
Nanostrukturierung von funktionellen Oberflächen mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Tatjana Ladnorg

aus

Herne

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Christof Wöll

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Tag der mündlichen Prüfung: 19.04.2013

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde am Lehrstuhl Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum im Februar 2009 begonnen und am Institut für Funktionelle Grenzflächen, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), bis März 2013 vervollständigt.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hinweise benutzt, sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, 04.03.2013

Tatjana Ladnorg

Für meine Familie

Kurzzusammenfassung

Das Nanografting stellt eine wichtige Methode zur Erzeugung klar definierter, funktioneller Strukturen auf einer bestehenden Oberfläche dar, die den gezielten und ortsselektiven Aufbau weiterer Strukturen, wie Metall-organischer Gerüstverbindungen oder biologischer Strukturen, ermöglicht. Dieses Strukturierungsverfahren hat - im Gegensatz zu vielen anderen Lithographiemethoden - den Vorteil, dass die Form und die chemischen Eigenschaften von Einzelstrukturen individuell mit einer hohen lateralen Auflösung und Ortsselektivität variiert werden können. Somit ergeben sich neue Möglichkeiten funktionelle Oberflächen im kleinen Maßstab herzustellen und diese gezielt zu untersuchen bzw. auch einzusetzen. Da das Grafting bzw. Shaving in der Flüssigzelle des Rasterkraftmikroskops durchgeführt wird, können die entstandenen Strukturen in-situ charakterisiert werden, sodass keine zeitbedingten oder durch die Variation der Umgebung bedingten Änderungen auftreten.

In dieser Arbeit geht es um die Herstellung von zwei- und dreidimensionalen hochgeordneten Schichtsystemen, die ortsselektiv auf definierten, mittels Grafting hergestellten Oberflächenbereichen, abgeschieden werden. Dazu wird die Rastersondenmikroskopie zur Herstellung von mikro- und nanoskalig strukturierten Oberflächen - basierend auf selbst-assemblierenden molekularen Monolagen (SAMs) - genutzt. Die strukturierten SAM-Substrate werden anschließend als Template zur Erzeugung von dreidimensionalen metall-organischen Gerüststrukturen sowie von proteinhaltigen Multilagensystemen herangezogen. Sie können auch der Aufklärung und Erforschung des Ladungstransportverhaltens innerhalb geordneter Monolagen organischer Moleküle dienen, wie sie z.B. bei Dünnschichttransistoren Anwendung finden.

In allen Fällen wird dabei die Rasterkraftmikroskopie nicht nur zur Herstellung der strukturierten Template eingesetzt, sondern auch zu deren Charakterisierung im Hinblick auf die Geometrie, die physikalischen Eigenschaften (z.B. der Leitfähigkeit), sowie die chemischen Materialkontraste, unterstützt durch komplementäre Oberflächen-Charakterisierungsmethoden wie FT-IR-ATR Spektroskopie, IRRAS, TOF-SIMS, NEXAFS und STM.

Kurzzusammenfassung

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1. Einführung	1
1.2. Zielsetzung	2
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1. Selbst-assemblierende Monolagen (SAMs)	3
2.1.1. Ausbildung geordneter Monolagen auf metallischen Oberflächen	4
2.1.2. Struktur von Alkanthiolen auf Gold	6
2.1.3. Anwendungsbereiche von SAMs	7
2.1.4. Beschreibung der verwendeten Thiole	9
2.2. Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)	11
2.2.1. Strukturelle Aspekte und Anwendungsbereiche von MOFs	11
2.2.2. SURMOFS	13
2.2.3. Kombinationsmöglichkeiten von MOFs am Beispiel von Säulen-MOFs	18
2.3. Immobilisierung von Proteinen auf Oberflächen	20
2.3.1. Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Oberflächen	20
2.3.2. Mechanismen der Proteinadsorption an Festkörperoberflächen.....	21
2.3.3. Das Biotin-Streptavidin-System.....	22
2.3.4. Das humane Guanylat-bindende Protein (hGBP1).....	24
2.4. Gezielte Oberflächenstrukturierung mittels Lithographiemethoden	27
2.4.1. Mikro-Kontakt-Stempel-Technik (μ CP)	28
2.4.2. Mikro-Ersatz-Stempel-Technik (μ DP).....	29
2.4.3. Lithographiemethoden mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops.....	30
3. MESSMETHODEN DER OBERFLÄCHENANALYTIK	36
3.1. Rastersondenmikroskopie	36
3.1.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	37
3.1.2. Rastertunnelmikroskopie (STM)	46
3.2. Infrarot-Spektroskopie	48

3.2.1.	Fourier Transformations Infrarot –Spektroskopie.....	50
3.2.2.	Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS).....	51
3.2.3.	Abgeschwächte Totalreflexion und FT-IR-ATR-imaging	53
3.3.	Time of Flight Sekundärionenmassenspektroskopie (TOF SIMS)	56
3.4.	Röntgendiffraktometrie (XRD)	57
3.5.	Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)	61
4.	EXPERIMENTELLER TEIL	62
4.1.	Herstellung und Vorbereitung der Goldsubstrate	62
4.2.	Herstellung der SAMs	62
4.2.1.	Herstellung von MHDA-SAMs.....	62
4.2.2.	Herstellung von MPA-SAMs	62
4.2.3.	Herstellung von Dekanthiol-SAMs	62
4.2.4.	Herstellung von PhenylanthracenthioI-SAMs	62
4.3.	Nanoshaving	63
4.3.1.	Allgemeine Vorbereitung der Proben für das Nanoshaving	63
4.3.2.	Nanoshaving von MHDA.....	63
4.3.3.	Nanoshaving von SURMOFS	65
4.3.4.	Nanoshaving biologischer Systeme.....	66
4.4.	Nanografting	67
4.4.1.	Allgemeine Vorbereitung der Probenoberfläche zur Wiedererkennung der Graftingstrukturen	67
4.4.2.	Nanografting von MPA in einer Matrix aus Dekanthiol	68
4.4.3.	Nanografting von MHDA in einer Matrix aus C ₁₈ -Thiol	68
4.4.4.	Nanografting biologischer Systeme	69
4.4.5.	Grafting definierter PhenylanthracenthioI-Inseln und daran durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen mit dem Rasterkraftmikroskop	69
4.5.	μCP	70
4.6.	Herstellung der SURMOFs	71
4.6.1.	Parameter zum MOF-Aufbau mit der Handsprühmethode	71
4.6.2.	Parameter zum MOF-Aufbau mit der automatischen Sprühmethode	71
4.6.3.	Parameter zum Aufbau der SURMOFs in der Pumpenanordnung.....	72
4.7.	Allgemeine Kalibrierung des Cantilevers vor dem Nanoshaving bzw. dem Nanografting	72
4.8.	Leitfähigkeitsmessungen	73

4.9.	NEXAFs-Messungen	74
4.10.	TOF-SIMS Messungen	74
4.11.	FT-IR-Messungen	74
4.12.	XRD-Messungen	75
5.	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND ERGEBNISSE DES NANOSHAVINGS UND NAONOGRAFTINGS AM BEISPIEL VON SAMS	76
5.1.	Nanoshaving	76
5.1.1.	Nanoshaving von SAMs am Beispiel von Merkaptohexadecansäure auf Goldsubstraten	76
5.1.2.	Zusammenfassung	84
5.2.	Nanografting	86
5.2.1.	Nanografting von MPA in einer Matrix aus Dekanthiol	86
5.2.2.	Nanografting von MHDA in einer Matrix aus Oktadecanthiol	93
6.	ERGEBNISSE DER ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DES NANOSHAVINGS UND NANOGRAFTINGS	99
6.1.	Ortsselektiver Aufbau von HKUST-1 auf gegrifteten SAMs	99
6.1.1.	Ortsselektiver Aufbau von HKUST-1 auf gegrifteten MPA-SAMs	99
6.1.2.	Ortsselektiver Aufbau von HKUST-1 auf MHDA-SAMs	106
6.2.	Nanoshaving von lateral strukturierten SURMOFs	110
6.2.1.	Nanoshaving am Beispiel selektiv aufgewachsener HKUST-1 Strukturen auf funktionalisierten Oberflächen	110
6.2.2.	Nanoshaving zur Kombination von MOFs in einer homogenen MOF-Schicht	117
6.3.	Biologische Anwendungen	122
6.3.1.	Nanoshaving der homogen belegten Proteinoberfläche zur Strukturaufklärung von immobilisierten Proteinen (top-down Verfahren).....	123
6.3.2.	Nanoshaving der lateral strukturierten Proteinoberfläche	128
6.3.3.	Nanografting von SAMs für biologische Anwendungen - TOP-DOWN Verfahren - Nanografting des Streptavidin-Biotin-Systems.....	132
6.4.	Nanografting von SAMs im Bereich der molekularen Elektronik	136
6.4.1.	Analyse und Charakterisierung des Phenylanthracenthiole-SAMs auf der Goldoberfläche	137
6.4.2.	Ergebnisse STM	141
6.4.3.	Grafting von Dekanthiol zur Erzeugung definierter Inseln aus Phenylanthracenthiole und daran durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen im Rasterkraftmikroskop	146

6.4.4.	Zusammenfassung und Diskussion	154
7.	CHARAKTERISIERUNG VON LATERAL STRUKTURIERTEN SURMOFS MITTELS SYNCHROTRONSTRAHLUNG	158
7.1.	Ergebnisse	158
7.2.	Zusammenfassung und Diskussion	162
8.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	164
9.	LITERATUR	167
10.	PUBLIKATIONEN UND PROJEKTE	184
11.	CHEMIKALIENVERZEICHNIS	185
12.	TABELLENVERZEICHNIS	186
13.	DANKSAGUNG	188
	LEBENS LAUF	190

1. Einleitung

1.1. Einführung

Die Erfindung der Rasterkraftmikroskopie durch Binnig, Rohrer, Quate und Gerber in Kalifornien am IBM San Jose Research Laboratory war bereits 1986 ein Meilenstein in der Geschichte der Oberflächencharakterisierungsmethoden und wird auch heute noch mit immer mehr Methoden kombiniert und weiterentwickelt^[1,2]. Mittels Rasterkraftmikroskopie war es damals erstmalig möglich, sowohl leitende als auch nicht leitende Oberflächen im Mikrometer, bzw. Subnanometer-Maßstab hinsichtlich ihrer Topographie und den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften zu untersuchen^[3]. Diese Entwicklung stellte den Durchbruch in der Charakterisierung von Oberflächen dar und war so bedeutsam, dass die Forscher 1986 mit dem Nobelpreis Physik ausgezeichnet wurden. Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht die Charakterisierung von Oberflächen im Hinblick auf Topographie, ihre physikalischen Eigenschaften wie Reibung^[4], Magnetismus, Leitfähigkeit oder Ladung sowie die Untersuchung von mechanischen Eigenschaften und Materialkontrasten auf der Oberfläche.

Seit wenigen Jahren wird das Rasterkraftmikroskop nicht nur zur Oberflächencharakterisierung, sondern auch zur gezielten Oberflächenmanipulation eingesetzt. Erstmals von Liu et. al beschrieben, wurde die Spitze, die bisher lediglich zur Oberflächencharakterisierung eingesetzt wurde, auch für eine gezielte Manipulation der Oberfläche verwendet^[5-7]. Die beiden damals beschriebenen Methoden des Nanograftings und des Nanoshavings von selbst-assemblierenden Monolagen stehen im Fokus dieser Arbeit und werden hauptsächlich zur Herstellung funktioneller Oberflächen eingesetzt. Hauptbestandteil dieser Arbeit ist somit der Einsatz des Rasterkraftmikroskops, das sowohl zur Oberflächenmanipulation und –modifikation als auch in-situ zur Charakterisierung der jeweils erzeugten Strukturen dient.

Das Nanografting stellt eine wichtige Methode zur Erzeugung klar definierter, funktioneller Strukturen auf einer bestehenden Oberfläche dar, die den gezielten und ortsselektiven Aufbau weiterer Strukturen wie Metall-organischer Gerüstverbindungen oder biologischer Strukturen ermöglicht. Dieses Strukturierungsverfahren hat - im Gegensatz zu vielen anderen Lithographiemethoden - den Vorteil, dass die Form und die chemischen Eigenschaften von Einzelstrukturen individuell mit einer hohen lateralen Definition und Selektivität variiert werden können. Somit ergeben sich neue Möglichkeiten, funktionelle Oberflächen im kleinen Maßstab herzustellen und diese gezielt zu untersuchen bzw. auch einzusetzen. Da das Grafting, bzw. Shaving in der Flüssigzelle des Rasterkraftmikroskops durchgeführt wird, können die entstandenen Strukturen in-situ charakterisiert werden, sodass keine zeitbedingten oder durch die Variation der Umgebung bedingten Änderungen auftreten.

In dieser Arbeit wird die Einsatzmöglichkeit des Rasterkraftmikroskops hinsichtlich der Oberflächenmanipulation und –modifikation, dessen Charakterisierung und die Untersuchung weiterer

aufgewachsener Strukturen an verschiedenen Beispielen der Chemie und Biologie verdeutlicht und eingehend diskutiert.

1.2.Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von zwei- und dreidimensionalen hochgeordneten Schichtsystemen, die ortsselektiv auf definierten Oberflächenbereichen abgeschieden werden. Dazu wird die Rastersondenmikroskopie zur Herstellung von mikro- und nanoskalig strukturierten Oberflächen - basierend auf selbst-assemblierenden molekularen Monolagen - genutzt, wobei die Methoden des Shavings und des Graftings im Vordergrund stehen. Die strukturierten Substrate werden anschließend als Template zur Erzeugung von dreidimensionalen metall-organischen Gerüststrukturen sowie von proteinhaltigen Multilagensystemen herangezogen.

Im Bereich der molekularen Elektronik soll das Nanografting angewendet werden, um gezielt zweidimensional Strukturen molekularer Monolagen unterschiedlicher Leitfähigkeit und unterschiedlicher lateraler Ausdehnung auf Oberflächen zu erzeugen und anschließend eine Korrelation zwischen der lateralen Ausdehnung der Strukturen und deren Leitfähigkeit zu überprüfen.

In allen Fällen wird dabei die Rasterkraftmikroskopie nicht nur zur Herstellung der strukturierten Template eingesetzt, sondern auch zu deren Charakterisierung im Hinblick auf die Geometrie, die physikalischen Eigenschaften (Leitfähigkeit) sowie die chemischen Materialkontraste, unterstützt durch komplementäre Oberflächen-Charakterisierungsmethoden wie FT-IR-ATR Spektroskopie, IRRAS, TOF-SIMS, NEXAFS und STM.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Selbst-assemblierende Monolagen (SAMs)

Selbst-assemblierende Monolagen sind dünne organische Filme, die sich auf festen Substraten wie zum Beispiel Metallen oder Oxiden aufbauen lassen. Sie wurden im Jahr 1980 von R.G. Nuzzo und D.L. Allara entdeckt^[8]. Dabei unterscheidet man im Wesentlichen zwischen Silanen und Thiolen. Während Silane Dünnschichten auf Oxidoberflächen wie zum Beispiel von Silizium oder Silber ausbilden, bilden Thiole diese Schichten auf Metalloberflächen (z.B. Münzmetalle), und bezogen auf diese Arbeit, auf Gold aus^[9]. Selbst-assemblierende Monolagen sind in Lösungsmitteln wie Wasser oder Ethanol und auch an Luft über mehrere Monate stabil^[10]. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf selbst-assemblierenden Monolagen, die aus Thiolen bestehen. Die SAM-bildenden Moleküle bestehen im Wesentlichen aus einer Anker- oder Kopfgruppe, einem Kohlenwasserstoffgerüst und einer funktionellen Endgruppe^[9,11] (siehe Abbildung 1). Als Kopfgruppe können sowohl eine Schwefelwasserstoffgruppe (Thiofunktion) als auch die oxidierte Form, das Dithiol, fungieren^[12-14], die bei der Adsorption an die Oberfläche aktiviert wird. Die Dithiolgruppe besitzt eine besonders hohe Affinität zum Goldsubstrat. Dabei können kovalente Bindungen zwischen Gold und Schwefel eingegangen werden, wie es bei SAMs mit Thiolen der Fall ist^[9,15]. Langmuir-Blodgett-Filme entstehen ähnlich, jedoch wird hier die molekulare Monolage zunächst an einer Flüssig-Gas-Grenzfläche gebildet und anschließend auf eine Festkörperoberfläche übertragen. Dabei sind die Wechselwirkungen-elektrostatische Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte- schwächer als im Falle der Thiol-Metall-Wechselwirkung, da keine kovalenten Bindungen eingegangen werden. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau eines Thiol-basierten SAMs auf einer Goldoberfläche.

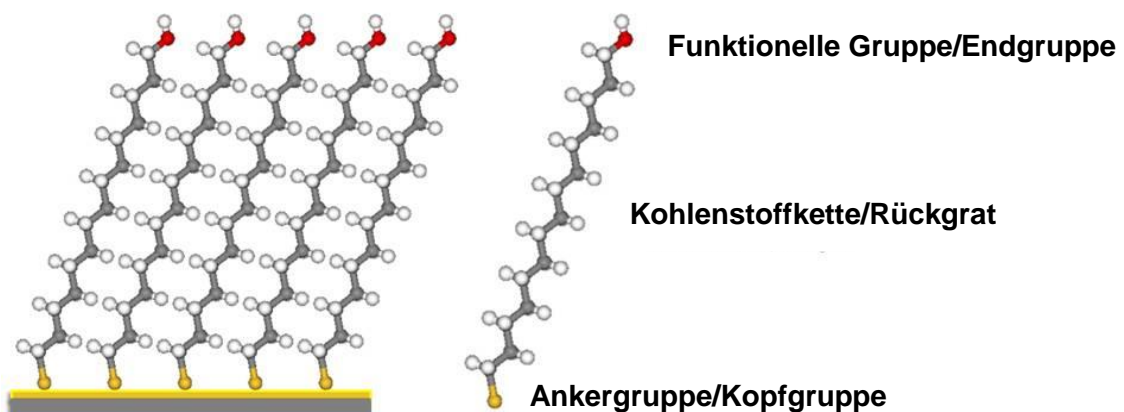


Abbildung 1 Schematische Darstellung eines SAMs auf einer Goldoberfläche.

Dabei ist die Anzahl der Kohlenstoffatome im Rückgrat des Alkanthiols variabel und bestimmt neben der funktionalen Endgruppe ebenfalls die Eigenschaften des späteren SAMs. Durch die Variation der funktionellen Endgruppe, der Kettenlängen sowie durch die Substitution der linearen

Kohlenwasserstoffkette, z.B. durch (aromatische) Ringsysteme, können SAMs mit unterschiedlichen Ordnungsgraden und unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Benetzbarkeit, Reflektivität etc.) erzeugt und für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Die funktionelle Endgruppe bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaft der neuen Oberfläche. Während die reine Goldoberfläche hydrophil ist, kann durch die Belegung dieser mit einem SAM einer hydrophoben Kopfgruppe (-CH₃ Terminierung) die Oberflächeneigenschaft von Gold verändert werden. So bilden beispielsweise Thiole mit Methoxy-Gruppen hydrophobe Oberflächen, Oligoethylenglycole proteophobe^[16] und carboxy-terminierte Thiole hydrophile Oberflächen aus.

2.1.1. Ausbildung geordneter Monolagen auf metallischen Oberflächen

Abbildung 2 beschreibt die Vorgänge während der Ausbildung einer geordneten Monolage auf einem Goldsubstrat. Wird das Substrat in die Alkanthiollösung gegeben (a), so physisorbieren direkt Alkanthiole auf der Goldoberfläche. Der Hauptteil der prä-adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche nimmt eine liegende Haltung ein, daher ist der Bedeckungsgrad der Oberfläche noch gering (b, *Lay-down-Phase*), die Sättigungsbedeckung ist jedoch noch nicht erreicht. Die Kinetik bei dieser Reaktion wird bestimmt durch die Oberflächen-Kopfgruppen-Reaktion, wobei die Aktivierungsenergie von der Elektronendichte des Schwefelatoms abhängig ist^[9]. Im Verlauf der SAM-Bildung stellen sich die prä-adsorbierten Alkanthiole auf der Oberfläche auf, und bilden so eine dicht gepackte Monolage (c, *Standing-up-Phase*). Der Prozess der Chemisorption und somit die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Schwefel- und Goldatom dauert nur wenige Minuten. Die Ausrichtung der einzelnen Alkanthiole und die Stabilisierung der Alkanketten innerhalb der Monolage geschieht über geringe van-der-Waals Wechselwirkungen (d) und kann bis zu mehreren Stunden dauern^[17].

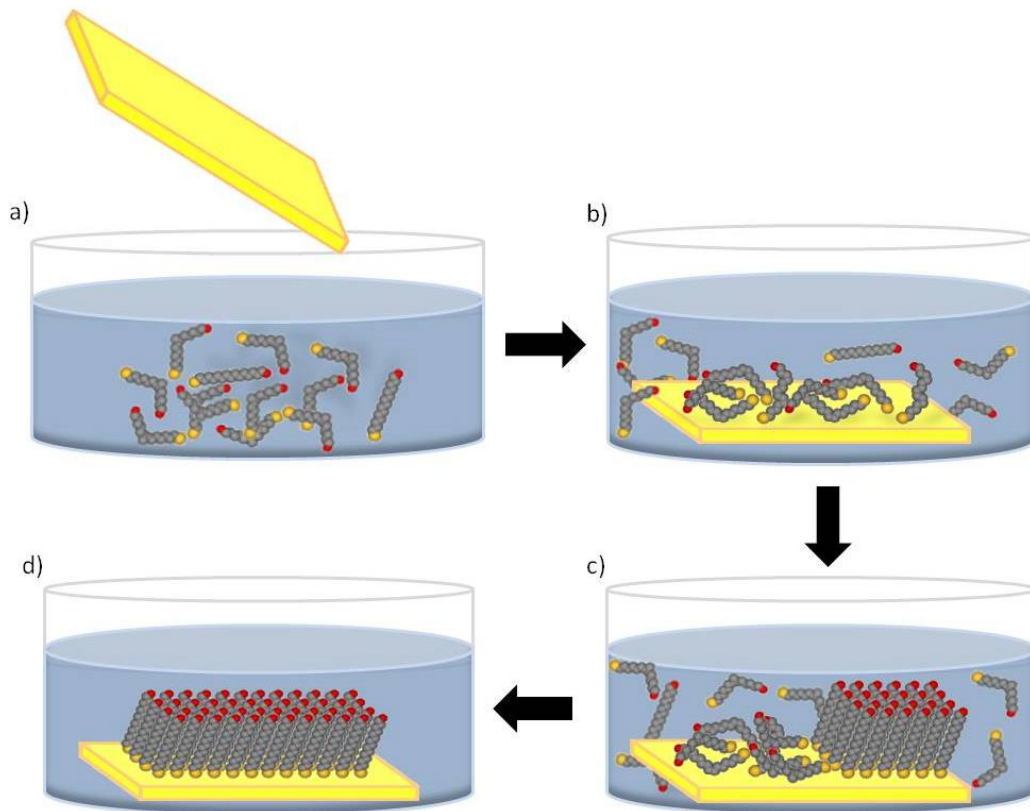
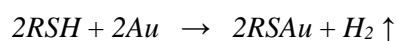


Abbildung 2 Prozess der SAM-Bildung. Das Goldsubstrat wird in eine Alkanthiollösung gegeben (a) und die Thiole physisorbieren sofort (b). Im Verlauf der SAM-Bildung stellen sich die prä-adsorbierten Alkanthiole auf der Oberfläche auf (c), und bilden so eine dicht gepackte Monolage (d).

