *Shaping and Shallowing Pt and Pd nanoparticles for ultraviolet laser excited surface-enhanced Raman scattering*. *J. Phys. Chem. C*, 2008. **112**(45): p. 17618-17624.
124. L. Cui, S. Mahajan, R.M. Cole, B. Soares, P.N. Bartlett, J.J. Baumberg, I.P. Hayward, B. Ren, A.E. Russel, Z.Q. Tian, *UV SERS at well ordered Pd sphere*

- segment void (SSV) nanostructures*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2009. **11**(7): p. 1013-1026.
125. X. Hou, X. Zhang, S. Chen, H. Kang, W. Tan, *Facile synthesis of Ni/Au, Ni/Ag hybrid magnetic nanoparticles: new active substrates for surface enhanced raman scattering*. Colloids Surf., A, 2012. **403**: p. 148-154.
126. W. Xia, Y. Fang, R. Lu, Y. Luo, Y. Wang, *Gold Nanoparticles assembling on smooth silver spheres for surface-enhanced raman spectroscopy*. Langmuir, 2012. **28**: p. 544-5449.
127. T. Lehnert, *Herstellung und Charakterisierung dielektrischer und ferroelektrischer Komposite*, PhD Thesis, 2011, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.
128. M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, and V. Huch, *(ter-Butoxy)aluminium and -gallium Hydrides*. Chem. Ber., 1996. **129**: p. 381-384.
129. T. Suzuki, *The influence of total pressure in the reactor and carrier gas on the chemical vapor deposition of Al from tri-isobutyl aluminum*. J. Mater. Res., 1996. **12**(7): p. 1866-1871
130. A.C. Jones, J. Auld, S.A. Rushworth, G.W. Critchlow, *Growth of aluminium films by low pressure chemical vapour deposition using tritertiarybutylaluminium*. J. Crystal growth, 1994. **135**: p. 285-289
131. C. Bisch, E. Boellaard, G.C.A.M. Janssen, P.F.A. Alkemade, S. Radelaar, *Orientation of aluminium nuclei on Si(100) and Si(111)*. Thin solid films, 1998. **336**: p. 631-650
132. J.A. Jegier, W.L. Gladfelter, *The use of aluminium and gallium hydrides in materials science*. Coord. Chem. Rev., 2000. 206-207: p. 631-650
133. S.-W. Rhee, *Chemical vapour deposition of aluminium for ULSI applications*. Korean J. of Chem. Eng., 1995. **12**(1)
134. M.E. Gross, C.G. Fleming, K.P. Cheung, L.A. Heimbrook, *Liquid source metalorganic chemical vapour deposition of aluminium from triethylamine alane*. J. Appl. Phys., 1990. **69**(4): p. 2589-2592
135. Z.L. Wang, *Structural analysis of self-assembly nanocrystal superlattices*, Adv. Mat., 1998, **10**, 1
136. M. Antonietti, M. Niederberger, B. Smarsly, *Self-assembly in inorganic and hybrid systems: beyond the molecular scale*, Dalton trans., 2008, 18-24
137. A.L. Ndiaye, *Synthesis and physico-chemical studies on dithiolene complexes of the closed-shell (d10) metals and trivalent lanthanide ions*, PhD thesis, 2009, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
138. J.-H. Yun, B.-Y. Kim, S.-W. Rhee, *Metalorganic chemical vapor deposition of aluminium from dimethylethylamine alane*. Thin Solid Films, 1998. **312**: p. 259-262

139. J.A. Glass, J.S.-D. Hwang, S. Datta, B. Robertson, J.T. Spencer, *Chemical vapour deposition precursor chemistry. 5. The photolytic laser deposition of aluminium thin film by chemical vapour deposition*. J. Phys. Chem. Solids, 1996. **57**(5): p. 563-570
140. H. Li, M.J. Meziani, A. Kitaygorodskiy, F. Lu, C.E. Bunker, K.A.S. Fernando, E.A. Guliants, Y.-P. Sun, *Preparation and characterization of alane complexes for energy applications*. J. Phys. Chem. C, 2010, **114**: p. 3318-3322
141. D. Tonneau, J.E. Bourée, Y. Pauleau, *Kinetics of laser thermal decomposition of trimethylamine alane*. Appl. Surf. Sci., 1995(86): p. 488-493
142. M.G. Simmonds, I. Taupin, W.L. Gladfelter, *Selective area chemical vapour deposition of aluminium using dimethylethylamine alane*. Chem. Mater., 1994. **6**: p. 935-942
143. T. Nakajima, T. Tanaka, K. Yamashita, *A theoretical study of aluminium chemical vapour deposition using dimethylaluminium hydride: a surface reaction mechanism on Al(111)*. Surf. Sci., 2000. **444**:p. 99-112
144. R. Nüssl, C. Senft, D. Beckmeier, T. Jewula, W. Ruile, T. Sulima, W. Hansch, I. Eisele, *Growth of highly textured aluminium films on LiTaO₃ with optimized titanium intermediate layers*. Thin Solid Films, 2011. **519**: p 8154-8160
145. J. Drucker, R. Sharma, K. Weiss, *In situ, real-time observation of Al chemical-vapor deposition on SiO₂ in an environmental transmission electron microscope*. J. Appl. Phys., 1995. **77**(6): 2846-2848
146. W.L. Gladfelter, D.C. Boyd, K.F. Jensen, *Trimethylamine complexes of alane as precursors for the Low-pressure Chemical Vapor Deposition of aluminium*. Chem. Mater., 1989.1: p. 339-343
147. Y. Liu, L.J. Overzet, M.J. Goeckner, *Chemical vapour deposition of aluminium from methylpyrrolodine alane complex*. Thin Solid Films, 2006. **510**: p. 48-54
148. P. Dobbert, H.-G. Neumann, *Whiskerwachstum aus Kadmiumaufdampfschichten mit Vorzugsorientierung*, Kristall und Technik, 1975, **10**(10):p. 1045-1049
149. R. Lahtinen, T.E. Gustafsson, *The driving force behind whisker growth. An investigation on what triggers this phenomenon in hot-dip galvanized zinc coating*, Whisker Growth, 2005, **63**(10): p. 33-36
150. J.W. Osenbach, *Tin whiskers: an illustrated guide to growth mechanisms and morphologies*, Nanomaterials: Mechanical behaviour, **63**(10): p. 57-60
151. M.L. Sobiech, *Whisker formation on Sn films*, PhD thesis, 2010, Universität Stuttgart
152. P.J.E. Forsyth, P.G. Partridge, D.A. Ryder, *Surface growths and whiskers on an aluminium-magnesium Alloy*, 1958
153. D.J. Barber, *Growth of aluminium whiskers by vapour condensation*, Nature, 1962, **194**: p. 272-273