Bei der Ausbildung eines SAMs wird eine kovalente S-Au Bindung gebildet, die eine Bindungsenergie von $\Delta H \approx 120$ kJ/mol aufweist, wobei der in Lösung ermittelte Wert bei 84 -105 kJ/mol etwas geringer ist. Ein Vorteil dieser relativ hohen Bindungsenergien liegt in der Möglichkeit der Verdrängung von Verunreinigungen durch die Thiole und der verbesserten SAM-Bildung^[18]. Auf Grund dieser starken Bindung sind SAMs bei Temperaturen von über 120°C noch stabil. Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt eine Möglichkeit für den Adsorptionsprozess von Thiolen auf Gold^[9], welcher jedoch nach wie vor in der Literatur kontrovers diskutiert wird.



Bei der Herstellung eines SAMs durch Eintauchen des Substrats in eine Thiollösung muss auf das richtige Lösungsmittel geachtet werden. Thiole sind in vielen Lösungsmitteln löslich, doch die Ausbildung des SAMs wird durch die Temperatur, den pH-Wert und die Wahl des Lösungsmittels bedeutend beeinflusst. Wechselwirkungen zwischen polarisierbaren Endgruppen können durch ein geeignetes Lösungsmittel verstärkt werden. Es könnten ungeordnete SAMs entstehen, da die Thiole vornehmlich als vorassemblierte Komplexe adsorbieren. Ein Beispiel dafür ist die Merkaptoendekansäure (SH-C₁₀H₂₀-COOH)^[19]. Nuzzo und Smith konnten anhand der Merkaptohexadecansäure mittels Infrarotspektroskopie geordnete Bereiche von Molekülen mit

wechselwirkungsfreien Säuregruppen und geordnete Bereiche seitlich wasserstoffverbrückter Säuren durch das Auftreten eines Dupletts der Carbonylbande nachweisen^[20,21].

Da sich Selbst-assemblierende Monolagen auf Gold sehr gut und in einer hohen Ordnung ausbilden, sind sie, nicht zuletzt wegen dem Trägersubstrat Gold, mit gängigen oberflächenanalytischen Verfahren wie Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie), Rastersondenmikroskopie (AFM/STM) oder Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS), die auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden, ausreichend und genau charakterisierbar.

2.1.2. Struktur von Alkanthiolen auf Gold

Die mikroskopische Struktur von Alkanthiolen auf Gold wird im Wesentlichen durch drei Wechselwirkungen bestimmt:

- Wechselwirkung zwischen der Ankergruppe und dem Substrat,
- Gitterkonstante der Substratoberfläche und die
- Wechselwirkungen der Molekülrückgrade untereinander.

Der Prozess der Selbstassemblierung wird gesteuert über das Erreichen der thermodynamisch günstigsten Struktur, da das Arrangement des SAMs auf einer Energieoptimierung beruht. Ausgehend von einer hexagonalen Struktur der Goldoberfläche adsorbieren die Thiole in einer kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur^[22]. In dieser Struktur haben die Moleküle einen, durch die Ketten bedingten, minimalen Abstand zueinander. Diese Struktur auf der Oberfläche beinhaltet einen größeren Abstand als im entsprechenden organischen Kristall. Daher drehen (twist) und neigen (tilt) sich die Moleküle so, dass sie eine dem Festkörper möglich adäquate Struktur und Packungsdichte einnehmen.

Eine Variation des Substrates (Silizium, Glas, Silber oder Gold) führt zu einer unterschiedlichen Wechselwirkung und einem anderen Neigungswinkel des SAMs auf der Oberfläche^[9]. Die Gitterkonstante der Metalloberfläche spielt eine entscheidende Rolle, da sie die laterale Packungsdichte des zukünftigen SAMs entscheidend mitbestimmt. Die Wechselwirkungen der Molekülrückgrade untereinander und die zwischen den Endgruppen, tragen wesentlich zur Struktur und Stabilität des SAMs bei.

Hat sich eine Monolage auf der Oberfläche gebildet, so stehen die Moleküle nicht senkrecht auf der Oberfläche. Für Alkanthiole auf Gold wird eine hexagonale Anordnung $4(\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ)$ mit einem Neigungswinkel und einem Twistwinkel angegeben (siehe Abbildung 3)^[23-26]. Die durchschnittliche Orientierung eines Thiols in einem SAM kann mit dem „*Single-Chain-Model*“ beschrieben werden. Thiole richten sich in einem Neigungswinkel Θ von 30° zur Oberflächennormalen der Oberfläche aus^[2,27-29]. Aromatische Thiole richten sich dagegen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffketten in einem anderen Neigungswinkel aus^[30,31].

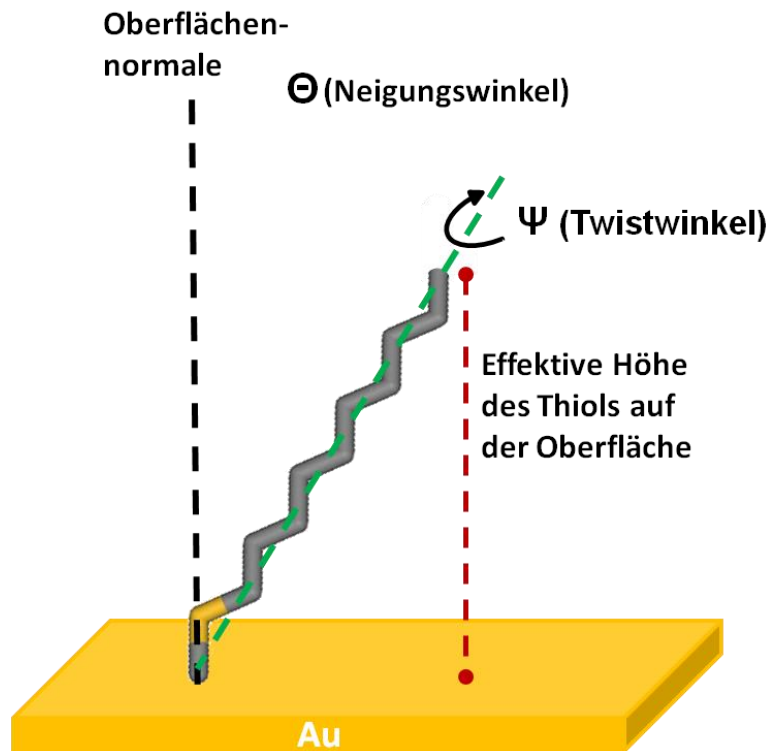


Abbildung 3 Orientierung eines Thiols auf der Oberfläche am Beispiel des Dekanthiols ($\text{SC}_{10}\text{H}_{21}$).

Abbildung 3 zeigt die Ausrichtung eines Thiols auf der Goldoberfläche am Beispiel des Dekanthiols. Dieses Thiol bildet einen SAM mit einem Neigungswinkel von ca. 30° zur Oberflächennormalen aus^[29] und wird in dieser Arbeit für das Nanografting als Matrixthiol verwendet.

Gold ist ein inertes Metall, reagiert nicht mit atmosphärischem Sauerstoff, ist kompatibel mit tierischen und pflanzlichen Zellen und nicht toxisch^[32]. Es ist im Vergleich zu anderen Edelmetallen einfach zu handhaben. Es bietet als Substrat, hinsichtlich der Charakterisierung der SAMs, vielseitige Möglichkeiten. Somit können Thiole auf Gold mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR; engl. Surface plasmon resonance spectroscopy), Quarzmikrokristallwaage (QCM; engl. Quartz crystal microbalance) und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) gut untersucht werden^[30,33].

2.1.3. Anwendungsbereiche von SAMs

Aufgrund ihrer einfachen Herstellung und ihrer Stabilität eignen sich selbst-assemblierende Monolagen hervorragend als Modellsysteme, z.B. für Benetzungsstudien unter kontrollierten Bedingungen^[22] oder für Studien des Elektronentransfers durch einzelne Moleküle^[30,31,34-36]. Sie finden Anwendung in unterschiedlichen Bereichen der Chemie, Biologie^[28], Medizin und Sensorik^[15,37]. Dort besonders mit Fokus auf die Grenzflächenchemie. Sie eignen sich besonders zur Stabilisierung und Funktionalisierung von Oberflächen und dienen als Korrosionsschutz^[22,38] und zur Reduzierung von Reibung bei

mechanischen Prozessen^[39,40]. Der Einsatz von biokompatiblen Terminierungen kann die Resistenz oder Selektivität gegenüber Biomolekülen erhöhen^[41-43].

Zudem lassen sich mit SAMs, unter Einsatz von Soft-Lithographie-Verfahren (vergleiche Kapitel 2.4), lateral strukturierte organische Oberflächen schaffen, die eine hohe Strukturqualität aufweisen^[12,28,44-49]. In der Medizin werden sie zur Beschichtung von Implantaten und Dialyseschläuchen eingesetzt, sodass sich im Körper weniger Proteine an den Innenseiten der eingesetzten Materialien ablagern^[10,50,51]. Somit werden Verunreinigungen oder Verstopfungen von Implantaten vermieden und sie können länger im Körper verweilen. In der Nanosensorik dienen SAMs als Elemente für Sensoren, Biosensoren oder als sog. „molecular motors“^[52].

Es erschienen bereits mehrere Übersichtsartikel, die die Vielseitigkeit dieser Systeme vertiefen. Dabei seien als Beispiele Artikel von Whitesides^[32], Wöll^[11] und Schreiber^[22] genannt.

In dieser Arbeit werden SAMs als Materialien für die Oberflächenmanipulation und die Oberflächenmodulation verwendet. SAMs lassen sich mittels verschiedener Lithographiemethoden, die im späteren Kapitel erläutert werden, auf der Oberfläche gezielt durch Stempeln oder Schreiben strukturiert aufbringen^[6,53-57]. Im Fokus dieser Arbeit steht die Oberflächenmanipulation und Modifikation, als Basis weiterer Systeme, wie etwa dem Aufbau von biochemischen Schichten (Proteinen) sowie dem ortsselektiven Aufbau metall-organischer Gerüststrukturen (MOFs).

2.1.4. Beschreibung der verwendeten Thiole

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche SAMs für das Nanoshaving oder Nanografting auf der Oberfläche verwendet.

Dekanthiol und Oktadekanthiol (siehe Abbildung 4) werden in dieser Arbeit aufgrund ihrer CH_3 -Terminierung als Matrix-Thiole eingesetzt. Sie sind für das MOF-Wachstum inaktiv und bilden gut geordnete SAMs auf der Goldoberfläche, in denen anders funktionalisierte Thiole wie MHDA oder MPA geschrieben werden können.

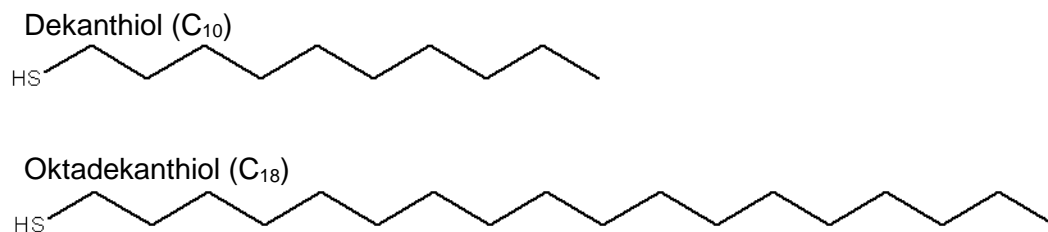


Abbildung 4 Strukturformeln der Thiole Dekanthiol und Oktadekanthiol. Sie werden in dieser Arbeit als Matrixthiole für das Nanografting verwendet, auf denen kein SURMOF-Wachstum generiert werden kann.

Abbildung 5 zeigt die Struktur der Thiole Merkaptopropionsäure (MPA) und Merkptohexadekansäure (MHDA). Merkptohexadekansäure bildet auf Gold eine Selbst-assemblierende Monolage aus. MHDA ist ausreichend mit oberflächensensitiven Methoden charakterisiert worden^[29]. Dieses Thiol eignet sich somit hervorragend zur Strukturierung von Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (vergleiche Kapitel 3.1.1). Die funktionelle Gruppe (Carboxylgruppe) ermöglicht weitere Anwendungen im Bereich der Elektrochemie^[29], der Nanobiologie^[5], im Bereich „Surface Engineering“^[58] sowie dem Aufbau von metall-organischen Gerüststrukturen, die auf säure-terminierten Oberflächen bevorzugt und in einer definierten Orientierung synthetisiert werden können^[59,60]. MHDA bildet einen SAM mit einem Neigungswinkel von 24° zur Oberflächennormalen auf der Oberfläche aus^[29]. Damit hat der SAM eine Höhe von ca. 2,1 nm auf der Goldoberfläche. MPA besitzt dieselbe funktionelle Gruppe, ist aber ein wesentlich kürzeres Thiol.

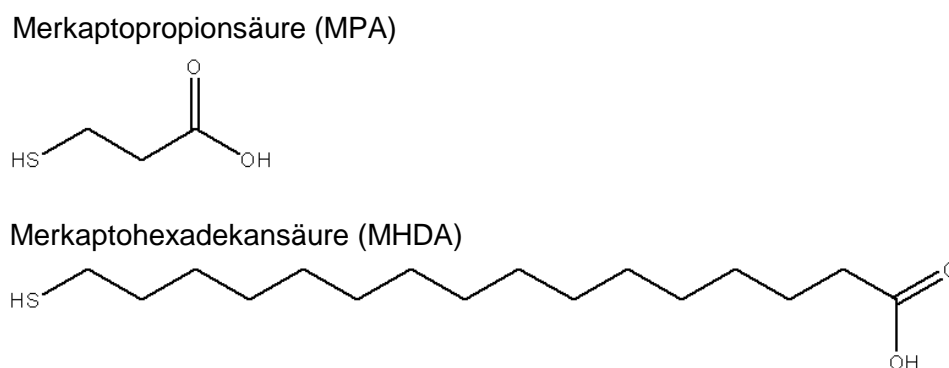


Abbildung 5 Strukturformeln der Thiole MPA und MHDA. Sie werden in dieser Arbeit als Graftingthiole verwendet, auf denen das SURMOF-Wachstum generiert werden kann.

Phenylanthracenthiole wird in der vorliegenden Arbeit als leitfähiges Thiol eingesetzt und in Kapitel 6.4 mit dem AFM und mit NEXAFs eingehender als SAM auf der Oberfläche charakterisiert.

Phenylanthracenthiole

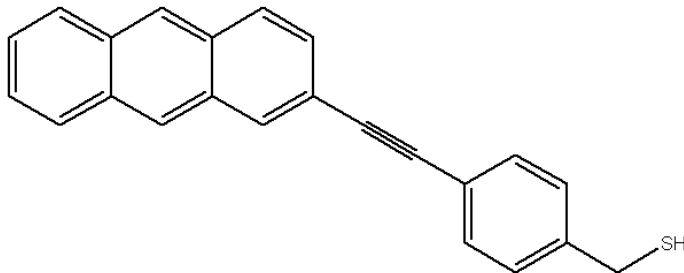


Abbildung 6 Strukturformel des Phenylanthracenthiole, das als leitfähiges Thiol in dieser Arbeit verwendet wird.

Abbildung 7 zeigt die Strukturformeln der Thiole, die für die biologischen Anwendungen genutzt wurden. Dabei handelt es sich um Biotinthiole, das für die Immobilisierung von Streptavidin genutzt wurde und um Oligoethylenglykol-Thiole (OEG(6)-Thiole), das proteophobe Eigenschaften besitzt und Oberflächen proteinresistent macht. Das OH-terminierte Thiole dient als Spacer im Biotinthiole-SAM. Es ermöglicht eine bessere Immobilisierung des Streptavidins.

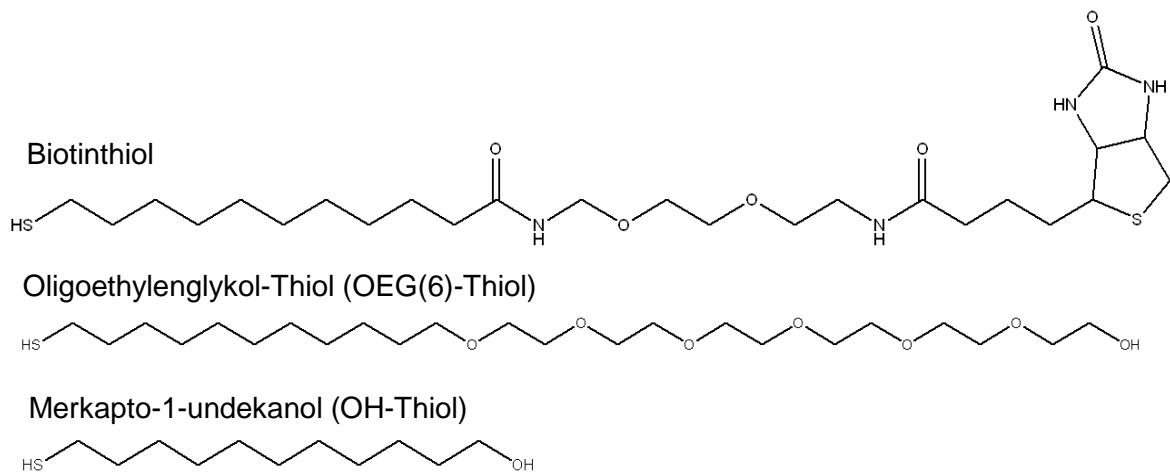


Abbildung 7 Strukturformeln der verwendeten Thiole für den biologischen Teil dieser Arbeit. Biotinthiole dient der Immobilisierung von Streptavidin; OEG(6)-Thiole bildet einen SAM mit proteophoben Eigenschaften und dient bei der Charakterisierung mit dem AFM als Referenzhöhe.

2.2. Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)

2.2.1. Strukturelle Aspekte und Anwendungsbereiche von MOFs

Die Abkürzung MOF steht für „*metal-organic-framework*“ und beschreibt metall-organische Gerüststrukturen auf molekularer Ebene. Sie gehören zu einer relativ neuen Klasse poröser, kristalliner Materialien dessen Anwendungspotentiale in vielen Bereichen der Wissenschaft liegen^[61-67].

MOFs bestehen aus organischen Liganden, die durch Metall-ionen bzw. Metalloxo-ionen zusammengehalten werden (Abbildung 8) und poröse Netzwerke bilden^[62,68]. Abbildung 8 zeigt die Möglichkeiten der Herstellung metall-organischer Gerüststrukturen. Durch die Variation der Linker oder der anorganischen Metallcluster können die MOFs nicht nur in ihrer Porengröße variiert werden, sondern darüber hinaus in der Dimension des resultierenden Gerüsts. Durch den Einsatz mehrzähliger organischer Liganden, die mehrere Cluster miteinander verbinden (engl. Secondary Building Unit), können je nach Konnektivität der verwendeten Cluster oder des Liganden ein-, zwei-, oder dreidimensionale Gerüstverbindungen geschaffen werden^[69]. So lassen sich durch die Variation der organischen Liganden beispielsweise die Porengrößen der MOFs oder deren Polarität bestimmen^[62].

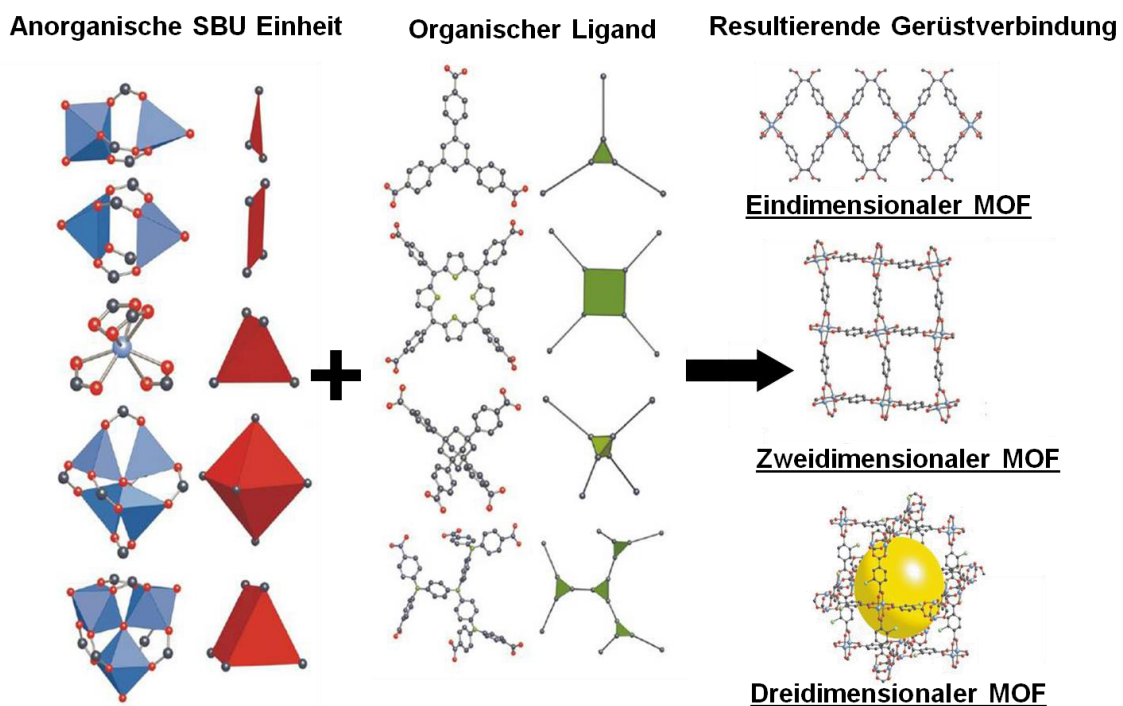


Abbildung 8 Aufbau metall-organischer Käfigstrukturen und dessen Variation durch die Wahl der anorganischen Cluster und der organischen Liganden, die je nach Konnektivität ein ein- oder mehrdimensionales Netzwerk bilden. (Bild entnommen und neu zusammengestellt aus^[69])

Metall-organische Gerüststrukturen, die auf einem Netz mit gleicher Geometrie basieren nennt man isoretikulär (siehe Abbildung 9), die dazu gehörigen Koordinationsverbindungen werden in der Literatur als IRMOFs bezeichnet^[61,62]. Abbildung 9 zeigt eine Serie von IRMOFs, die alle eine kubische Struktur aufweisen und auf der Basis von MOF-5 aufgebaut wurden. Dabei handelt es sich

um eine Gerüstverbindung die durch Yaghi et al. 2002 beschrieben wurde^[61]. Sie besteht aus $Zn_4O_6^{+}$ -Metall-Clustern und Terephthalat-Linkern, wobei sechs Ecken der Metall-Cluster mit den organischen Linkern verknüpft sind, sodass ein oktaedrischer Knoten ($Zn_4O(RCO_2)_6$) entsteht. Die Linker variieren dabei in der Länge (IRMOF 8-16) und der Funktionalisierung (IRMOF 1-7). Die Variation der Länge der Linker (z.B. 2-Aminobenzoldicarboxylat, Benzocyclobutandicarboxylat oder 2,6-Naphthalendicarboxylat) wirkt sich auf die Porengröße des entstehenden Netzwerkes aus (dargestellt durch eine gelbe Kugel^[61]).

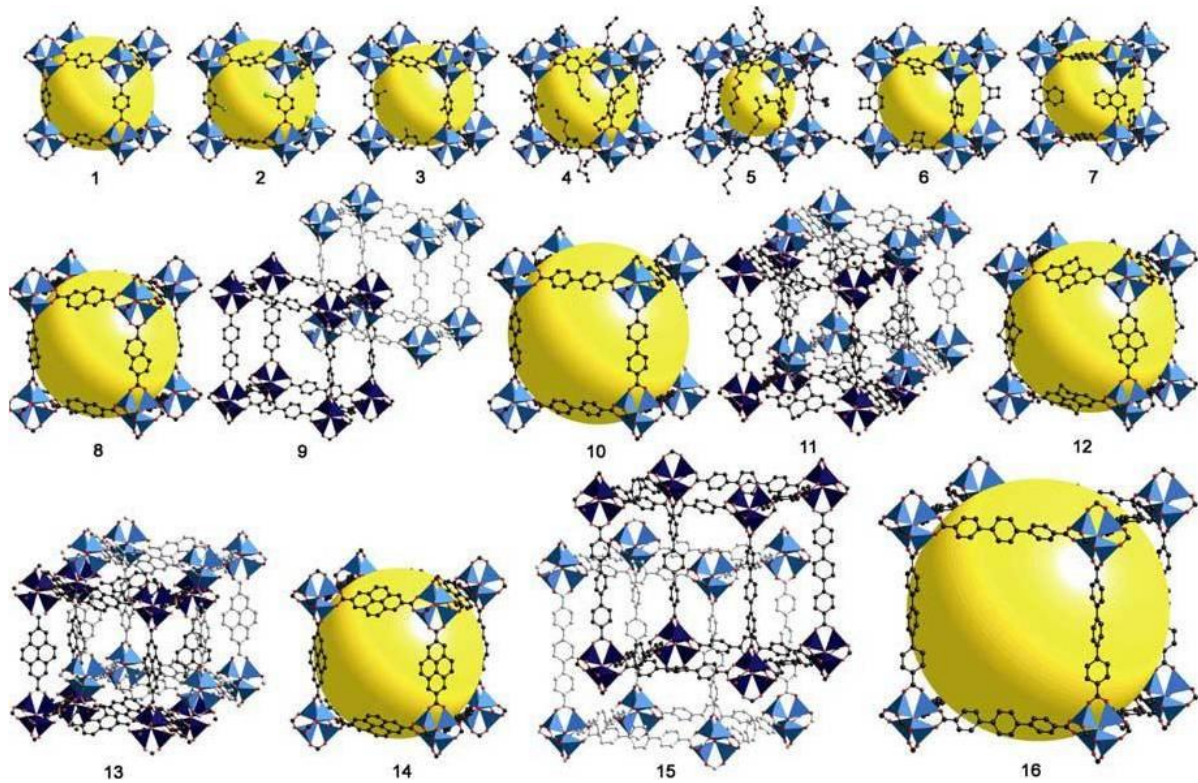


Abbildung 9 Verschiedene IRMOFs kubischer Form, die sich in der Porengröße und der Funktionalität unterscheiden (entnommen aus ^[61]).

Poröse, kristalline Materialien sind Festkörper, dessen Hohlräume (Poren) unterschiedlich gestaltet sein können. Sie werden im Wesentlichen nach ihrer Porengröße klassifiziert und können anhand einer Nomenklatur (IUPAC) in mikroporöse (< 2nm), mesoporöse (2-50 nm) und makroporöse (>50 nm) Materialien eingeteilt werden^[70]. Durch diese Variation der Porengröße ergibt sich die Möglichkeit die aktive Oberfläche dieser Materialien zu variieren und der jeweiligen Anwendung anzupassen. Für industrielle Anwendungen werden Materialien eingesetzt, die über eine Oberfläche von 2000 und 8000 m²/g verfügen^[71]. Durch die Möglichkeit in ihnen Substanzen wie Gase^[62], Kohlenwasserstoffe^[66] oder sogar komplexere Moleküle wie Farbstoffe oder Partikel einzulagern^[72] oder zu separieren, erlangten sie in den letzten Jahren immer mehr an Aufmerksamkeit seitens der Forschung in den Naturwissenschaften^[68]. So ergeben sich neue Möglichkeiten z.B. in den Bereichen der heterogenen Katalyse^[65] oder der Kombination mit Arzneimitteln. Die Möglichkeit MOFs mit metall-organischen Ausgangsstoffen (Precursor) zu beladen, die dann -ohne das MOF-Gitter zu zerstören- in Metallcluster

umgewandelt werden können (Dimensionen im Nanobereich), ermöglicht weitere Wege für die Wissenschaft.

Man unterscheidet zwei Arten von MOFs: den partikulären MOF und den auf Oberflächen synthetisierten MOF (SURMOF, engl. Surface-anchored-metal-organic-frameworks), der im Fokus dieser Arbeit als Anwendungsbeispiel für funktionelle Oberflächen steht und auf den im nächsten Kapitel eingegangen wird.

Der partikuläre MOF wird im Bulk (Volumen) z.B. mittels Solvothermal-Verfahren hergestellt^[73,74]. Dabei werden die Einzelkomponenten zusammen in einem Reaktionsgefäß im entsprechenden Lösungsmittel (Wasser, Dimethylformamid, Ethanol oder Methanol) vorgelegt und die Gerüststrukturen fallen aus. Die MOF-Kristalle sind mit dieser Methode der Herstellung nicht eindeutig definierbar und es entstehen unterschiedlich große Einheiten mit einem definierten Porenvolumen. Die Größe der MOF-Kristalle ist jedoch nicht genau definierbar und kann in der Wissenschaft und Grundlagenforschung nicht optimal verwendet werden.

Abbildung 10 zeigt REM-Aufnahmen des mittels Solvothermal-Methode hergestellten MOFs HKUST-1.

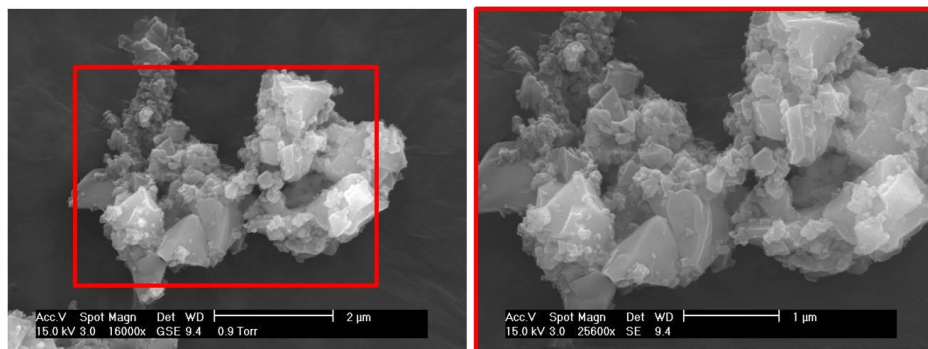


Abbildung 10 REM-Aufnahmen von HKUST-1, der mittels solvothermal-Methode hergestellt wurde.

Es gibt Möglichkeiten diesen partikulären MOF ebenfalls auf einer Oberfläche abzuscheiden. 2005 wurde MOF-5 erstmals mittels solvothermal-Verfahren auf einer funktionalisierten Oberfläche von Fischer et al. abgeschieden^[75]. Eine Möglichkeit den MOF direkt auf der Oberfläche verankert und definiert aufzubauen wird im Folgenden vorgestellt.

2.2.2. SURMOFs

SURMOFs (engl. Surface-anchored-metal-organic-frameworks) werden nicht im Volumen synthetisiert, sondern auf einer funktionalisierten Oberfläche^[59,60,67,76-78]. Die Basis für das MOF-Wachstum bildet ein funktionalisierter SAM^[59]. Durch wechselnde Bereitstellung der Einzelkomponenten (Metall oder Ligand) (siehe Abbildung 11) wird das System systematisch und

homogen auf der funktionalisierten Goldoberfläche aufgebaut. Somit sind Höhe und Fläche des MOFs auf dem Trägersubstrat präzise, der Film ist homogen, in kristallographischer Richtung aufgewachsen und die Höhe des SURMOFs ist definiert. Äquivalent zu den partikulären MOFs sollten die Poren nicht interpenetriert vorliegen^[59,60,78].

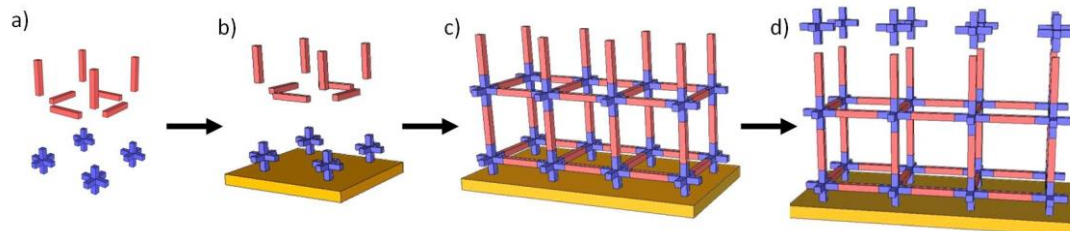


Abbildung 11 Schematischer Aufbau von SURMOFs. Die Einzelkomponenten (metallische Knotenpunkte (blau) und organischen Liganden (rot)) werden nacheinander auf einer Goldoberfläche aufgebracht (a, b). Somit bildet sich Schritt für Schritt ein geordnetes Netzwerk (c, d), dessen Porenvolumen durch die organischen Linker definiert wird. Die Form des Netzwerks wird durch die Wahl der metallischen Knotenpunkte festgelegt.

MOFs und insbesondere SURMOFs können beladen und hinsichtlich ihrer Anwendung gezielt charakterisiert werden. SURMOFs können nur auf funktionellen Oberflächen aufwachsen. Neben homogen beschichteten Oberflächen bietet eine Strukturierung der Oberfläche mit einem SAM eine Referenz zur genaueren Charakterisierung der Schichtdicke und der Rauigkeit dieser SURMOFs mittels AFM^[78]. Somit können z.B. Oberflächen mittels Mikrokontaktstempel-Technik (engl. micro-contact-printing (μ CP)); oder Nanografting (siehe Abbildung 12) strukturiert werden, bei denen die SURMOFs nur auf SAM a aufwachsen, auf SAM b jedoch nicht. Dieser SAM (SAM b) bietet dann eine Referenz zur genauen Höhenbestimmung des SURMOFs^[78]. Diese SURMOFs können mit Hilfe des Nanograftings der Rasterkraftmikroskopie (siehe Abbildung 12) definiert und selektiv generiert und charakterisiert werden.

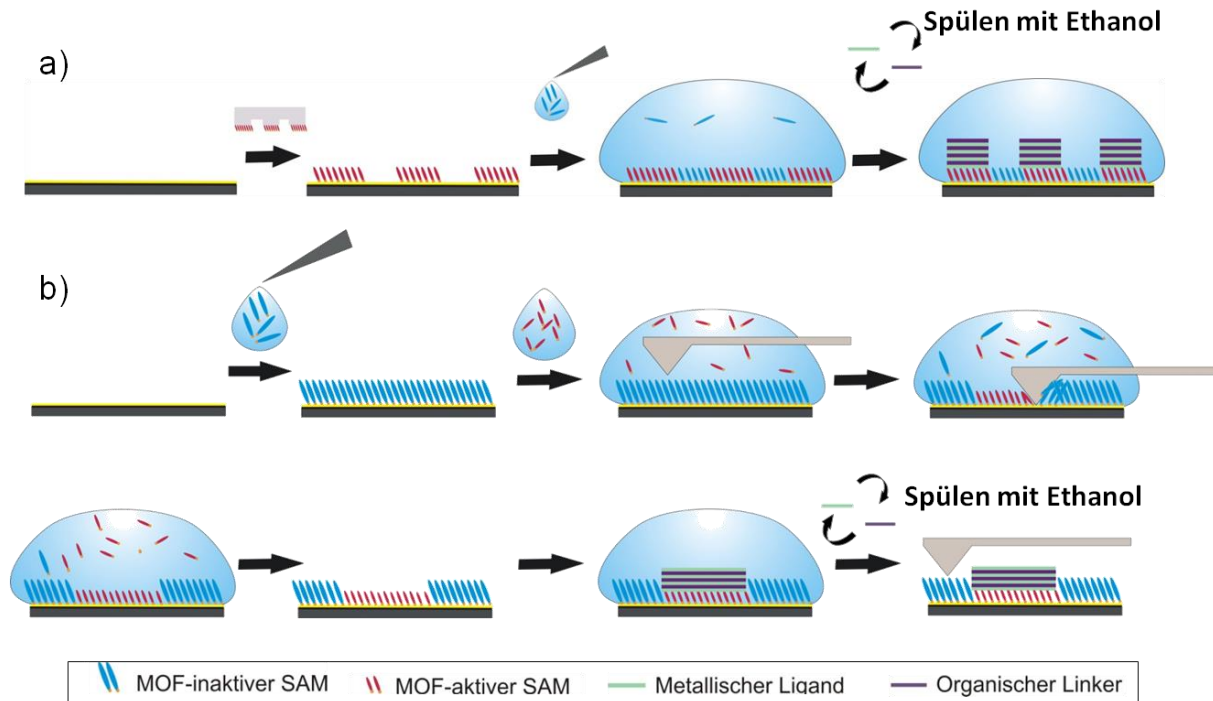


Abbildung 12 Schematische Vorgehensweise zur Herstellung strukturierter SURMOFs.

a) Mittels Mikrokontaktstempel-Technik (siehe Kapitel 2.4.1.) wird eine Goldoberfläche mit einem für das MOF-Wachstum geeigneten Thiol (SAM a) lateral vorstrukturiert. Die noch freien Goldflächen werden mit einem zweiten Thiol (SAM b) durch Inkubation passiviert. Im Anschluss daran können die metall-organischen Gerüststrukturen selektiv auf den gestempelten Oberflächenbereichen synthetisiert werden.

b) Ein mit Gold beschichteter Siliziumwafer wird homogen, mit einem für das MOF-Wachstum inaktiven SAM, beschichtet. Dieser wird mit einem zweiten Thiol, während des Graftings mit dem Cantilever des Rasterkraftmikroskops, benetzt. Die Spitze entfernt selektiv Thiolmoleküle aus der SAM-Matrix und die freiliegenden Goldflächen werden sofort mit dem zweiten Thiol, aus der umgebenden Lösung, aufgefüllt. Auf diesem, für das MOF-Wachstum aktiven SAM, können im Anschluss metall-organische Gerüststrukturen aufgebaut werden.

Das MOF-Wachstum selbst geschieht beispielsweise in einer speziell entwickelten Pumpenanlage, die es ermöglicht, die Käfigstrukturen schichtweise (engl. „Layer-by-Layer“ (LBL)) auf der Oberfläche aufzubauen^[59,60,77,78]. Dieses „Layer-by-Layer“-Wachstum auf SAM-funktionalisierten Oberflächen ist entscheidend für die Erhaltung möglichst geordneter, orientierter Gerüststrukturen und zum Aufbau homogener MOF-Schichten^[79]. Die Interpenetration der einzelnen Porensysteme macht eine Anwendung in den vorher genannten Anwendungsbereichen nahezu unmöglich. Diese so synthetisierten SURMOFs sind darüber hinaus in ihren Schichtdicken definierbar, und die Synthese von Heterostrukturen ist durch den Austausch der Liganden und Metallionen möglich^[74].

Abbildung 13 zeigt den Vorgang der „Layer-by-Layer Methode“. Bei der LBL-Methode wird das funktionalisierte Substrat zuerst mit dem Metall-Precursor und dann mit dem organischen Linker gespült und inkubiert, wobei auf der Oberfläche nicht gebundene Linker bzw. Metall-Precursoren jeweils mit Ethanol vom Substrat gespült werden um ein polykristallines Wachstum der MOFs auf dem Substrat zu vermeiden^[80]. Für das Wachstum von MOFs basierend auf der eben erläuterten Methode scheinen sich schichtbasierte MOFs der Zusammensetzung $[M(L)(P)0.5]$ ($M = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}$ usw.; $L =$ ditopes Carboxylat oder sonstiger dianionischer Linker; $P =$ neutraler Säulenligand) gut zu eignen^[80].

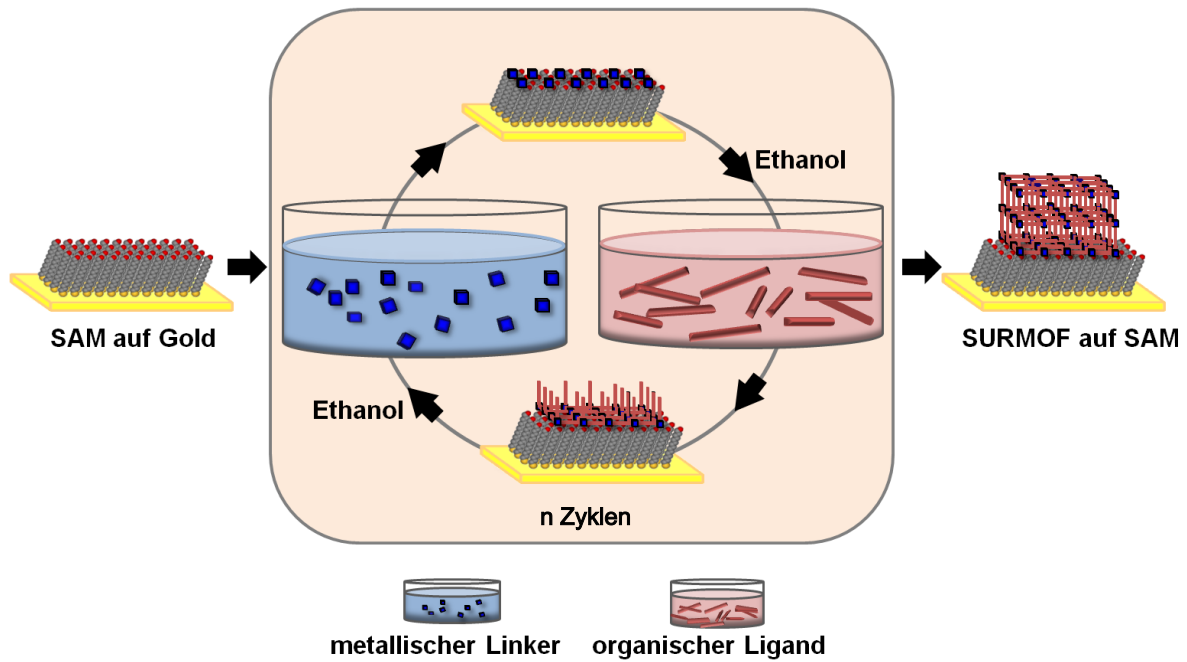


Abbildung 13 Aufbau von SURMOFs auf funktionalisierten Substraten mit Hilfe der Layer-by-Layer Methode^[59,80]. Das funktionalisierte Substrat wird abwechselnd in die ethanolische Lösung des metallischen Linkers, bzw. des organischen Liganden getaucht. Vor dem jeweiligen Tauchvorgang wird das Substrat mit reinem Ethanol gespült. Die Anzahl der Tauchgänge entscheidet über die Höhe des SURMOFs.

Eine weitere Methode zum Aufbau von SURMOFs stellt die automatische Sprühmethode dar^[81]. Das Prinzip ist ähnlich dem Aufbau der SURMOFs im Pumpsystem^[59,60]. Die SURMOFs werden ebenfalls auf funktionalisierten Substraten aufgebaut und die Lösungen in Teilprozessen nacheinander angeboten. Der Unterschied liegt hier jedoch grundsätzlich in einer anderen Form des Anbietens der einzelnen Lösungen. In diesem Aufbau wird ein Düsensystem zum Sprühen der Einzelkomponenten genutzt (siehe Abbildung 14). Die Probe liegt hier nicht in einer Flüssigzelle, die mit den Lösungen nacheinander geflutet und abgepumpt wird, sondern die Lösungen werden, gesteuert durch ein Computerprogramm, nacheinander fein verteilt auf die Probenoberfläche gesprüht^[81]. Darüber hinaus ist die Substratposition eine andere. Die Probe ist senkrecht zum Boden orientiert, sodass überflüssige Lösung direkt von ihr abfließen kann. Ein ungewolltes Verbleiben der angebotenen Lösungen auf dem Substrat wird somit vermieden. Das Spülen mit Ethanol erfolgt über eine breite Fächerdüse, die überschüssige Komponenten der Reaktionslösungen von der Oberfläche spült. Die Lösung des Metall-Precursors und die des organischen Liganden werden über Punktdüsen mit einem definierten Zerstäuberdruck auf die Oberfläche gesprüht. Somit werden SURMOFs in einer kürzeren Zeit mit einer schnelleren Wachstumsrate auf dem jeweiligen Substrat aufgebaut, worin auch der Vorteil dieser Methode, im Vergleich zur LBL-Methode im Pumpsystem, liegt^[81].

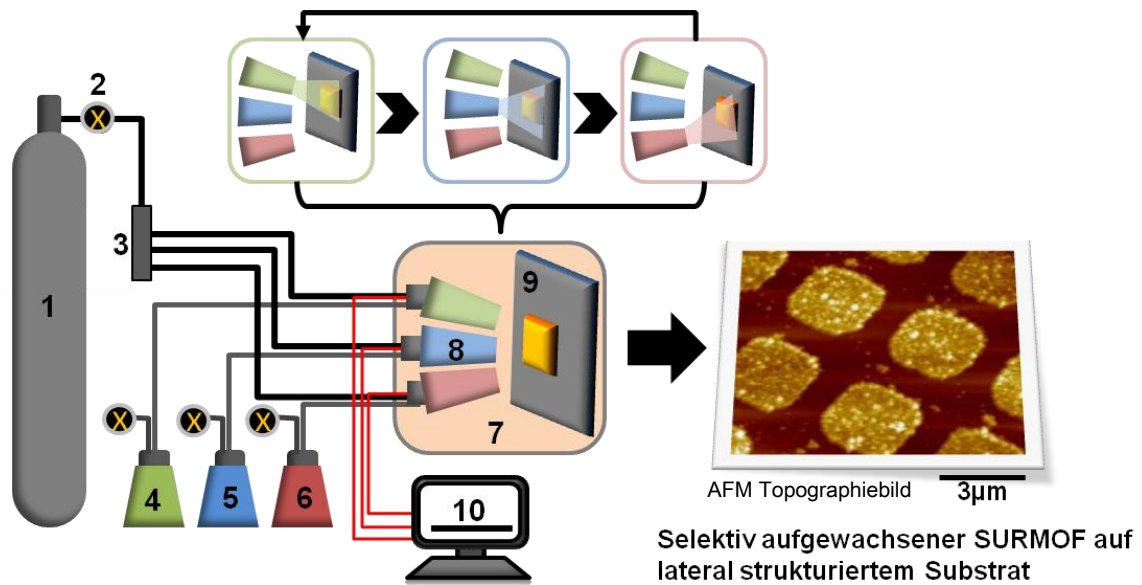


Abbildung 14 Darstellung der automatischen Sprühmethode^[76,81] zur Herstellung von SURMOFs auf lateral strukturierten Substraten. 1) Gasversorgung (Stickstoff), 2) Druckregler, 3) Druckverteiler, 4, 5, 6) Druckbeaufschlagungsbehälter für die ethanolischen Lösungen der Einzelkomponenten des MOFs und Ethanol, 7) temperierbare Klimakammer, 8) Sprühventile, 9) Vakuumhaltereinheit für das Substrat, 10) PC mit Steuerungssoftware.