154. F.C. Frank, *Influence of dislocations on crystal growth*, Discuss. Faraday Soc., 1949, **5**: p. 48-54
155. A. Etienne, E. cadel, A. Lina, L. Cretinon, P. Pareige, *Micro- and nanostructure of Zn Whiskers and their coating*, J. Electron. Mater., 2012, p 1-8, DOI: 10.1007/s11664-012-2185-4
156. T. Belmonte, L. Bonnetain, J.L. Ginoux, *Synthesis of silicon carbide whisker using the vapour-liquid-solid mechanism in a silicon-rich droplet*, J. Mater. Sci., 1996, **31**: p. 2367-2371
157. L.L.J. Wang, H. Zheng, D. Zhao, R. Wang, J. Gui, *Spontaneous formation of filamentary Cd Whiskers and degradation of CdMgYb icosahedral quasicrystal under ambient conditions*, J. Mater. Res., 2012, **27**(14): p. 1895-1904
158. Y. Ma, J. Li, W. Liu, Y. Shi, *A large-scale fabrication of flower-like sub-micrometer-sized tungsten whiskers via metal catalysis-assisted*, Nanoscale Res. Lett., 2012, **7**(335)
159. H.P. Howard, J. Cheng, P.T. Vianco, J.C.M. Li, *Interface flow mechanism for tin whisker growth*, Acta Mater., 2011, **59**: p. 1957-1963
160. J. Smetana, *Theory of thin whisker growth: "the end game"*, IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf., 2007, **30**(1): p. 11-22
161. J.S. Chen, T. Zhu, C.M. Li, X.W. Lou, *Building hematite nanostructures by oriented attachment*, Angew. Chem., 2011, **123**: p. 676-679
162. W.-G. Miao, Y. Wu, H.-P. Zhou, *Morphologies and growth mechanisms of aluminium nitride whiskers*, J. Mater. Sci. 1997, **32**:p. 1969-1975
163. M. Suzuki, K. Hamachi, K. Nagai, R. Kita, K. Nakajima, K. Kimura, *Growth of nanowhiskers of Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Ag, and Au by high-temperature glancing angle deposition*, ECS Trans., 2012, **33**(9): p. 41-48
164. R.K. Mallavajula, L.A. Archer, *Selbstorganisation von nanokristallen über orientierte Anlagerung*, Angew. Chem., 2011, **123**: p. 602-604
165. Q.D. Ling, S. Kang, K.G. Neoh, B. Liu, W. Hang, *Interface formation between the Al electrode and poly [2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-alt-2,5-(decylthiophene)] (PFT) investigated in situ by XPS*, Appl. Surf. Sci., 2002, **199**: p. 74-82
166. Z. Sanae, S. Mohajerzadeh, K. Zand, F.S. Gard, H. Pajouhi, *Minimizing permeability of PET substrates using oxygen plasma treatment*, Appl. Surf. Sci. 2011, **257**: p. 2218-2225
167. G. T. Galyan, *Annotated tin whisker bibliography and anthology*, electronic packaging manufacturing, IEEE Trans., 2005, **28**(1): p. 94-122
168. J.A. Brusse, G.J. Ewell, J.P. Siplon, *Tin whiskers: attributes and mitigation*, in 16th passive components symposium, cart Europe, 2002, **221**

169. C.C. Ahn, O.L. Krivanek, with contributions by R.P. Burgner, M.M. Disko, P.R. Swann, *EELS Atlas, A reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements*, Gatan INC, USA