Der MOF-Aufbau an sich unterscheidet sich ebenfalls. Mittels automatischer Sprühmethode können dickere SURMOF-Schichten auf der Oberfläche in einer sehr viel kürzeren Zeitspanne aufgebaut werden^[81]. Somit benötigt eine Probe von 20 Zyklen nur 30 Minuten Synthesezeit mit dem Sprühsystem. Das Pumpensystem würde 48 Stunden zum Aufbau eines SURMOFs mit identischer Schichtdicke benötigen^[81]. Die Qualität der MOFs ist vergleichbar gut^[81]. Darüber hinaus kann diese Methode auch von Hand angewendet werden. Dabei werden mit einer Art Sprühpistole manuell die Lösungen auf die Oberfläche gesprüht. In der vorliegenden Arbeit werden diese Methoden angewendet und im Hinblick auf die Struktur, der mit ihnen produzierten MOFs diskutiert.

Es wurden verschiedene MOFs auf unterschiedlichen SAMs aufgebaut. Einer der häufig aufgebauten MOF-Strukturen stellt HKUST-1 dar, der ein drei-dimensionales Netzwerk auf der Oberfläche bildet, das bereits ausreichend im Hinblick auf seine Ordnung und Synthesemethoden charakterisiert wurde^[59]. HKUST-1 (siehe Abbildung 15) kann als SURMOF auf Carboxy-terminierten Oberflächen aufgebaut werden, und bietet sich in Bezug auf die Themenstellung dieser Arbeit an.

HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$; genannt nach: Hong Kong University of Science and Technology)^[82], setzt sich aus 1,3,5-Benztricarbonsäure als organischer Linker und Kupferacetat-ionen als metallische Knotenpunkte, zu einem 3-dimensionalen Netzwerk zusammen^[59,77,82]. Abbildung 15 zeigt die Strukturformeln der Ausgangsstoffe und das resultierende Netzwerk. Die Kristallstruktur dieses MOFs ist kubisch flächenzentriert mit quadratischen Poren von $9 \times 9 \text{ \AA}$. HKUST-1 wurde bereits in vielen Publikationen beschrieben und ist ausreichend charakterisiert^[59,83].

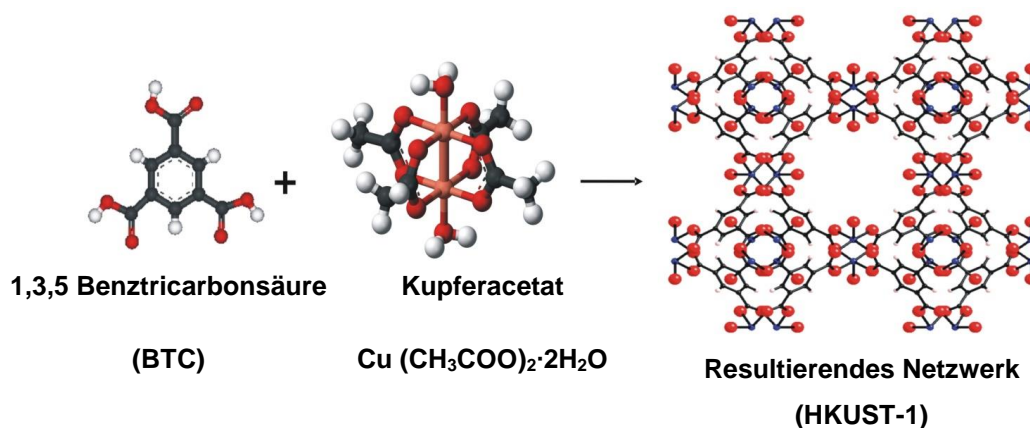


Abbildung 15 HKUST-1 und seine Ausgangsstoffe als Beispiel für drei-dimensionale metall-organische Gerüststrukturen (grau-Kohlenstoff, rot-Sauerstoff; weiss-Wasserstoff). (Bilder zum Teil entnommen aus ^[59,81])

2.2.3. Kombinationsmöglichkeiten von MOFs am Beispiel von Säulen-MOFs

In dieser Arbeit wurden außer HKUST-1 auch $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ und $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ verwendet^[74,84], um die Möglichkeiten der Kombination zweier MOFs zur Optimierung der Anwendungsmöglichkeiten vorzustellen^[74,84].

Shekhah et al. haben in ihrer Publikation 2011 beschrieben, dass es möglich ist, homogene $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ Schichten auf $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ mittels LBL-Methode aufeinander aufzubauen^[79]. Dieses Konzept (MOF-auf-MOF) beinhaltet die Kombination zweier MOFs und somit auch die Kombination unterschiedlicher Eigenschaften. So können verschiedene Porengrößen, bzw. unterschiedlich funktionalisierte MOF-Poren oder unterschiedliche Polaritäten miteinander kombiniert werden, sodass ein höheres Anwendungspotential geschaffen werden kann. So kann ein MOF beispielsweise für die Gasseparation und gleichzeitig auch im Bereich der Katalyse eingesetzt werden, was neue Möglichkeiten im Bereich der technischen Anwendung schafft^[79].

$[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ und $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ gehören zu den sog. Säulen-MOFs ($[\text{M}_2\text{L}_2\text{P}]_n$)^[74,84], und setzen sich jeweils aus Kupfer, bzw. Zink, 1,4-naphtalendicarbonsäure (ndc) und 1,4-diaabicyclo(2.2.2)octan (dabco) zusammen^[79]. Diese MOFs wurden in der Kitagawa-Gruppe entwickelt und bestehen aus aus *paddlewheel* förmigen SBU-Einheiten, zweizähligen Carboxylat-Bindungen und einem zweizähligen Stickstoff-Liganden^[74,85]. Die Schichten sind durch Säulen miteinander verbunden und bestehen aus einem 2D-Gerüst von Cu/ndc -bzw. Zn/ndc *Paddlewheel*-Untereinheiten^[61], die über dabco-Säulen in der axialen Position der Metallzentren verbunden sind^[74]. Abbildung 16 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ als Beispiel für die in dieser Arbeit verwendeten Säulen-MOFs.

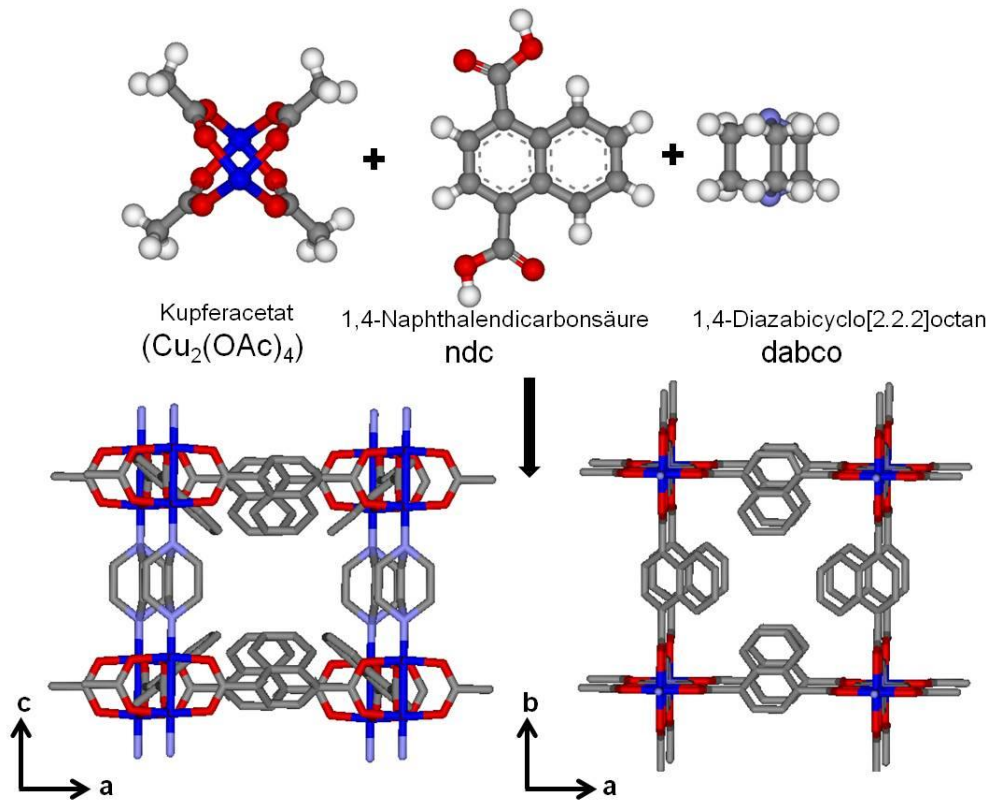


Abbildung 16 Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ als Beispiel für die in dieser Arbeit verwendeten Säulen-MOFs (zur Verfügung gestellt von H. Arslan).

2.3. Immobilisierung von Proteinen auf Oberflächen

2.3.1. Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Oberflächen

Wechselwirkungen zwischen Proteinen und verschiedenen Oberflächen sind in der Natur weit verbreitet und in der Wissenschaft und Medizin ebenfalls von großer Bedeutung. Auch im Alltag spielen diese Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Durch die Ablagerung von Plaque auf den Zähnen (unspezifische Proteinadsorption) entsteht Zahnstein^[86,87], der unangenehm ist. Kontaktlinsen können nicht über Tage getragen werden, da sie durch unspezifische Proteinadsorption keinen Tragekomfort mehr bieten^[88] und Schiffsinhaber beklagen sich über Algen- und Muschelfilme am Rumpf ihres Schiffes, die sowohl die Lackierung schädigen, aber darüber hinaus auch den Strömungswiderstand und den Kraftstoffverbrauch anheben. In der Medizin werden eher spezifische als unspezifische Wechselwirkung ausgenutzt um Sensoren zu entwickeln, die auch geringe Mengen an Proteinen, zum Beispiel im Blut oder Serum, gezielt detektieren und nachweisen^[50,89].

In der Regel haften Proteine auf fast allen Oberflächen. Ein proteophobes Verhalten wird nur in wenigen Fällen beobachtet, wird aber je nach Anwendung angestrebt und steht somit im Fokus der Wissenschaft: In der Medizin werden proteinresistente Materialien für Implantate eingesetzt, um zu verhindern, dass der Organismus das Implantat abstößt, dieses in den Organismus einwächst oder zur Verhinderung der Abstoßung oder Zersetzung durch den Organismus, bzw. zur Prävention von Entzündungsherden. Materialien wie Katheter oder Brustimplantate sollten mit proteinabweisenden Materialien beschichtet sein, um z.B. die Biofilmbildung und die damit verbundene Entwicklung von Entzündungen zu verhindern. In der Architektur und dem Schiffsbau werden bereits Farben eingesetzt, durch die eine Anlagerung von Algenfilmen und damit die zugrunde liegende Biofilmbildung auf Oberflächen, an Luft und unter Wasser, vermieden oder zumindest verzögert wird^[90-92].

Es gibt die spezifische und unspezifische Adsorption von Proteinen an Oberflächen, wobei diese Arten der Wechselwirkungen gerade im Bereich der Sensor-Oberflächen von großer Bedeutung sind. Im Bereich der Biosensorik werden maßgeschneiderte Oberflächen hergestellt, die spezifisch ein bestimmtes Protein nachweisen sollen. Dieser gezielte Nachweis von Biomolekülen beruht auf einer spezifischen Wechselwirkung zwischen Substratoberfläche und Protein und wird bei HIV-Tests, der Krebs-Früherkennung, bei Allergie-Tests oder bei Immun-Tests eingesetzt. Bei diesen Tests liegt der Fokus allerdings nicht auf der Detektion eines einzelnen Proteins, sondern auf dem parallelen Nachweis mehrerer Proteine. Somit ist die Entwicklung von Proteinchips als miniaturisierte Sensoren von großem Interesse in der Wissenschaft. Die Herstellung dieser Chips sollte schnell und kostengünstig eine sichere Detektion ermöglichen.

In dieser Arbeit wird mittels Nanografting eine Methode vorgestellt, um Oberflächen gezielt im Mikrometer-Maßstab zu modifizieren und ein Protein (Streptavidin und daran hGBP1) sicher auf der Oberfläche zu immobilisieren und nachzuweisen.

2.3.2. Mechanismen der Proteinadsorption an Festkörperoberflächen

Es wird fast immer eine spontane Adsorption von Proteinen aus wässrigen Lösungen auf Oberflächen beobachtet. Diese Oberflächenaktivität wird nach dem derzeitigen Stand der Forschung aus direkten und indirekten Ursachen erklärt, die nicht auf ein einzelnes Strukturmerkmal der Proteine zurückzuführen sind. Unter direkten Ursachen versteht man beispielsweise elektrostatische oder hydrophobe Wechselwirkungen, wobei indirekte Ursachen entropische Effekte einbeziehen^[18,93]. Adsorbiert ein Protein auf der Oberfläche, so beinhaltet die Adsorption fast immer eine Denaturierung, also den Verlust der Tertiärstruktur, bzw. Quartärstruktur oder der Aktivität des Proteins (z.B. bei Enzymen). Generell sind Proteine komplex aufgebaut und die Struktur lässt sich über die Tertiärstruktur und die Sekundärstruktur auf eine bestimmte Sequenz von Aminosäuren zurückführen. Der Proteinkern ist hydrophob und stabilisiert die Tertiärstruktur des Proteins^[94]. Nach außen besteht das Protein aus polaren und geladenen Aminosäuren und besitzt somit einen amphiphilen Charakter.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Oberfläche bestimmen genau wie die Struktur des Proteins das Ausmaß der Proteinadsorption^[95]. Generell gilt, dass die Oberflächenaffinität der Proteine für hydrophobe Oberflächen größer ist als für hydrophile Oberflächen^[16]. Die Triebkräfte der Adsorption von Proteinen an Festkörperoberflächen sind neben „schwachen Wechselwirkungen“ –wie etwa Wechselwirkungen zwischen permanenten oder induzierten Dipolen, die von der Geometrie der wechselwirkenden Strukturen abhängig sind und bei sehr kleinen Abständen auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle spielen - auch ionische Wechselwirkungen, die sowohl von der Anzahl der geladenen Aminosäuren im Protein als auch von der elektrolytischen Umgebung des Proteins, bzw. der Ladungsdichte an der Interaktionsoberfläche abhängen. Hydrophobe Wechselwirkungen sind die wichtigsten Triebkräfte bei der Proteinadsorption auf festen Oberflächen, da unpolare Gruppen in wässrigen Puffern allgemein eine nur sehr schwache Löslichkeit besitzen. Erklärt wird das durch die starke Entropieabnahme, die durch die Ausbildung hochgeordneter „Wasserkäfige“ („low-entropy-water“) entlang der hydrophoben Kontaktfläche zustande kommt^[96].

Bei der Denaturierung eines Proteins treten die hydrophoben Seitenketten der Aminosäuren mit der Oberfläche in Wechselwirkung und die Struktur des Proteins bricht ausgehend vom Kern zusammen. Diese hydrophobe Wechselwirkung ist stark abhängig von der Polarität der Oberfläche. Auf hydrophoben Oberflächen ist die Wechselwirkung am stärksten, da die Oberfläche durch die Proteinadsorption vor dem direkten Kontakt, der entropisch ungünstig wäre, mit dem Wasser bewahrt wird. Hydrophobe Wechselwirkungen sind, im Vergleich zu polaren Wechselwirkungen, gekennzeichnet durch eine deutlich niedrige Reichweite und sind nicht orientierungsabhängig^[97].

Die Konformationsentropie, d.h. die Faltungstabilität des Proteins spielt ebenfalls eine Rolle und sollte in diesem Zusammenhang erwähnt werden. Insgesamt kann der Energiegewinn so groß werden, dass die Proteinadsorption -unter physiologischen Bedingungen- ein spontaner, irreversibel ablaufender Prozess sein kann^[18,98,99].

2.3.3. Das Biotin-Streptavidin-System

Ein wichtiges Modellsystem zur Untersuchung von nicht kovalenten Protein-Ligand Wechselwirkungen ist ein System aus Biotin und biotinbindenden Proteinen. Streptavidin und Avidin sind die dabei verwendeten biotinbindenden Proteine. Die Bindung dieser beiden Proteine mit Biotin ist selektiv und sehr stark, und daher Gegenstand der aktuellen Forschung. Es bietet die Möglichkeit eines Biosensormodells^[100] kann aber auch für molekulare Architekturen^[101] eingesetzt werden. Durch die hohe Selektivität und Bindekraft dieses Systems, kombiniert mit dem Einsatz selbst-assemblierender Monolagen, ist ein einfacher Weg gefunden worden, um biotinbindende Proteine ortsselektiv an funktionalisierten Oberflächen zu immobilisieren, um diese Strukturen weitergehend zu nutzen^[100].

Das Protein Streptavidin ist ein Homotetramer und wird aus dem Bakterium *Streptomyces avidinii* gewonnen^[102]. Es besteht aus vier monomeren Untereinheiten von ca. 13 kDa. Da das Gen mittlerweile vollständig entschlüsselt werden konnte, existieren Standardexpressionssysteme, die einen Einbau der Geninformation in Bakterien wie E.coli und eine gezielte Überexpression ermöglichen. Somit ist auch eine gezielte Punktmutation oder die Erzeugung von Deletionsmutanten möglich. Aufgrund der hohen Affinität zu Biotin ($K_a \sim 10^{13} \text{ M}^{-1}$) wird dieses System in unterschiedlichen Methoden der Biochemie wie der Affinitätschromatographie, der Immunohistochemie, der Analytik, oder im Bereich der Entwicklung von Gensonden oder DNA-Chip-Technologie eingesetzt^[103,104].

2.3.3.1. Streptavidin und die Bindung von Biotin

Abbildung 17 zeigt die vier monomeren Einheiten (a) des Streptavidins im Detail. Jedes Monomer des Streptavidins kann ein Molekül Biotin binden. Das Streptavidin, bestehend aus vier Untereinheiten (b), kann somit vier Biotinmoleküle binden (vergleiche Abbildung 17b).

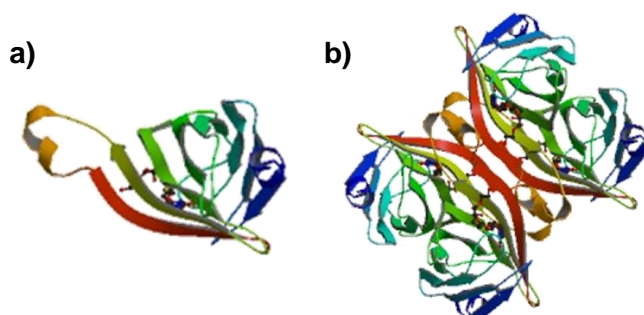


Abbildung 17 a) Monomere Einheit des Streptavidins mit einem Biotinmolekül; b) Struktur des Streptavidins mit vier gebundenen Biotinmolekülen. (Quelle: PDB, Streptavidin-Biotin 2IZI)

Das Biotinmolekül ist im Gegensatz zum Streptavidin mit 0,24 kDa relativ klein und kann tief in die Bindungstaschen des Streptavidins eindringen^[96]. Die Bindungstasche ist so aufgebaut, dass drei verschiedene Bindungsarten mit dem jeweiligen Liganden möglich sind, wie es Weber et al. und Hendrickson et al. 1989 in ihren Arbeiten zur Struktur des Streptavidin-Biotin-Komplexes gezeigt

haben^[105,106]. Unter physiologischen Bedingungen kommt ein Biotin-Streptavidin-Komplex ausschließlich durch nicht-kovalente polare und unpolare Wechselwirkungen zustande^[105,106].

2.3.3.2. Der Einsatz von Streptavidin für die Immobilisierung von Proteinen an Oberflächen

Mit 1-2 seiner vier Biotin-Bindungsplätze bindet Streptavidin an den biotinylierten Thiol-SAM (siehe Abbildung 18). Die gegenüberliegenden freien Bindungstaschen können als universelle Bindematrix fungieren. Die hohe Affinität dieser Komponenten macht das Biotin-Streptavidin-System zu einem Maß für die spezifische Bindung von Proteinen an eine Oberfläche, da davon ausgegangen werden kann, dass jedes zugängliche Biotin an der Oberfläche durch Streptavidin gebunden wird. Das Protein bildet unter geeigneten Bedingungen exakt eine Monolage auf dem biotinylierten SAM, da es keine Di- oder Multimere bildet wenn die Bindungsstellen an der Oberfläche nicht mehr verfügbar sind^[18]. Gegenüber anderen Biotin-bindenden Proteinen wie Avidin, besitzt Streptavidin Vorteile im Bereich der Isolation und Expression. Avidine werden aus Eiweißen (Reptilien oder Vogeleidotter) gewonnen, in denen Glykoproteine exprimiert werden und besitzen daher viele heterogene Kohlenstoffmodifikationen, die für unspezifische Bindungseffekte verantwortlich gemacht werden^[93,102,107].

Die Dissoziation des Streptavidins von Biotin ist von vielen Faktoren abhängig. Die Freisetzung der Liganden steigt mit zunehmender Nettoladung des Proteins. Am isoelektrischen Punkt ist die Wechselwirkung zwischen Ligand und Protein am stärksten^[108].

Auch sperrige Gruppen am Biotin sind für die Bindung hinderlich. Dieser Umstand wird durch die Verwendung von Abstandshaltergruppen auf der Oberfläche (engl. Spacer) verhindert. Diese Spacer bestehen meist aus einfachen Methylengruppen, die sechsfach oder häufiger hintereinander aufgereiht sind^[16,18]. Abbildung 18 zeigt eine Möglichkeit der Immobilisierung von Streptavidin durch Biotinthiol auf Oberflächen. Das Biotin wird als Biotinthiol eingesetzt und bildet auf der Oberfläche eine Monolage aus. Merkapto-1-undekanol (OH-Thiol) wird als Spacer für die Bindung des Streptavidins an das Biotinthiol in den Biotinthiol-SAM eingebaut. Der OEG(6)-SAM dient als Referenzhöhe für die sofortige Charakterisierung der Proteinimmobilisation auf der Oberfläche mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops.

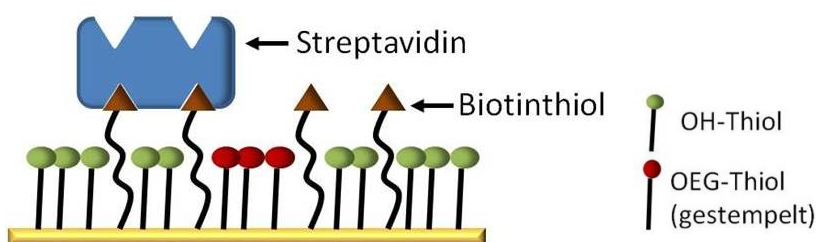


Abbildung 18:
Schemazeichnung der Immobilisierung von Streptavidin auf einer Oberfläche mit einem Biotinthiol- und OEG(6)-Thiol SAM.

In vorausgegangenen Projekten wurde das Streptavidin-Biotin-System bereits charakterisiert und für den Aufbau supramolekularer Strukturen genutzt^[16,18]. In dieser Arbeit wird eine andere Herangehensweise zum Aufbau dieses Systems vorgestellt. Da bisher die SAMs mittels Soft-Lithographie auf die Oberfläche gebracht wurden, soll nun das System gezielt und definiert über Nanografting in einer proteophoben OEG-Matrix in-situ im Rasterkraftmikroskop aufgebaut werden. Streptavidin dient dabei weitergehend als Kopplungseinheit für das zu immobilisierende Protein, dessen Geometrie der Anbindung mittels Shaving auf der Oberfläche untersucht werden soll. Dabei handelt es sich um das humane Guanylat-bindende Immunprotein (hGBP1), einem Immunprotein aus der Dynamin Superfamilie.

2.3.4. Das humane Guanylat-bindende Protein (hGBP1)

2.3.4.1. Funktionelle und strukturelle Aspekte

Das humane Guanylat-bindende Immunprotein (hGBP1) gehört zu den GTP-bindenden Proteinen (GNBP), die sich in fünf Superfamilien unterteilen lassen: Heterotrimere G-Proteine, Signalerkennungspartikel, Faktoren für die Proteinbiosynthese, Ras-homologe kleine GTPasen und die großen Dynamin verwandten^[109]. hGBP1 ist ein antivirales Immunprotein und gehört zur Dynamin Superfamilie^[107]. Es wird durch Interferone, sog. Botenstoffe, induziert. Diese aktivieren die spezifische Immunantwort, haben darüber hinaus aber auch wachstumshemmende und antibakterielle Effekte und sind an Prozessen wie der interzellulären Signalweiterleitung, der Differenzierung von Zellorganellen, der Proteinbiosynthese oder dem Transport von Vesikeln innerhalb der Zelle beteiligt^[110,111]. Sie werden durch die Immunantwort im menschlichen Organismus aktiviert und somit konnten auch antibakterielle Effekte für dieses Protein gezeigt werden, wie z.B. die Vermittlung von Resistenzen gegenüber *Vesicular stomatitis Viren*, *Hepatitis C-Viren*^[112] oder *Chlamydien*^[113]. Dieses Protein hat neben antibakteriellen und antiviralen Effekten ebenfalls Einfluss auf entzündliche Prozesse und die Angiogenese (Neubildung von Blutgefäßen) und hemmt durch die Ausschüttung von inflammatorischen Cytokinen die Aktivität von Endothelzellen. Es wurde als Biomarker von Darmkrebs (kolorektalem Kazinom) etabliert^[114,115].

Alle GTP-bindenden Proteine hydrolysieren Guanosintriphosphat (GTP) zu Guanosindiphosphat (GDP) und Orthophosphat durch die Bindung dieser Guaninnucleotide. hGBP1 kann darüber hinaus GTP auch zu Guanosinmonophosphat (GMP) umsetzen^[107,116,117].

Prakash, Praefcke et al. lösten 2007 die Kristallstruktur für das monomere hGBP1, sodass die Struktur detailliert beschrieben werden konnte. hGBP1 ist ein Protein mit der molekularen Masse von 67 kDa, weist eine längliche Struktur auf und ist somit in seiner Form mittels Rasterkraftmikroskopie hinsichtlich der Immobilisierungsgeometrie auf einer Oberfläche in der Topographie charakterisierbar^[118].

Abbildung 19 zeigt die Struktur des Proteins im nukleotidfreien Zustand. Es besitzt eine Länge von ca. 130 Å und eine Breite von ca. 30-40 Å, sodass man über die Auswertung der topographischen Informationen des immobilisierten Proteins Aussagen über die Geometrie der Orientierung auf der Oberfläche treffen kann. Die für die Mitglieder der Dynamin-Familie bekannte Domänenstruktur findet sich auch für das Protein hGBP1. Es besitzt die große GTPase Domäne (300 Aminosäuren- im Bild blau abgebildet), die Mitteldomäne (150-200 Aminosäuren- im Bild orange gefärbt) und die GTPase-Effektor-Domäne oder GED (100 Aminosäuren- im Bild grün gefärbt) mit C-terminaler CaaX-Box (⁵⁸⁹CTIS⁵⁹²), die als Erkennungssequenz für die Isoprenylierung dient.

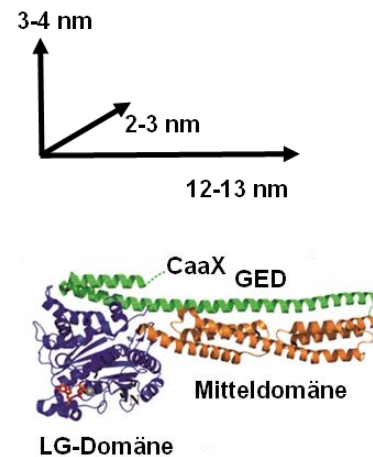


Abbildung 19 Struktur von hGBP1 im nukleotidfreien Zustand (entnommen aus^[28]).

2.3.4.2. Biotinylierung des hGBP1 und Mutanten des Proteins

Für die in dieser Arbeit verwendeten Immobilisierungsversuche wurde das Protein hGBP1 in seiner Wildtypform biotinyliert um an die freien Bindungstaschen der Streptavidin-terminierten SAM-Oberflächen überhaupt binden zu können.

In der Primärstruktur des Immunproteins hGBP1 liegen 9 Cysteine natürlich vor. Sie sind über die gesamte Sekundärstruktur des Proteins verteilt, wobei fünf von ihnen innerhalb der GTPase-Domäne (LG-Domäne-blau), drei in der Mitteldomäne (orange gefärbt) lokalisiert sind und ein Cystein Teil des hochflexiblen Isoprenylierungsmotivs (CaaX-Motiv) ist. In Abbildung 20 sind alle Cysteine mit Pfeilen markiert. Für diese Cysteine lassen sich Unterschiede in der Exposition gegenüber die sie umgebenden Solvenz feststellen. Vöpel et al. war es möglich 2009 durch die Berechnung der Zugänglichkeiten dieser Cysteine und der Voraussagung mittels ASA-Untersuchungen (Accessible Surface Area), Mutanten dieses Proteins durch Einführung einer genauen Punktmutation herzustellen^[119,120]. Durch gezielte Punktmutationen entstanden Mutanten, an denen eine vorhersagbare Kopplung des Biotinankers zur Immobilisierung des Proteins auf der Streptavidinoberfläche möglich war (cysteinspezifische Biotinylierung über Biotinmaleinimidverankerung). Es wurden Mutanten des Proteins erzeugt, an denen Cysteine mit einer hohen Exponiertheit ausgetauscht wurden und somit die gezielte Biotinylierung durch Einführung anderer Cysteine ermöglicht wurde^[120].

Die in Abbildung 20 b dargestellte Cys5 Mutante stellt die Basis für die Herstellung, der in dieser Arbeit eingesetzten Mutanten mit Biotinankern, welche für die Immobilisierung mit anschließender Strukturaufklärung verwendet wurden (siehe Abbildung 20).

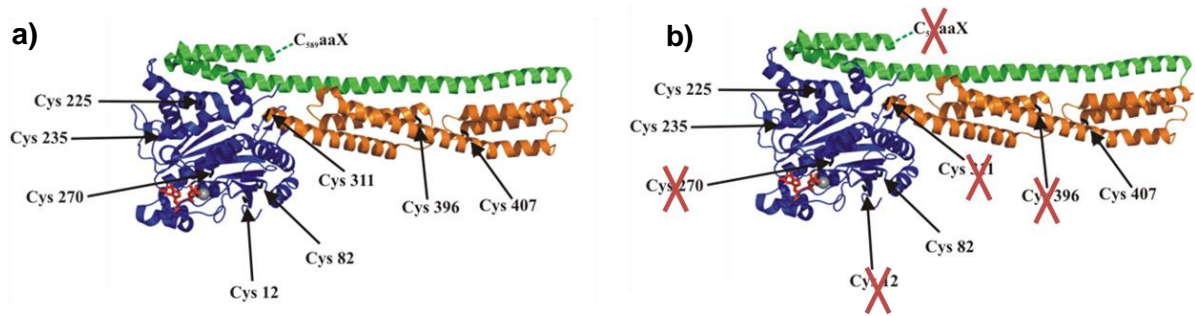


Abbildung 20 Kristallstruktur von hGBP1 mit Nukleotid (rot) und Mg²⁺ (grau). a) zeigt die natürlichen Cysteine und deren Verteilung über die Sekundärstruktur des Proteins. b) zeigt die Cysteine die durch Punktmutationen für die Ankopplung späterer Biotinanker verändert werden mussten, zur Immobilisierung des Proteins auf Streptavidin belegten Oberflächen (nach ^[120]).

Abbildung 21 zeigt die daraufhin erzeugten Mutanten des hGBP1, die als Einfachmutanten (a) und (b), bzw. Doppelmutante (c) in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Abbildung 21 a zeigt die Einfachmutante Q577C bei der an Stelle 577 ein Glutamin durch ein Cystein ersetzt wurde. An Stelle 485 wurde ebenfalls Lysin durch Cystein ersetzt. Diese Mutante wird K485C genannt (b). Die Mutationen ermöglichten die Kopplung mit einem Biotinanker und somit die Herstellung von Doppel-, bzw. Einzelmutanten, bei denen eine unterschiedliche Orientierung auf der Oberfläche vermutet wird^[28].

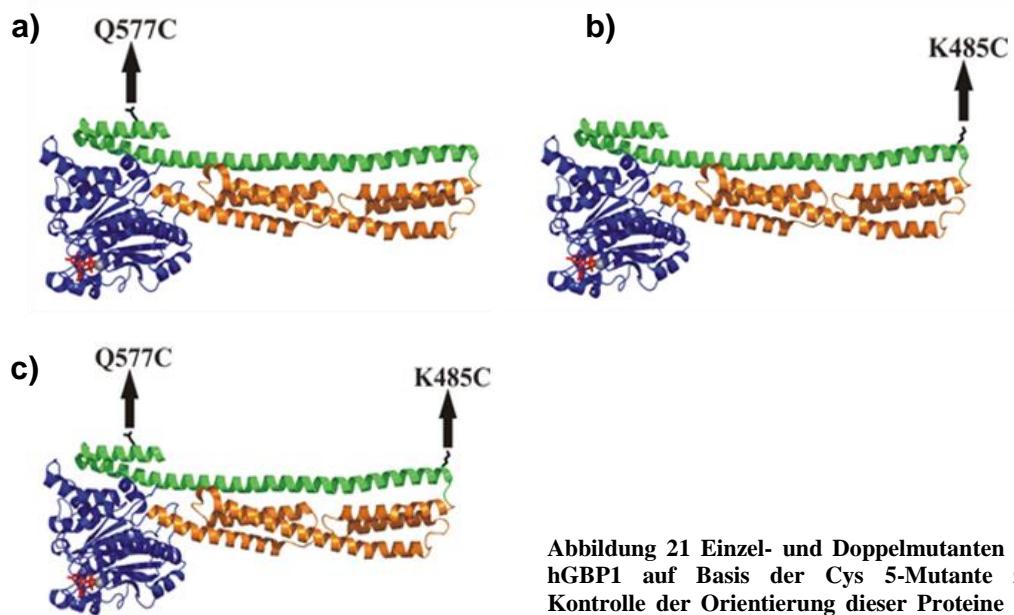


Abbildung 21 Einzel- und Doppelmutanten des hGBP1 auf Basis der Cys 5-Mutante zur Kontrolle der Orientierung dieser Proteine auf dem Substrat. (entnommen aus^[28])

2.4. Gezielte Oberflächenstrukturierung mittels Lithographiemethoden

Das Wort Lithographie kommt ursprünglich aus dem Griechischen und setzt sich aus den Wörtern „*Lithos*“ (griechisch Stein) und „*Grapho*“ (griechisch Schreiben) zusammen. Es bedeutet also im Eigentlichen „Steinschreiben“ und -übertragen auf die Oberflächenlithographie- im Wesentlichen das Verändern oder Modifizieren einer Oberfläche.

Um eine Oberfläche zu modifizieren oder etwas zu schreiben gibt es mehrere Möglichkeiten. Entweder man kratzt, radiert oder rasiert Bestandteile aus der bestehenden Oberfläche heraus oder man schreibt mit einem anderen Stoff (Tinte) auf dieser Oberfläche und überträgt diese auf die Oberfläche. Diese Möglichkeiten des Schreibens kann man im Sinne der Oberflächenmodifikation auch im Nano- bzw. Mikrometermaßstab übertragen. Beispiele wären im ersten Fall das „Scratching“, Shaving oder Micro-Displacement Printing (μ DP), und im letzteren Methoden wie Dip-pen Nanolithographie (DPN) oder die Mikrokontakstempel-Technik (μ CP).

Die Notwendigkeit immer kleinere Strukturen auf die Oberfläche übertragen zu wollen liegt im Fortschritt der Technik und Wissenschaft. So ist die Übertragung von Mikrostrukturen auf technische Oberflächen zur Herstellung von z.B. mikro- und optoelektronischen Bauteilen wie Mikrochips, Nanosensoren^[121] von größter Bedeutung. Dabei werden Methoden der Photolithographie sehr häufig eingesetzt. Sie werden verwendet, um Strukturen im Maßstab von 250 nm -100 nm auf Oberflächen massenweise zu generieren^[121]. Dabei sind Strukturen von 100 nm das untere Limit der heutigen Herstellungsmöglichkeiten^[121] herkömmlicher Photolithographie. Limitierende Faktoren der Photolithographie sind die verwendete Wellenlänge des Lasers und die Photoresistenz der optischen Materialien, die als Linsen eingesetzt werden^[121].

Zur Herstellung von Strukturen unter 100 nm werden Methoden, wie extreme UV-Lithographie (EUV), soft x-ray Lithographie, ebeam writing und proximal-probe- Lithographie^[15] eingesetzt. Mit diesen Methoden können Strukturen im kleinsten nm-Maßstab produziert werden, allerdings ist ihr industrieller Einsatz für die Massenproduktion noch begrenzt, da sie zu kostenintensiv sind.

Es wird zwischen der Photolithographie und der Soft-Lithographie als Strukturierungsmöglichkeit unterschieden. Die Methoden der Soft-Lithographie bedienen sich eines weichen Trägermaterials zur Übertragung der Strukturen auf die Oberfläche^[121,122]. Es werden hier nur zwei der bekanntesten Methoden erläutert. Bei diesen Lithographie-Methoden kann eine Oberfläche schnell, kostengünstig und in einem großen Bereich einfach strukturiert werden. Die Methode des μ CP wird von den vorgestellten Methoden am häufigsten verwendet und soll im Detail erklärt werden.

Geschrieben wird in diesem Fall nicht mit Licht und Masken oder im einfachsten Sinne mit Tinte auf Papier, sondern mit selbst-assemblierenden Molekülen (SAMs) auf einer metallischen Oberfläche. Beispiele zur Oberflächenmodifikation/ Modellierung oder Strukturierung sind DPN^[123-125],

μCP ^[39,122,126,127] oder μDP ^[128], wobei die beiden zu letzt genannten der Kategorie der Soft-Lithographie zuzuordnen sind, die Strukturen im Bereich von 30 nm - ca. 500 μm generieren^[121].

2.4.1. Mikrokontaktstempel-Technik (μCP)

Die Mikrokontaktstempel-Technik ist eine kostengünstige und einfache Methode zur schnellen, lateralen Strukturierung von Oberflächen in sehr kleinen Dimensionen und wurde von Whitesides beschrieben^[126]. Seitdem die Methode des μCP erstmals 1993 dargestellt wurde, begannen immer mehr Forschergruppen diese Technik in unterschiedlichen Bereichen der Wissenschaft einzusetzen, wie z. B. zur Strukturierung von DNA^[129], Proteinen^[16,51], Metallen^[126] oder Polymeren^[130] auf Oberflächen, da sie im Gegensatz zur gängigen Methode der Strukturierung von Oberflächen mittels Photolithographie auch auf lichtempfindlichen, bzw. biologischen Oberflächen eingesetzt werden konnte^[131].

Dabei unterscheidet sich das Konzept der Methode des μCP im Wesentlichen nicht viel von der herkömmlichen Stempeltechnik. Ein Stempel wird mit etwas beladen was auf die Oberfläche, bzw. auf das Papier übertragen werden soll und mit diesem in Kontakt gebracht. Die Methode des μCP ist ähnlich, jedoch sind die zu stempelnden Strukturen um mehrere Dimensionen kleiner, der Träger ist ein Stempel aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und die Tinte sind Thiole, bzw. Silane^[15,37,126,131].

Dabei lassen sich Thiole besonders gut auf Goldoberflächen stampeln^[32,131,132]. Nachdem ein Master aus Siliziumwafern mittels photolithographischer Prozesse im Negativ einmal hergestellt wurde, können beliebig viele Stempel aus PDMS von ihm abgegossen werden. Polydimethylsiloxan bietet als Elastomer viele Vorteile für den Einsatz zum μCP . Aufgrund der geringen Oberflächenenergie lassen sich die Stempel relativ leicht von einem Master bzw. dem zu stempelnden Substrat entfernen, sind verformbar und ermöglichen so das Abheben vom Substrat ohne es zu beschädigen. Es ist gegenüber vielen Stoffen inert und reagiert nicht mit den häufig eingesetzten Chemikalien. Ein Nachteil ist das Aufquellen des Materials und somit die Limitierung der zu stempelnden Strukturen^[131].

Abbildung 22 zeigt die einzelnen Arbeitsschritte der Methode im Detail. Bei der Methode des μCP wird ein Stempel aus PDMS mit einer ethanolischen Thiollösung beladen und die strukturierte Seite mit der Goldoberfläche in Kontakt gebracht. Nur dort wo der Stempel mit der Goldoberfläche in Kontakt ist, können Thiole übertragen werden. Die Struktur wird so als Monolage der Alkanthiole auf die Goldoberfläche übertragen^[131]. Dabei bilden die Thiole mit der S-H-Ankergruppe und der Goldoberfläche eine starke kovalente Bindung aus^[15].

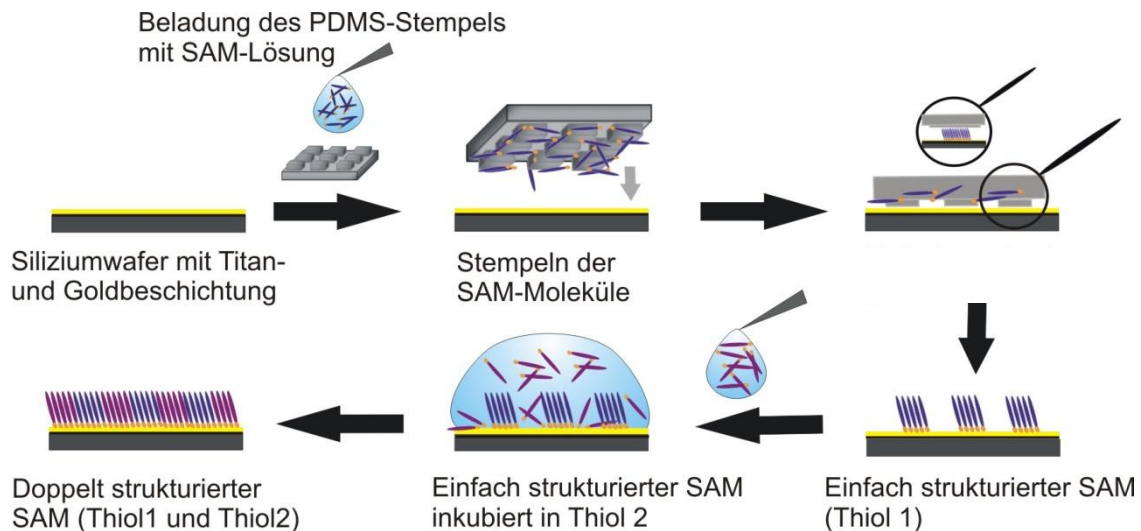


Abbildung 22 Methode des μ CP.

Ein mit Gold bedampfter Siliziumwafer stellt das Substrat der zu übertragenden Mikrostrukturen, bestehend aus Thiol-Molekülen dar. Dabei wird ein PDMS-Stempel mit den zu übertragenden Thiolen beladen, getrocknet und in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. An den Kontaktstellen von Substrat und Stempel werden die Thiol-Moleküle auf das Goldsubstrat übertragen und bilden die Struktur des Stempels ab. In einem weiteren Schritt werden die noch freien Goldflächen mit einem zweiten Thiol durch Inkubation passiviert. So erhält man eine, mit unterschiedlichen SAMs, vollständig lateral strukturierte Oberfläche.

Die Stempel sind äußerst robust und können mehrere Male zur lateralen Strukturierung der Goldoberfläche eingesetzt werden. Dabei liegt derzeit das Limit der zu übertragenden Strukturen bei $30\text{ nm}^{[15]}$. Kleinere Strukturen sind manuell äußerst schwer zu stempeln, da bereits bei leichtem Druck auf den Stempel die Strukturen gepresst und somit verändert werden können.

2.4.2. Mikro-Ersatz-Stempel-Technik (μ DP)

Die Methode des μ DP bietet im Gegensatz zum μ CP einen Vorteil und wird häufig eingesetzt, wenn die Diffusion der Moleküle auf der Oberfläche zu unscharfen Konturen der Strukturen führt^[128]. Diese beiden Lithographiemethoden nutzen einen strukturierten Träger, der die Moleküle auf die Oberfläche überträgt. Dabei wird ebenfalls häufig PDMS als Trägermaterial verwendet, der die Strukturen als Negativ trägt.

Dabei unterscheidet sich das μ DP nur in der Vorlage des Substrates vom μ CP. Während beim μ CP Moleküle auf eine saubere unstrukturierte Oberfläche übertragen werden, indem der beladene Stempel in Kontakt mit der Oberfläche gebracht wird, existiert beim μ DP bereits eine geordnete Monolage auf der Substratoberfläche. Der PDMS-Stempel wird ebenfalls mit einem anderen Molekül beladen und in Kontakt mit der Oberfläche gebracht, auf der Moleküle an den Kontaktflächen des PDMS-Stempels ausgetauscht werden. Der Vorteil dieser Methode besteht in der Schärfe der Konturen, da die auszutauschenden Moleküle von den bereits bestehenden SAM-Molekülen in ihrer Diffusion über die Oberfläche eingeschränkt werden und somit nur der SAM an den Kontaktstellen des Stempels

ausgetauscht wird. Dabei ist darauf zu achten, dass der auszutauschende SAM in der Monolage labil ist, d.h. es wirken keine oder nur geringe Wechselwirkungen im SAM.

In dieser Arbeit wurden neben dieser Art der Soft-Lithographie noch andere Lithographie-Techniken genutzt. Voraussetzung zur Nutzung dieser Methoden ist der Einsatz des Rasterkraftmikroskops.

Neben der Strukturierung von Oberflächen mittels μ CP können auch Geräte benutzt werden, die in der Lage sind, die Oberfläche detailliert zu charakterisieren und in-situ zu strukturieren. Die Geräte der Rastersondenmikroskopie stellen in diesem Fall ein geeignetes Mittel zur Oberflächencharakterisierung und –manipulation in-situ dar^[6,54-57].

2.4.3. Lithographiemethoden mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops

Das Rasterkraftmikroskop (siehe Rasterkraftmikroskopie (AFM) Kapitel 3.1.1) bietet neben der Möglichkeit der Oberflächencharakterisierung ebenfalls die Möglichkeit der Oberflächenstrukturierung und Oberflächenmanipulation. Nanolithographie mit dem Rasterkraftmikroskop kann unter variablen Konditionen durchgeführt werden und macht diese Methode damit so vielseitig einsetzbar^[2,6,49,58,125,133-137]. Die Oberfläche kann in diversen Lösungsmitteln an Luft oder im Vakuum bearbeitet werden.

Die Kraft mit der der Cantilever die Oberfläche scannt ist hierbei ein entscheidender Parameter. Während bei der Oberflächencharakterisierung die Kraft der Spitze auf die Oberfläche möglichst gering gehalten wird, um diese nicht zu beschädigen, wird eine erhöhte Kraft eben zur Oberflächenmanipulation /Oberflächenmodifikation genutzt. Mit zunehmender Kraft des Cantilevers auf die Probenoberfläche können gezielt Moleküle aus dieser entfernt werden. Diese Methode der Strukturierung mit der Spitze des Cantilevers nennt man *Nanoshaving*, bzw. *Nanografting*.

2.4.3.1. Nanoshaving

Das definierte Herauslösen oder „Rasieren“ einzelner Thiole aus der SAM-Matrix mit dem Rasterkraftmikroskop nennt man *Shaving*^[55]. Da mittels *Shaving* Moleküle aus einer bestehenden Matrix entfernt werden, spricht man auch von negativer Lithographie^[53] oder „*Top-down*“-Verfahren.

Shaving ist eine Form der Oberflächenmanipulation von selbst-assemblierenden Monolagen, die mit der Spitze des Cantilevers des Rasterkraftmikroskops in-situ durchgeführt wird. Es können jedoch auch andere Oberflächen wie Polymere oder biologische Systeme^[28] mittels *Shaving* manipuliert, bzw. moduliert werden. Abbildung 23 zeigt den Vorgang des Shavings im Detail:

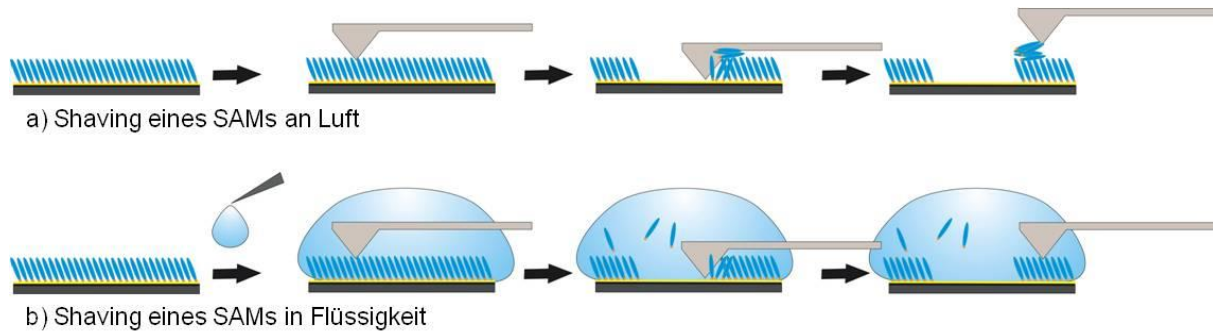


Abbildung 23 Prozesse des *Shavings* mit dem Cantilever des Rasterkraftmikroskops an Luft und in Flüssigkeit.

a) Das Trägersubstrat (Siliziumwafer mit Gold bedampft) wird homogen mit einem SAM beschichtet, der mit der Spitze des Cantilevers selektiv entfernt werden kann. Da die Moleküle nur aus der vorhandenen SAM-Matrix gekratzt werden, bilden sie einen Aufwurf am Rand der Shavingstrukturen.

b) In Flüssigkeit sind die Vorgänge des *Shavings* identisch wie die an Luft, jedoch dient die überschichtete Flüssigkeit als Lösungsmittel für die herausgelösten Moleküle, sodass sich an den Rändern der Shavingstrukturen keine Ablagerungen bilden.

Dabei wird auf den Cantilever eine erhöhte Kraft ausgeübt, damit die Spitze während des Scannens der Monolage auf der Oberfläche die Bindung zwischen Gold und Schwefel brechen kann. Im Idealfall sollte die Kraft des Cantilevers auf die Oberfläche so gewählt werden, dass die Goldoberfläche nicht beschädigt wird.

Dieser Vorgang kann sowohl in polaren und unpolaren Lösungsmitteln bzw. an Luft oder im Vakuum erfolgen. An Luft werden die herausgelösten Moleküle jedoch vom Cantilever zum Rand der Shavingfläche geschoben und türmen sich dort auf (siehe Abbildung 23a). In Wasser, Ethanol oder einem anderen Lösungsmittel können hingegen klare, fein begrenzte Shavingflächen erhalten werden, da die Moleküle nicht auf der Oberfläche verbleiben und vom Lösungsmittel aufgenommen werden (vergleiche Abbildung 23b).

Nanoshaving ermöglicht beispielsweise ein präzises Positionieren von Goldnanopartikeln auf der Oberfläche. So zeigte Garno et al., anhand von Goldnanopartikeln, die mit Thiolaten beschichtet wurden, eine Möglichkeit der Anordnung dieser Partikel durch Adsorption, auf der mittels *Shaving* freigelegten Goldoberfläche, in einem Dekanthiol-SAM^[138].

Die Kontrolle über ein erfolgreiches Shaving kann beispielsweise mit der Methode der Rasterkraftmikroskopie in einem anderen Meßmodus erfolgen. Über die Detektion der Leitfähigkeit, die auf den freigelegten Goldstellen größer sein sollte als auf dem passivierenden SAM, können die Ergebnisse des *Shavings* charakterisiert werden^[53].

2.4.3.2. Nanografting

Man spricht bei dieser Form der Oberflächenmodifikation bzw. -manipulation im Gegensatz zum *Shaving* von einem „*Bottom-up*“-Verfahren, da neue Strukturen in einer bestehenden Matrix aufgebaut werden.

Nanografting beinhaltet das *Nanoshaving*, wird aber in einer zweiten Thiollösung durchgeführt^[5,6,49,54-58,76]. Die beim *Shaving* freigekratzten Goldflächen werden mit dem zweiten Thiol aus der umgebenden Lösung sofort aufgefüllt. Somit bildet sich an diesen Stellen ein zweiter SAM, der aus Thiolmolekülen der Lösung gebildet wird. Abbildung 24 zeigt den Vorgang des *Graftings* im Detail:

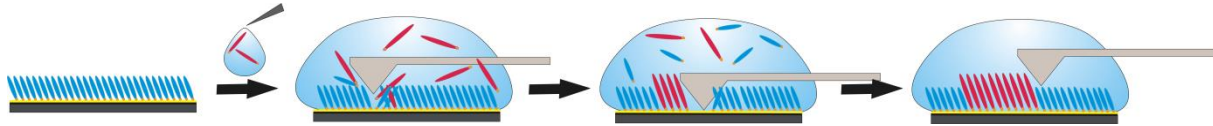


Abbildung 24 Schematische Darstellung des Graftings.

Ein mit Gold bedampfter Siliziumwafer (Trägersubstrat) wird homogen mit einem SAM beschichtet. In der Flüssigzelle des Rasterkraftmikroskops wird dieser mit einem zweiten Thiol in Lösung benetzt. Mit erhöhter Kraft auf den Cantilever können selektiv Thiolmoleküle aus der vorhandenen SAM-Matrix entfernt werden, wobei die freiwerdenden Goldflächen direkt von Thiolmolekülen aus der Lösung passiviert werden.

Ein homogen gebildeter SAM wird in der Flüssigzelle des Rasterkraftmikroskops fixiert und mit einer ethanolschen Thiollösung benetzt. Mit der Spitze des Cantilevers werden unter erhöhter Krafteinwirkung selektiv Thiolmoleküle aus der SAM-Matrix entfernt. Hierbei soll die Kraft, die auf den Cantilever ausgeübt wird ebenfalls so gewählt werden, dass die Bindung zwischen Schwefel und Gold gebrochen, das Goldsubstrat jedoch nicht beschädigt wird. Die freien Goldflächen werden sofort mit Thiolen aus der umgebenden Lösung aufgefüllt und es entsteht eine neue Monolage in der bestehenden SAM-Matrix^[6,54-57].

Die ersten Nanografting-Experimente wurden, wie in der vorliegenden Arbeit, mit Thiolen durchgeführt. Es handelte sich um einen Dekanthiol-SAM, in den Strukturen aus Oktadekanthiol geschrieben wurden^[5]. AFM-Aufnahmen mit hoher lateraler Auflösung bewiesen einen außerordentlich gut geordneten SAM mit einer 2-dimensionalen dicht gepackten Struktur, erzeugt durch das Grafting^[5]. Es werden ebenfalls Experimente in der Literatur beschrieben, bei denen die Thiollösung nach jedem Grafting-Schritt ausgetauscht wurde und so unterschiedliche SAMs in der bestehenden Matrix generiert werden konnten. Dabei wurden in einen SAM aus Dekanthiol mit Oktadekanthiol mehrere Linien geschrieben, diese an definierten Stellen wieder mit Dekanthiol überschrieben. In einem weiteren Schritt wurde dann erneut mit Oktadekanthiol in die bestehende Struktur geschrieben. Diese Experimente zeigten die Möglichkeiten des Schreibens und die Möglichkeiten der Variation. Strukturen können geschrieben und umgeschrieben werden. Dabei unterscheidet sich der Vorgang der SAM-Formierung, also die Geschwindigkeit des Ersetzens der Thiole und der Grad der Ordnung des SAMs auf Oberflächen von der SAM-Formierung durch Inkubation eines Trägersubstrates in einer Thiollösung. Nachgewiesen haben Xu et al. diese Vorgänge mit der zeitaufgelösten Rasterkraftmikroskopie^[53,76]. Man könnte vermuten, dass der Vorgang des Nanograftings sehr langsam abläuft. Der Cantilever legt nur definierte Bereiche des Goldes im vorhandenen SAM frei, sodass die Thiole aus der Lösung sterisch gehemmt sein könnten die freie Goldfläche zu besetzen und einen neuen SAM mit äußerst vielen Fehlstellen

bilden. Jedoch wurde in Experimenten bewiesen, dass sich die Strukturen um eine Größenordnung schneller bilden und sie eine höhere Ordnung und weniger Fehlstellen aufweisen als SAMs, die sich durch simple Inkubation des Substrates in Lösung gebildet haben^[76]. Man vermutet, dass der Assemblierungsprozess der Thiole während des Graftings schneller verläuft und sich somit von der üblichen Herstellung eines SAMs unterscheidet. Während der Bedeckungsgrad der Oberfläche während des Graftings stetig hoch ist, konnte keine Phase liegender Thiole, die sich nach und nach aufrichten, auf der Oberfläche beobachtet werden^[5,76]. Daraus lässt sich schließen, dass sich Nanografting-Strukturen schneller bilden, wenn die erzeugten Dimensionen kleiner sind als die Größe der verwendeten Moleküle und wenn die Bewegung der Spitze des Cantilevers während des Graftings langsamer ist als der Assemblierungsprozess^[53].

Mit dieser Methode ist es möglich, elektrisch-leitende Moleküle in nicht-leitende Oberflächen zu schreiben, indem man als zweites Thiol ein leitendes Thiol wählt. Durch die Auswahl von Thiolen unterschiedlicher Eigenschaften (z. B. Leitfähigkeit oder Benetzbarkeit) können definierte Oberflächen mit sehr feinen funktionalisierten Strukturen generiert werden. Die Methode des Nanograftings kann ebenfalls im Bereich der Biologie angewendet werden, indem DNA-Fragmente selektiv auf die Oberfläche gebracht werden^[139].

Zur Berechnung der auf die Oberfläche wirkenden Kraft wird folgende Gleichung verwendet:

$$\text{Kraft der Spitze auf die Oberfläche [nN]} = \text{Federkonstante [nN/nm]} * \text{Setpoint [V]} * \text{DeflinVOLS [nm/V]} \quad 2.1$$

- Setpoint: Kraft der Spitze des Cantilevers auf die Oberfläche, die manuell vom Benutzer am Gerät eingestellt werden kann (höherer Setpoint = höhere Kraft).
- DeflInvOLS – Deflection inverted optical lever sensitivity

Dabei sind die Federkonstante des Cantilevers und die Ablenkung des Cantilevers vor jedem Experiment zu bestimmen. Aus der Kraft-Abstandskurve des Cantilevers auf einer sauberen, harten Oberfläche (reines gesäubertes Silizium eignet sich sehr gut) können diese Werte mit einem Programm ausgelesen werden. Während des Shavings, bzw. des Graftings wird ebenfalls ein Setpoint, also die Kraft des Cantilevers auf die Oberfläche am Gerät, eingestellt. Diese Kraft stellt die letzte Unbekannte in der oberen Gleichung zur Kraftbestimmung dar.

Nanografting kann neben der Modifikation und Manipulation von Oberflächen auch zur Charakterisierung von Strukturen genutzt werden. So zeigten Wissenschaftler der Gruppe von Gang-Yu Liu 1998, dass die Breite der Linienprofile, der mittels Nanografting erzeugten Strukturen, in direkter Korrelation mit der Form der Spitze steht. Die Kanten des Linienprofils repräsentieren die Spitzengeometrie während des Schreibens^[58].

2.4.3.3. *Dip-pen Lithographie (DPN)*

Die Dip-pen-Nanolithographie ist eine relativ neue Methode zur Erzeugung von sub-100 nm-Strukturen auf Oberflächen. Dabei handelt es sich um eine Strukturierungsmethode, die ebenfalls das Rasterkraftmikroskop benutzt, um Strukturen auf der Oberfläche zu generieren. Der Cantilever des AFMs wird dabei als Überträger der chemischen Reagenzien auf die Oberfläche eingesetzt, er fungiert ähnlich wie die Feder eines Füllfederhalters. 1999 wurde diese Methode erstmals von Piner et al. zur Strukturierung von Oberflächen mit Reagenzien unterschiedlicher Funktionalität vorgestellt^[123]. Dabei handelte es sich um SAMs, die auf metallischen Oberflächen selbst-assemblierende Monolagen ausbilden (siehe Abbildung 25). Eingesetzt wurden Alkanthiole unterschiedlicher Funktionalitäten, dessen SAMs sich durch eine hohe Qualität und eine gute Ordnung auszeichnen^[140].

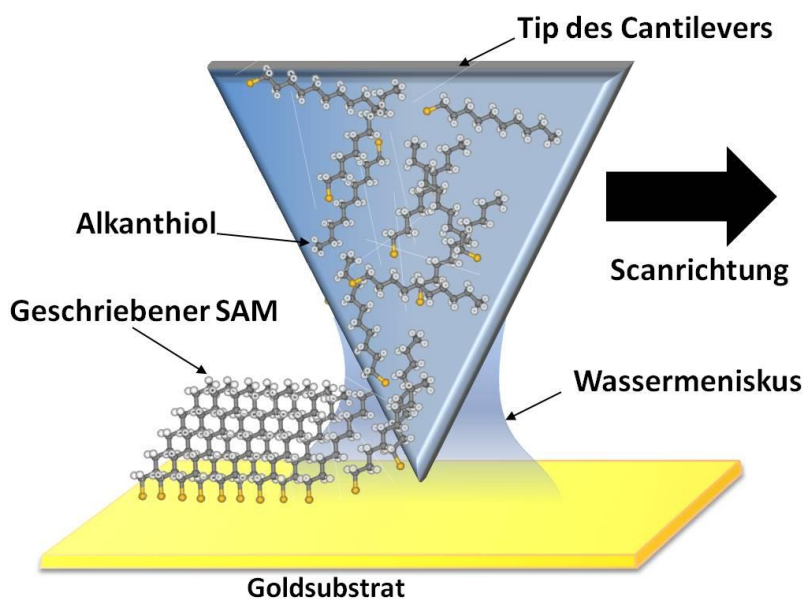


Abbildung 25 Schematische Darstellung der Dip-pen Lithographie.

Es bildet sich zwischen Probenoberfläche und der Spitze des Cantilevers ein Wasserminiskus aus, der zur Übertragung von Thiol-Molekülen auf die Goldoberfläche genutzt wird. Die Thiole bilden so eine vollständig geordnete Monolage auf der Oberfläche aus, die durch die Scanrichtung individuell geschaffen werden kann.

Damit wurden diese Strukturen in weiten Bereichen der Nanowissenschaft einsetzbar, wie etwa im Bereich der Halbleiternanosensorik. Sie finden darüber hinaus Einsatz als Ätzresiste zum Schutz metallischer Oberflächen oder zur Herstellung von Mikro- bzw. Nanoarrays^[141]. Die Vorteile dieser Methode liegen in der Vielfältigkeit und der relativ großen Fläche der Oberflächen, die mittels DPN strukturiert werden können. Der Einsatz von Cantileverarrays macht es möglich, eine im Vergleich zum Nanografting lateral viel größere Fläche im nm-Maßstab äußerst genau und schnell zu strukturieren^[142]. Reservoirs, die mit den einzelnen Cantilevern verbunden sind bieten Nachschub an Chemikalien und ermöglichen das Schreiben von Alkanthiolen unterschiedlicher Funktionalitäten. Diese Möglichkeit des Direktschreibens verhindert die Kreuzkontamination der Chemikalien auf der Oberfläche^[123]. Ein weiterer Vorteil der DPN besteht in der hohen Flexibilität der Substrate und eingesetzten Tinten. Durch die Variation der Feuchtigkeit in der Umgebungsluft können unterschiedliche Moleküle auf diverse

Oberflächen übertragen werden. Die Dicke der geschriebenen Strukturen ist bei dieser Methode abhängig von der Schreibgeschwindigkeit und der Kinetik der Einzelmoleküle. Wie bei einem Füllfederhalter wird bei einer geringeren Schreibgeschwindigkeit mehr Tinte auf das Blatt übertragen und die Linienbreite wird dicker. Bei erhöhter Schreibgeschwindigkeit werden weniger Moleküle auf der Oberfläche pro Fläche platziert, die Linien werden dünner^[123,143,144].

Inzwischen gibt es bereits entsprechende Geräte, die das AFM als solches abgelöst haben, und sich lediglich auf die Methode des Schreibens mit dem Cantilever beschränken.

3. Messmethoden der Oberflächenanalytik

3.1. Rastersondenmikroskopie

Gerd Binnig und Heinrich Rohrer können als Väter der Rastersondenmikroskopie betrachtet werden. Sie setzten den Startpunkt der Erforschung von Strukturen und Objekten im Sub-Mikrometer-Maßstab mit ihrer Entwicklung für die heutige Wissenschaft. Die Rastersondenmikroskopie ist eine sogenannte Nahfeldmethode und beinhaltet als Fundament die Grundlagen der im Jahr 1981 von den beiden Forschern erfundenen und entwickelten Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning tunneling microscopy, STM). Sie erhielten im Jahr 1986 den Nobelpreis für die Erfindung des STMs^[3], mit dem es seitdem möglich ist, entsprechend präparierte Proben elektrisch leitender Oberflächen mit einer hohen Auflösung, sogar im atomaren Bereich, abzubilden.

1986 setzte Gerd Binnig zusammen mit Calvin F. Quate und Christoph Gerber einen weiteren Meilenstein in der Geschichte der Rastersondenmikroskopie^[145]. Sie erfanden die Methode der Rasterkraftmikroskopie (eng. Atomic force microscopy, AFM). Mit diesen Mikroskopen, dem Rasterkraft- und dem Rastertunnelmikroskop, ist es seitdem möglich Objekte im Nanometermaßstab oder sogar in atomarer Auflösung abzubilden.

Die Erfindung des Rasterkraftmikroskops war insofern bedeutend, als das es nun auch möglich wurde nicht leitende, und somit insbesondere biologische Proben, zu untersuchen und diese zerstörungsfrei zu charakterisieren. Da nun nicht mehr der Tunnelstrom (vergleiche Rastertunnelmikroskopie (STM)) sondern die Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Spitze des Cantilevers zur Bilderrechnung beitrugen, wurde die Charakterisierung nicht leitender, biologischer Proben möglich.

Aus diesen Mikroskopietechniken haben sich im Laufe der Zeit diverse Methoden entwickelt, die sich der Grundlagen von AFM und STM bedienen. Sie finden derzeit Anwendung in Bereichen der Oberflächenphysik und -chemie, der Analytik und Strukturaufklärung, wie sie in Bereichen der Mikroelektronik, Biosensorik, Biologie, Medizin, Material- und Ingenieurwissenschaften zu finden sind. Es besteht mit Rastersondenmikroskopen die Möglichkeit, über die reine Abbildung der Objekte hinaus, diese weitgehend aufgrund physikalischer Eigenschaften wie Elastizität, Reibung und Härte, bezüglich ihrer Materialeigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit oder chemischer Aktivität sowie elektronischer und magnetischer Eigenschaften zu charakterisieren. Des Weiteren kann man mit dieser Art von Mikroskopen gezielte Modifikationen und Manipulationen der Probenoberfläche vornehmen, was den Hauptbestandteil dieser Arbeit darstellt.

3.1.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Topographie der Oberfläche indirekt über die Bewegung der Spitze eines Cantilevers auf der Oberfläche errechnet, indem ein Laserstrahl auf den Rücken des Cantilevers ausgerichtet wird. Die Bildgebung erfolgt über die Reflexion dieses Laserstrahls in ein in der Regel vier-geteiltes Detektorfeld (PSD, engl. *position sensitive device*). Die Position des reflektierten Strahls im Detektorfeld ist abhängig von der Auslenkung des Cantilevers und diese Auslenkung steht in direktem Zusammenhang mit der Proben topographie^[5,134].

Am vorderen Ende des Cantilevers befindet sich (der Oberfläche zugewandt) eine sehr feine Spitze, die die Oberfläche systematisch abtastet. Es treten Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Spitze auf, die den Cantilever auslenken, den Reflexionswinkel α verändern und somit den Laserstrahl im Detektorfeld in seiner Position, abhängig von der Topographie quasi über die 4-Quadranten-Photodiode, wandern lassen (Abbildung 26)^[147].

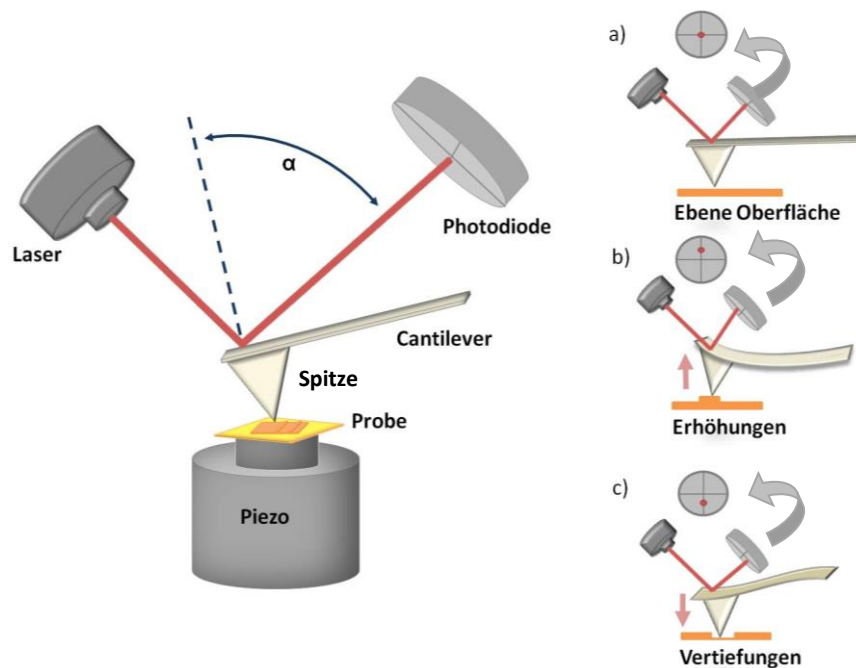


Abbildung 26 Schematische Darstellung der Methode der Rasterkraftmikroskopie.

Die Spitze des Cantilevers rastert zeilenweise die Oberfläche der Probe ab, während die Reflexion eines auf den Rücken des Cantilevers gerichteten Laserstrahls, die Bewegung des Cantilevers auf der Oberfläche spiegelt. Die Ablenkung des Laserspots im Detektorfeld, abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit und somit den Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche, wird in visuelle Bilder der Probenoberfläche umgewandelt. a) bei einer ebenen Oberfläche ist der Spot des reflektierten Laserstrahls mittig auf dem Detektorfeld platziert. Bei Substraterhöhungen (b) oder -vertiefungen (c) wandert der Laser auf dem Detektorfeld. Diese Werte können mit einem Computer und entsprechender Software interpretiert und als Kontrastbilder dargestellt werden.

Das Detektorfeld ist in vier verschiedene Felder aufgeteilt (siehe Abbildung 27). Je nach Position des reflektierten Laserspots auf der Vier-Quadranten-Photodiode ergeben sich unterschiedliche Spannungswerte, aus denen eine Potentialdifferenz resultiert.



Abbildung 27 Einteilung der 4-Quadranten-Photodiode zur Bestimmung der Auslenkung des Cantilevers, in Abhängigkeit von den Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche.

Es gibt zwei Möglichkeiten dieses Differenzsignal zu verarbeiten. Es kann direkt zu einem Höhenprofil umgerechnet, oder in einer Rückkopplungsschleife an das piezokeramische Element weitergeleitet werden, so dass diese Einheit den Cantilever so nachregelt, dass die Andruckkraft der Spitze konstant bleibt. Im ersten Fall spricht man von einem *constant-height-mode*, im darauf folgenden vom *constant-force-mode*^[148,149].

3.1.1.1. Betriebsarten des Rasterkraftmikroskopes

Zur topographischen Abbildung einer Probenoberfläche können beim Rasterkraftmikroskop verschiedene Betriebsarten verwendet werden. Der Kontakt-Modus und der *Tapping* bzw. AC-Modus sind die am häufigsten in dieser Arbeit angewandten Methoden der Rasterkraftmikroskopie. Der Nicht-Kontakt-Modus ist eine weitere, jedoch seltener angewandte Methode. Abbildung 28 zeigt die wechselwirkenden Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche im Rasterkraftmikroskop. Dabei wirken attraktive und abstoßende Kräfte, die die Spitze des Cantilever in einem gewissen Abstand zur Probe noch nicht beeinflussen. Wird der Abstand der Spitze zur Probenoberfläche verringert, so überwiegen die attraktiven Kräfte und bewirken ein „*Snap in*“, des Cantilevers, wobei dieser schlagartig an die Oberfläche gezogen wird. Wenn nun der Abstand zwischen Probe und Spitze weiter reduziert wird, so überwiegen die abstoßenden Kräfte. Dementsprechend kann man die Betriebsarten des Rasterkraftmikroskops definieren, und man grenzt drei Betriebsmodi voneinander ab:

- Nicht-Kontakt-Modus
- *Tapping*-Modus (Markenzeichen der Firma Bruker AXS Inc., Madison, USA) /bzw. AC-Modus
- Kontakt-Modus^[5].

Die zwischen Probe und Spitze des Cantilevers wirkenden Kräfte lassen sich näherungsweise mit dem Lennard-Jones-Potential beschreiben und sind in Abbildung 28 schematisch dargestellt. Nähert man die Spitze der Probenoberfläche an, so wirken in erster Linie anziehende Kräfte. Die Spitze wird durch attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen Richtung Oberfläche gezogen. Ab einem bestimmten Abstand überwiegen jedoch aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen des Pauli-Prinzips die abstoßenden Kräfte. Die Spitze wird aufgrund abstoßender Coulomb-Kräfte von der Oberfläche

weggedrückt. Nähert man sie noch näher an, so erfährt der Cantilever eine leichte Biegung, und die Spitze steht kurz vor dem direkten Kontakt zur Oberfläche (siehe Kontakt-Modus)^[82,148-152].

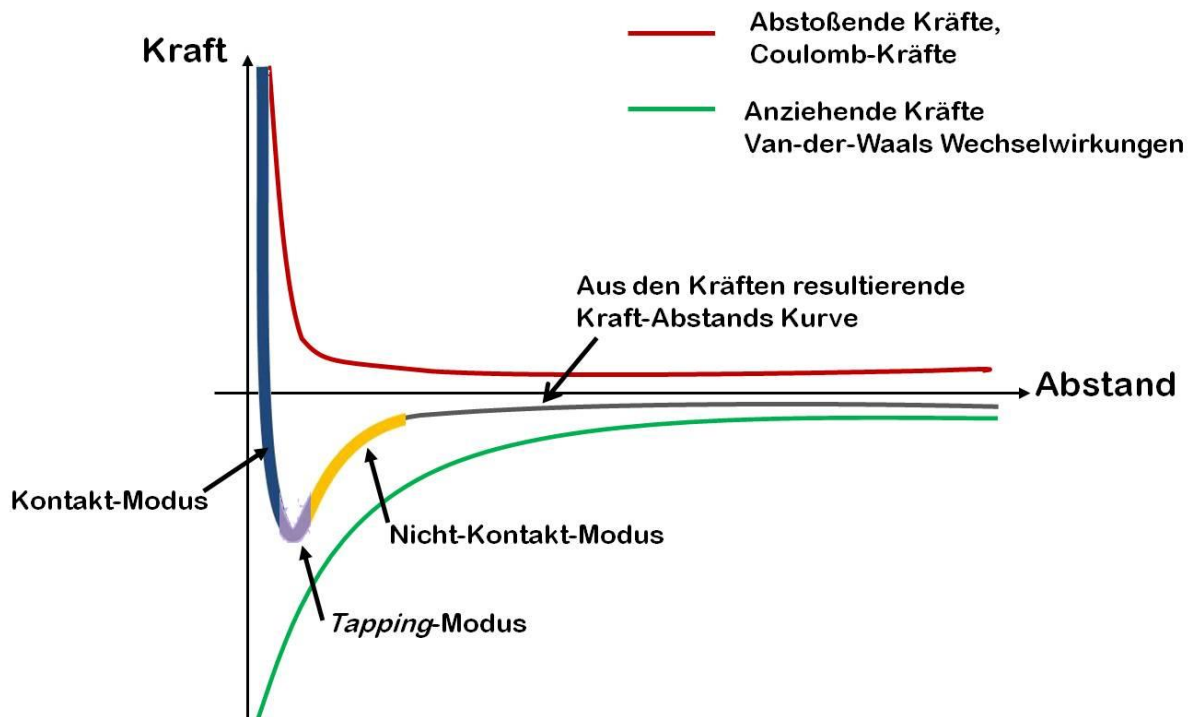


Abbildung 28 Kraft-Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe des Rasterkraftmikroskops mit den entsprechenden Operationsmodi.

Im Kontakt-Modus hat die Spitze stetig Kontakt zur Oberfläche, und wird mit einer konstanten Kraft in einer Größenordnung von wenigen Nanonewton (1-10nN) auf die Oberfläche gedrückt^[153]. Diese Auflagekraft der Spitze auf die Probenoberfläche ist proportional zur Auslenkung des Cantilevers^[154]. Diese Auslenkung wiederum ist abhängig von der Federkonstante des Cantilevers und wird durch das Hooke'sche Gesetz beschrieben:

$$F = -k * s \quad 3.1$$

k = Federkonstante des Cantilevers angegeben in [N/m],

s = Auslenkung des Cantilevers

Diese Betriebsart bietet auch die Möglichkeit Reibungskräfte auf der Probe zu messen, da der Cantilever je nach Reibung des zu untersuchenden Materials bei gleicher Topographie eine Torsion erfährt (Reibungskraftmikroskopie, engl. *Friction Force Microscopy* [FFM]). Durch erhöhte Krafteinwirkung der Spitze auf die Oberfläche können im Kontakt-Modus und ebenfalls im *Tapping*-Modus Oberflächen modifiziert, bzw. manipuliert werden. Diese Einsatzmethode wird in dieser Arbeit im Kontakt-Modus während des *Nanograftings*, bzw. des *Nanoshavings* eingesetzt.

Im Nicht-Kontakt-Modus schwingt die Spitze über der Probenoberfläche und hat in keinem Messpunkt Kontakt mit der Probenoberfläche. Die Signale für den Bildaufbau werden über minimale

Wechselwirkungen zwischen Probe und Cantileverspitze verarbeitet (siehe gelber Bereich in Abbildung 28).

Im *Tapping-Modus* wird der Cantilever nahe der eigenen Resonanzfrequenz ν_0 zum Schwingen angeregt, und die Schwingungsamplitude gemessen. Hier kommt es auf den Kraftgradienten des van-der-Waal-Potentials an, welcher der zweiten Ableitung nach dem Abstand r entspricht. Eine automatische Anregung des Cantilevers nahe der Eigenfrequenz in ausreichendem Abstand zur Oberfläche, also außerhalb dieses Wirkungsbereiches, ermöglicht die Identifizierung der Amplitude, gegeben durch die Federkonstante und die Anregungsenergie.

Nähert man nun die Spitze der Oberfläche an, so überlagert sich diesem Spitzenpotential der Eigenfrequenz ν_0 das van-der-Waal-Potential. Diese Erniedrigung der Resonanzfrequenz um $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ führt zu einer Veränderung der Amplitude, die wiederum ein Maß für den Abstand der Spitze zur Oberfläche darstellt. Beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche wird zudem noch die Phasenverschiebung mit detektiert^[155]. Diese Information kann ebenfalls zur Oberflächencharakterisierung beitragen, wobei nicht quantitative Informationen über Härte und Elastizität der Oberfläche erhalten werden. Änderungen von Härte, Elastizität und Haftung führen zu einer Phasenverschiebung der Cantileveroszillation relativ zu dem Signal, das der Cantilever zur Anregung vom piezokeramischen Element erhält^[103].

Da bei der Rasterkraftmikroskopie im *Tapping-Modus* Scherkräfte eliminiert und vertikal wirkende Kräfte minimiert werden, ist diese Methode für die Untersuchung von empfindlichen Materialien oder instabilen Oberflächenstrukturen (z.B.: kleinere Partikel) von besonderem Interesse^[156,157]. Eine Veränderung der Probe durch die Messung kann aber auch bei dieser Methode nicht ausgeschlossen werden^[158]. Darüber hinaus ist bei der Interpretation der Daten ebenfalls darauf zu achten, in welchem Regime der Kräfte zwischen Probe und Oberfläche man sich befindet. So kann es bei einer Veränderung der Kraft zu einer Inversion der Topographie- bzw. des Phasenkontrastes kommen^[147,159].

Die oben beschriebenen Betriebsarten können unter diversen Meßbedingungen durchgeführt werden. So können Informationen über die Oberfläche der Probe im Vakuum, an Luft oder in Flüssigkeit erhalten werden. Proteine sollten bestenfalls in Puffer oder wässriger Lösung charakterisiert werden, um eine Denaturierung der Struktur zu verhindern, während atomare Auflösungen einer Oberfläche einfacher im Vakuum und Reibungsinformationen am Besten an Luft erhalten werden können.

Neben den herkömmlichen Modi der Rasterkraftmikroskopie kann diese Technik ebenfalls genutzt werden um Kräfte im Piconewton [pN] Bereich zwischen Probe und Spitze zu identifizieren^[160-162]. Somit können inter- und intramolekulare Wechselwirkungen in bestimmten Systemen ausreichend und gezielt charakterisiert werden. Für diese Art der Probencharakterisierung muss der Cantilever allerdings vorher spezifiziert werden. Bei der Messung der Adhäsionskräfte zwischen einzelnen Partikeln beispielsweise^[160] werden diese sowohl auf der Oberfläche fixiert, als auch am Cantilever, wo

normalerweise die Spitze lokalisiert ist. Die Bestimmung der Adhäsionskräfte zwischen einzelnen Partikeln ist im Bereich der Kosmetik von besonderem Interesse. Durch diese Bestimmung wird bei Lotionen, Cremes oder MakeUp das Hautgefühl beschrieben^[160].

Durch Kraft-Abstands-Kurven (siehe Abbildung 29) oder Force Mapping, wird die modifizierte Cantileverspitze so nah an die Oberfläche gebracht bis die attraktiven Kräfte überwiegen und es zu einem „*Snap-in*“ des Cantilevers Richtung Probenoberfläche kommt (siehe Abbildung 29a). Bei weiterer Annäherung wirken bald abstoßende Kräfte, die den Cantilever in die entgegengesetzte Richtung drücken (2). Entfernt man nun diese modifizierte Spitze langsam von der Oberfläche (3), so fällt diese Kurve linear, und die Spitze bleibt aufgrund der herrschenden Wechselwirkungen noch etwas länger in Kontakt mit der Oberfläche. Dieser Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche wird aufgrund der Federkraft des Cantilevers spontan aufgehoben ((b) „*Snap-off*“). Diese Kurve kann mittels bestimmter Modelle, z.B. dem Hertz-Modell^[163] oder dem DMT-Modell^[29] und mit weiterführenden Informationen wie dem E-Modul interpretiert werden^[160].

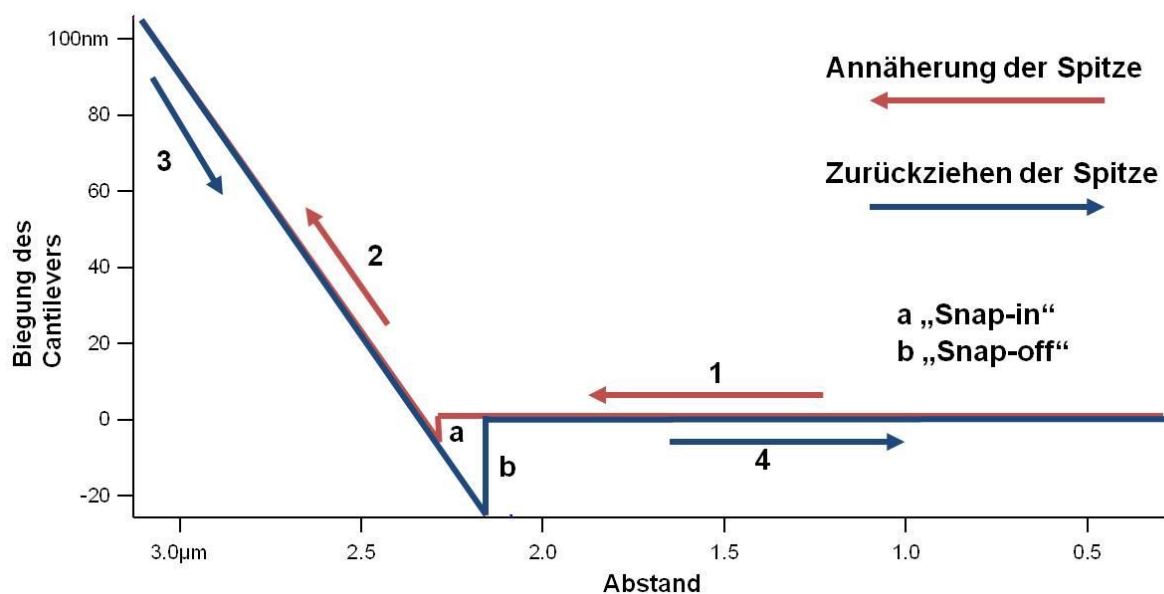


Abbildung 29 Kraft-Abstandskurve.

Eine modifizierte Cantileverspitze wird so nah an die Oberfläche gebracht bis die attraktiven Kräfte überwiegen und es zu einem „*Snap-in*“ des Cantilevers Richtung Probenoberfläche kommt. Bei weiterer Annäherung der Spitze an die Oberfläche überwiegen die abstoßenden Kräfte und die Biegung des Cantilevers nimmt zu. Bei einer Entfernung der Spitze von der Oberfläche bleibt die Spitze noch etwas länger in Kontakt mit der Oberfläche. Sie „reißt“ schließlich, aufgrund der Federkonstante des Cantilevers und geringer Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche, von dieser ab. Dieser Punkt wird „*Snap-off*“ genannt.

Aus den erhaltenen Daten der Kraft-Abstandskurve auf Oberflächen kann man Rückschlüsse auf verschiedene Oberflächeneigenschaften der Probe ziehen. So kann man beispielsweise die Elastizität der Oberfläche bestimmen, indem man die Hysterese zwischen Annäherung und Zurückziehen der Spitze genauer charakterisiert.

3.1.1.2. Cantilever- bzw. Spitzenspezifikationen

Die Auflösung des Bildes und somit der Erfolg der Messung ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Entscheidend für eine gute Auflösung sind die Morphologie der Spitze und die Härte des Cantilevers, wobei die Spitze und der Cantilever an sich aus Silizium, Siliziumoxid und Siliziumnitrid hergestellt werden können^[103]. Abbildung 30 zeigt eine Rasterelektronen-Mikroskopie-Aufnahme der Spitze zweier Cantilever.

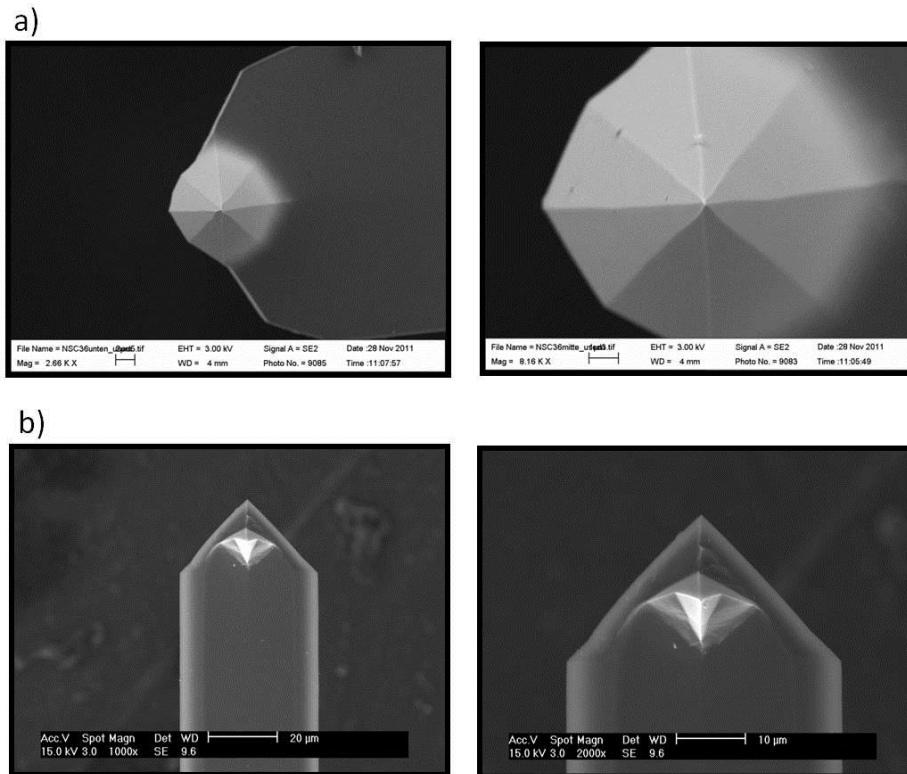


Abbildung 30 REM–Aufnahmen verschiedener Cantilever mit Vergrößerung der Spitzen, die unterschiedliche Spitzengeometrien aufweisen a) *Tapping* Cantilever b) Cantilever zur Messung elektrischer Leitfähigkeiten.

Dabei können die Spitzen je nach Cantilever unterschiedlich geformt und modelliert sein (vergleiche Abbildung 30). Es gibt pyramidale, konische und trihedrale Spitzen oder Cantilever ohne Spitze. Letztere bieten beispielsweise die Möglichkeit Adhäsionskräfte zwischen Partikeln zu bestimmen und den Cantilever mit den erforderlichen Partikeln zu bestücken^[160].

Je nach Betriebsart werden Cantilever unterschiedlicher Federkonstanten verwendet, die im Allgemeinen die Härte oder Biegsamkeit des Cantilevers während der Messung bestimmen. Für Messungen im Kontakt-Modus werden Cantilever eingesetzt, die eine sehr kleine Federkonstante aufweisen, da sie sich während der Messung der Topographie und Chemie der Probenoberfläche durch Biegung oder Torsion entsprechend anpassen. *Tapping*-Cantilever besitzen im Allgemeinen eine höhere Federkonstante.

Der Cantilever sollte je nach Anwendung so gewählt werden, dass er weich genug ist die Probenoberfläche während der Charakterisierung nicht zu zerstören oder zu beschädigen, oder hart genug ist, um eine gezielte Oberflächenmodulation, bzw. eine -manipulation zu bewirken^[28].

Neben der Form der Spitze unterscheiden sich die Cantilever ebenfalls in ihrem Material oder der Beschichtung. So werden Cantilever für die herkömmlichen Topographiebestimmungen hauptsächlich aus Siliziumnitrid gefertigt. Für Leitfähigkeitsmessungen sind sie beispielsweise aus Platin oder Platin-Iridium und für eine extrem hohe Auflösung bestehen diese aus Diamant oder sie besitzen, zur besseren Reflexion, eine bestimmte Beschichtung wie Gold, Chrom oder Kobalt (magnetische Spitzen). Je nach Material oder Beschichtung ändern sich ebenfalls die Durchmesser der Spitzen und variieren von 1 nm – 50 nm, bzw. 90 nm für magnetische Spitzen.

Die Federkonstante k [N/m] des Cantilevers ist besonders entscheidend und wird aus dem E-Modul (E), der Dicke des Federbalkens (t) und der Länge (l) mit folgender Formel^[164] bestimmt:

$$k = \frac{Ew}{4} \left(\frac{t}{l}\right)^3 \quad 3.2$$

Für Oberflächenmanipulationen, bzw. -modulationen ist die Federkonstante von Bedeutung, da sie individuell auf das System abgestimmt werden muss. Generell werden für empfindliche Proben sehr weiche Cantilever mit einer kleineren Federkonstante von 5 pN/nm -20 pN/nm benutzt.

Der Durchmesser der Spitze wird in nm angegeben und ist abhängig vom gewählten Modell. Cantilever, die hauptsächlich zum Abbilden der Oberfläche gefertigt wurden, haben je nach Anspruch und Auflösungsvermögen einen Durchmesser zwischen 20 nm und 1 nm an der Spitze. Dabei wird die Spitze als Rundung angesehen. Man bestimmt ihren Durchmesser indem man eine Kugel in sie hinein rechnet (siehe Abbildung 31).

Für Auflösungen im nm-Bereich gibt es bereits Cantilever die eine ausgefrante Spitze besitzen, der keine genaue Struktur mehr zugeordnet werden kann.

Um die erhaltenen topographischen Informationen auch richtig interpretieren zu können, ist es sehr wichtig die Spitzengeometrie zu kennen. So können Objekte, die kleiner sind als der Durchmesser der Spitze, vergrößert dargestellt werden, da die Ränder der Spitze das Objekt bereits detektieren (siehe Abbildung 31). Da der Piezokristall nachregelt und somit das Objekt größer dargestellt wird als es tatsächlich ist, entsprechen die Ränder des Objekts daher eher den Wänden der Cantileverspitze und sind nicht die des realen Objektes auf der Oberfläche^[58,152].

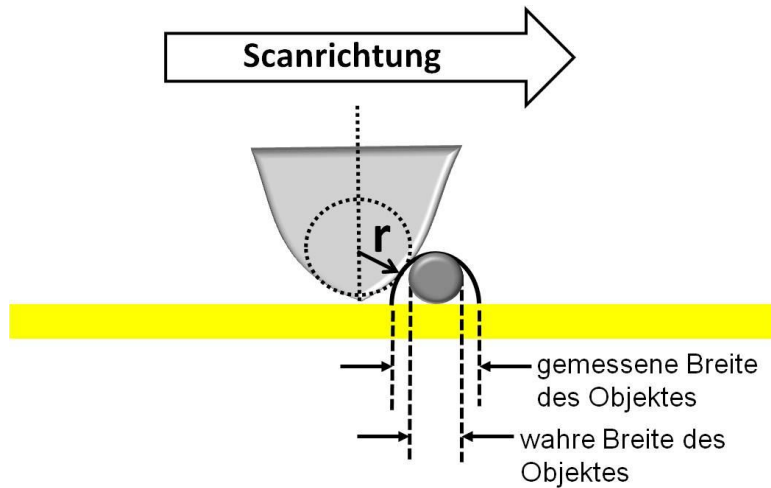


Abbildung 31 Spitzenartefakt, der aus dem Verhältnis von Objektgröße und Spitzengeometrie resultiert. Durch die Breite der Spitze wird ein Objekt auf der Oberfläche bereits mit der Seite der Spitze wahrgenommen und erscheint im AFM-Bild breiter, als es in Wirklichkeit ist.

Darüber hinaus kann es bei zu viel Kraft der Spitze auf die Oberfläche zu Beschädigungen derselben kommen, was sich eventuell in einer Doppelspitze äußert. Dabei handelt es sich um doppelte Objekte, die im Bild nebeneinander in regelmäßigen Abständen wiederholt und mehrfach dargestellt werden. Ursache hierfür ist der doppelte Kontakt der beschädigten Spitze während des Scannens. Andere Spitzenartefakte können durch Aufnahme eines Partikels von der Probenoberfläche her stammen und Details der Oberflächeninformationen verwischen bzw. auch doppelte Strukturen anzeigen.

3.1.1.3. Störfaktoren der Rasterkraftmikroskopie

Gebäudeschwingungen, Trittschall und elektromagnetische Störfelder sind ebenso wenig vorteilhaft für eine AFM-Messung, wie Temperaturschwankungen im Mikroskop. Um diese Störquellen zu minimieren, ist die Apparatur auf speziellen Tischen und Bodenfliesen aufgebaut. Das in dieser Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskop befindet sich darüber hinaus in einer speziell isolierten Box, die Schwingungen von außen weitgehend dämpft und die Umgebungstemperatur des Gerätes konstant hält. Die Störungseffekte durch Temperatur machen sich als "topographische Drift" bemerkbar, da sich die Probe und auch die Cantilever durch Temperaturschwankungen verändern. In diesem Fall kann es geschehen, dass die Spitze beim Rastern der Probe einige Bereiche (zumindest teilweise) mehrfach scannt. Die dargestellte Oberfläche wirkt dadurch lang gezogen. Eine punktuelle Auflösung der Oberfläche ist dann nur noch schwer möglich. Diesem Effekt kann man auf zwei Arten entgegenwirken. Durch Erhöhung der Scangeschwindigkeit ist es möglich die Probe schneller abzuscannen, als diese sich ausdehnt. Die Erhöhung der Scangeschwindigkeit kann allerdings ebenfalls zu einer geringeren Abbildungsqualität führen. Eine zweite Möglichkeit wäre zu warten, bis sich im gesamten System (Mikroskop/ Probe/ Meßraum) ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat.

3.1.1.4. Leitfähigkeitsmessungen im Current-Modus

Mit elektrisch leitenden Spitzen lassen sich auch mit der Rasterkraftmikroskopie Leitfähigkeiten von Komponenten auf Oberflächen messen^[165-170]. Dabei stellt *Conductive AFM* eine leistungsstarke Technik zur elektrischen Charakterisierung von Leitfähigkeitsdifferenzen in Resistoren dar. Es können Ströme im Bereich von 100 fA bis zu 10 μ A gemessen werden. Diese Meßmethode wird zur Analyse und Charakterisierung von dielektrischen Dünnschichten, ferroelastischen Schichten oder leitfähigen Polymeren eingesetzt und liefert simultan Informationen über die Topographie und Leitfähigkeit, in Kombination mit dem Kontakt-Modus des AFMs.

Für Leitfähigkeitsmessungen wird ein mit Platin/Iridium (5/25) bedampfter Cantilever eingesetzt, durch den ein Strom fließen kann. Es gibt auch Diamantcantilever oder Platinsilizid-Cantilever, dessen Spitzen sich nicht allzu schnell abnutzen und die daher länger leitfähig sind. Dazu wird die Probe auf einem speziellen Probenhalter justiert. Zusammen mit dem speziellen Spitzenhalter, der einen Amplifier enthält, bildet der Probenhalter mit der Probe und dem Cantilever einen geschlossenen Stromkreis.

Bei Anlegung einer definierten Spannung (ca. 100 mV) kann somit die Leitfähigkeit der Oberfläche^[165] charakterisiert werden und neben der Topographie können noch mehrere beliebige Daten in verschiedenen Kanälen mitgeschrieben werden (*Deflection* – Biegung des Cantilevers, Leitfähigkeit II...).

Der Vorteil dieser Methode, gegenüber der im nächsten Abschnitt diskutierten Rastertunnelmikroskopie, liegt hier in der Aufnahme der direkten Information über Leitfähigkeit und der geometrischen Topographie. Es werden im Kontaktmodus neben der elektrischen Leitfähigkeit ebenfalls alle anderen Informationen aufgezeichnet, die die Rasterkraftmikroskopie auszeichnet.

3.1.2. Rastertunnelmikroskopie (STM)

3.1.2.1. *Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie*

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist dem der Rasterkraftmikroskopie sehr ähnlich. In beiden Fällen scannt eine äußerst feine metallische Spitze die Oberfläche ab, wobei diese in einem sehr kleinen Abstand d zur Oberfläche steht und dieser Abstand durch ein piezo-keramisches Element geregelt wird. Es können nur leitfähige Proben mittels STM charakterisiert werden. Sind es biologische oder nicht-leitende Proben, so muss man diese mit einer feinen leitenden Schicht überziehen, sodass ihre Oberfläche für das STM sichtbar wird. Dabei können Details der Oberfläche evtl. verändert oder nicht abgebildet werden.

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird der quantenmechanische Tunneleffekt^[3,164] ausgenutzt um die Oberfläche zu charakterisieren. Werden zwei Elektroden sehr nah zusammengeführt, so können ihre Wellenfunktionen überlappen und Elektronen von einer Elektrode zur Anderen tunneln. Der makroskopische Tunnelstrom kann bei Anlegung einer Spannung an diese Elektroden gemessen werden.

Genauer gesagt handelt es sich bei einer Elektrode (der Spitze) um einen sehr feinen leitfähigen Draht, dessen Spitze noch einmal sehr fein ausgezogen wird. Im Idealfall ist das Ende des Drahtes nur ein einziges Atom (vergleiche Abbildung 32), dessen Elektronenwolke mit denen der Atome an der Probenoberfläche in Wechselwirkung tritt. Der Abstand der Spitze zur Probenoberfläche beträgt bei dieser Methode nur einige zehntel bis wenige nm, sodass beim Anlegen einer Spannung der Tunnelstrom messbar wird.

Der Tunnelstrom I kann laut Binnig und Rohrer wie folgt beschrieben werden^[3]:

$$I \propto \exp(-A \psi^{1/2} s) \quad 3.3$$

mit $A = ((4\pi/h)*2m)^{1/2} = 1,025 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$

wobei m die Masse des tunnelnden Teilchens beschreibt und ψ die mittlere Barrierehöhe der Breite s .

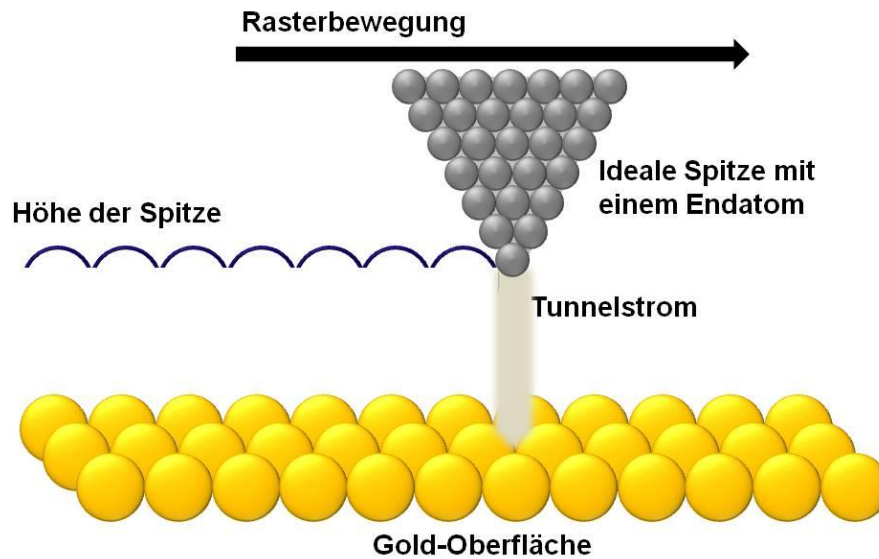


Abbildung 32 Schematische Darstellung der Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie

3.1.2.2. Betriebsarten des Rastertunnelmikroskops

Es gibt zwei mögliche Betriebsarten des STMs, wobei entweder der Tunnelstrom konstant gehalten werden kann oder die Spitze in einer konstanten Höhe über die Probe gefahren wird, sodass der Tunnelstrom variiert (siehe Abbildung 33). Letzteres ist sehr risikoreich, da die Möglichkeit besteht, die Spitze in die Probe zu fahren und dabei sowohl die Oberfläche als auch die Spitze zerstört werden können. Diese Art der Messung sollte eine ebene Probenoberfläche voraussetzen und die Scangeschwindigkeit sollte angepasst sein. Über die Varianz des Tunnelstroms (*constant-height-Modus*)^[104] erhält man ein Bild der Oberfläche, wobei der Strom auch als Meßsignal für die Regelung der Spitze über die Oberfläche dienen kann. Die elektronische Oberflächenzustandsdichte variiert. Jedoch ist der Tunnelstrom nicht ausschließlich vom Abstand d zur Probe abhängig, sondern auch von der Austrittsarbeit der Elektronen, der elektronischen Struktur der Oberfläche und dem Apex der Spitze^[153]. Somit kann mittels STM nicht nur die Topographie sondern auch die elektronische Struktur der Oberfläche abgebildet werden.

Sollte der Tunnelstrom konstant gehalten werden (*constant-current-Modus*)^[104] wird die Spitze über das piezokeramische Element nachgeregelt, sodass der Strom zwischen Probenoberfläche und Spitze konstant bleibt. Die Bildinformation setzt sich in diesem Fall aus der Bewegung der Spitze in z-Richtung zusammen. Die daraus resultierende Topographie bedarf allerdings der Interpretation über die Leitfähigkeit der Probe und spiegelt nicht immer die wahre Topographie der Probe wieder. Sind Moleküle auf der Oberfläche leitfähiger als andere, so ist der Widerstand an dieser Stelle geringer, die Spitze hat einen größeren Abstand zur Oberfläche. Sind benachbarte Bereiche der Probe weniger leitfähig, ändert sich erneut der Widerstand und die Spitze verändert ebenfalls den Abstand zur Probe.

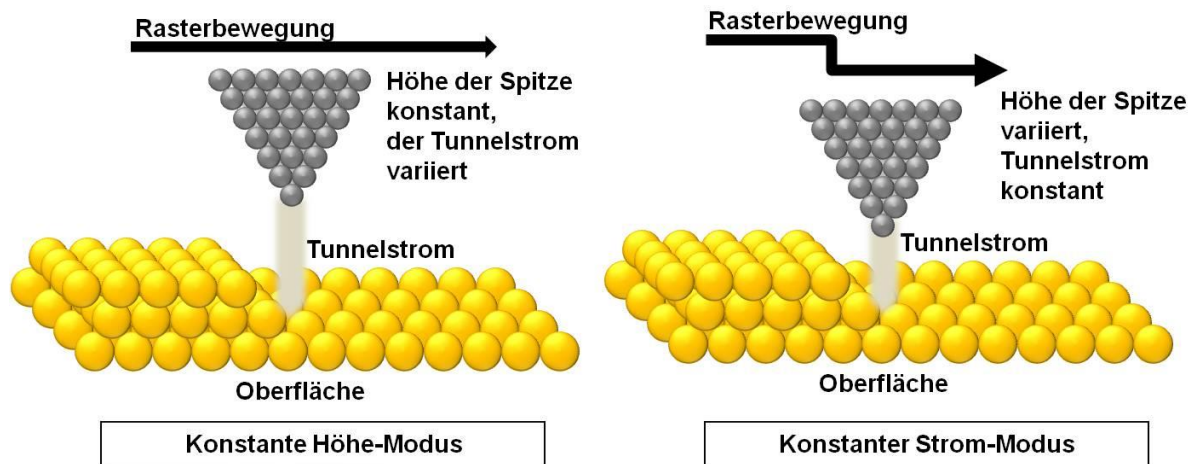


Abbildung 33 Schematische Darstellung der Modi der Rastertunnelmikroskopie: links: *Constant-Height-Modus*; rechts: *Constant-current-Modus*

Bei der äußerst feinen Spitze handelt es sich in der Regel um einen feinen Wolfram oder Platin-Iridium Draht, der mittels spezieller Ätztechniken oder einfach durch simples Ausziehen mit der Zange sehr fein ausgezogen und gestaltet werden kann^[105]. Je feiner die Spitze, desto besser ist auch hier die Auflösung. Mittels Rastertunnelmikroskopie können atomare Aufnahmen leitender Oberflächen gewonnen werden.

STM kann sowohl im Vakuum als auch an Luft gemessen werden, wobei die Spitze sehr empfindlich auf Störungen durch die Umwelt an Luft reagiert (Temperaturdrift, Schall), ähnlich wie bei der Rasterkraftmikroskopie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Jeol JSPM 4210 Mikroskop verwendet. Die Spitzen wurden durch Schneiden und anschließendes Ausziehen eines feinen Pt/Ir- Drahtes (80:20 Chempur) mechanisch präpariert. Alle STM-Bilder wurden an Luft und bei Raumtemperatur im *constant-current* Betriebsmodus aufgenommen.

3.2. Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie wird dem großen Bereich der Schwingungsspektroskopie zugeordnet. Dabei umfasst die Schwingungsspektroskopie im elektromagnetischen Spektrum den Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und 10^6 nm. Man differenziert zwischen dem kurzwelligen nahem Infrarot-Bereich (NIR: 800 nm-2500 nm), dem mittleren Infrarot-Bereich (MIR: 2,5 μ m -50 μ m) und dem fernen Infrarot-Bereich (FIR: 50- 10^3 μ m)^[103].

Die IR-Spektroskopie ist eine gängige Methode der Oberflächenanalytik. Es ist ein physikalisches Analyseverfahren um quantitative und qualitative Untersuchungen an allen möglichen Materialien und Substanzen, durch Anregung von charakteristischen Molekülschwingungen mittels Absorption von infrarotem Licht und damit der Anhebung in einen angeregten Schwingungszustand, durchzuführen.

Dabei wird im Allgemeinen nicht die Absorption von Licht gemessen, sondern die Transmission und im IR-Spektrum meist in Richtung zunehmender Wellenzahlen aufgezeichnet. Diese ist definiert durch den Bruchteil der Intensität des Lichts, das von der Probe durchgelassen wird. Das erhaltene IR-Spektrum kann, durch den Vergleich mit einem Hintergrundspektrum und der entsprechenden Datenbank, zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen verwendet werden. Die einzelnen Schwingungstypen können im IR-Spektrum genau zugeordnet werden, und tragen so zur Strukturaufklärung bei oder dienen als Nachweis charakteristischer Gruppen bestimmter Moleküle auf der Oberfläche.

Bei dieser Methode ist darauf zu achten, dass nicht jede Schwingung eines Moleküls auch IR-aktiv ist, da es für Infrarot-Messungen bestimmte Auswahlregeln gibt, wie beispielsweise das notwendige Dipolmoment. Wird während des Schwingungsvorgangs das elektrische Dipolmoment geändert, so kann man diese Schwingung mit dieser Methode beobachten. Die Änderung des elektrischen Dipolmomentes ist essentiell.

Im Allgemeinen lassen sich zwei Arten von Schwingungen definieren. Die Streck- oder Valenzschwingungen eines Moleküls lassen sich als Auslenkung der Atome aus der Ruhelage entlang der Bindungsachse erklären (siehe Abbildung 34). Der Bindungsabstand verändert sich hier periodisch. Dabei wird noch unterschieden, ob die Molekülsymmetrie erhalten bleibt, oder nicht. Im ersten Fall spricht man von symmetrischen, im letzteren von asymmetrischen Valenzschwingungen (siehe Abbildung 34 a und b). Für die Anregung von Valenzschwingungen sind im Allgemeinen, im Vergleich zu Deformationsschwingungen, größere Energiebeträge erforderlich. Ihr Energiebedarf zur Schwingungsanregung ist umso größer, je größer die Bindungsstärke zwischen den Atomen ist und je kleiner die Masse dieser Atome ist. Daher treten oberhalb von $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$ vorwiegend Valenzschwingungen auf, bei kleinen Wellenzahlen Deformationsschwingungen^[106].

Bei Deformationsschwingungen (siehe Abbildung 34 c) ändert sich der Bindungswinkel periodisch, wobei der Bindungsabstand erhalten bleibt. Hier unterscheidet man grundsätzlich mehrere Schwingungstypen, die *Pendel*-, *Rocking*-, *Wagging*- und *Twisting*-Schwingungen genannt werden^[103,106].

Schwingungen im Bereich von 1600 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} (auch niedriger, abhängig von der Masse der im Molekül vorhandenen Atome) sind Gerüstschwingungen des Moleküls, und für jedes individuell charakteristisch. Diesen Bereich nennt man Fingerprintbereich^[171].

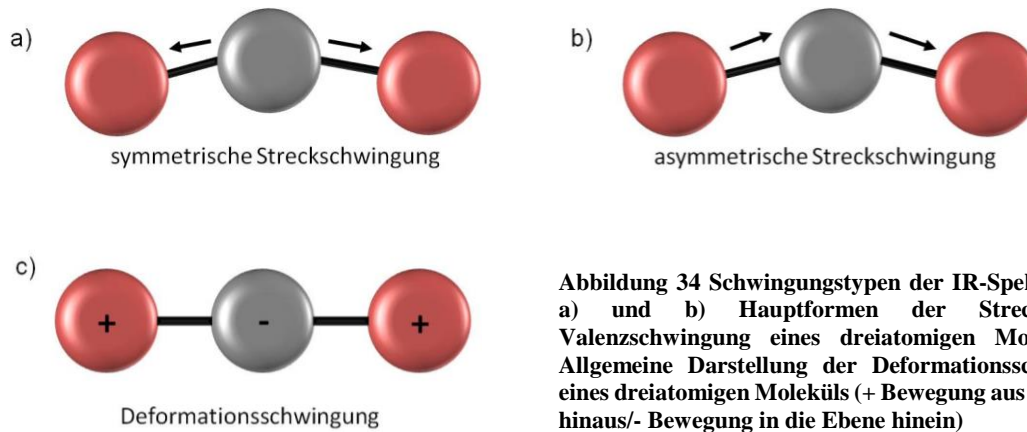


Abbildung 34 Schwingungstypen der IR-Spektroskopie
a) und b) Hauptformen der Streck- oder Valenzschwingung eines dreiatomigen Moleküls. c) Allgemeine Darstellung der Deformationsschwingung eines dreiatomigen Moleküls (+ Bewegung aus der Ebene hinaus/- Bewegung in die Ebene hinein)

3.2.1. Fourier Transformations Infrarot-Spektroskopie

Im IR-Bereich hat sich der Einsatz von Fourier-Transformationspektrometern seit den 80er Jahren immer mehr durchgesetzt, die Vorteile gegenüber den herkömmlichen Spektrometern bieten. So misst man hier nicht mit einem dispersen Element, das nur schmale Wellenlängenintervalle erfasst, sondern es werden alle Wellenlängen gleichzeitig, während der gesamten Aufnahmezeit, beobachtet. Somit verkürzt sich die Aufnahmezeit, sodass auch schnell ablaufende Vorgänge verfolgt werden können (Fettgett'scher Vorteil). Dabei haben FT-Spektrometer ein besseres Signal-Rausch Verhältnis, eine höhere Genauigkeit, und die spektrale Auflösung ist über den gesamten Wellenlängenbereich gleich groß. Die Kontrolle der Spiegelposition durch den He-Ne-Laser ermöglicht eine sehr genaue Wellenzahlkalibrierung ($0,01 \text{ cm}^{-1}$). Da alle Wellenlängen am Detektor gleichzeitig gemessen werden, spielt der Einfluss von Fehlstrahlung hier keine große Rolle.

Apparativ besteht ein FT-IR Spektrometer aus folgenden Komponenten:

- einer Lichtquelle (z. B. Siliziumcarbidstäbe oder Nernst-Stifte)
- einem Michelson Interferometer und
- einem Detektor (z.B. Thermoelemente, piezoelektrische Empfänger oder Sinterkeramiken).

Im FTIR-Spektrometer wird das Spektrum der Probe nicht direkt gemessen, vielmehr erhält man ein Interferogramm, das mittels Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet wird. Erzeugt wird dieses Interferogramm mit dem Michelson-Interferometer, das die gemessene Intensität in Abhängigkeit von der Spiegelposition angibt. Abbildung 35 zeigt den Aufbau und die Funktionsweise in einfacher Darstellung.

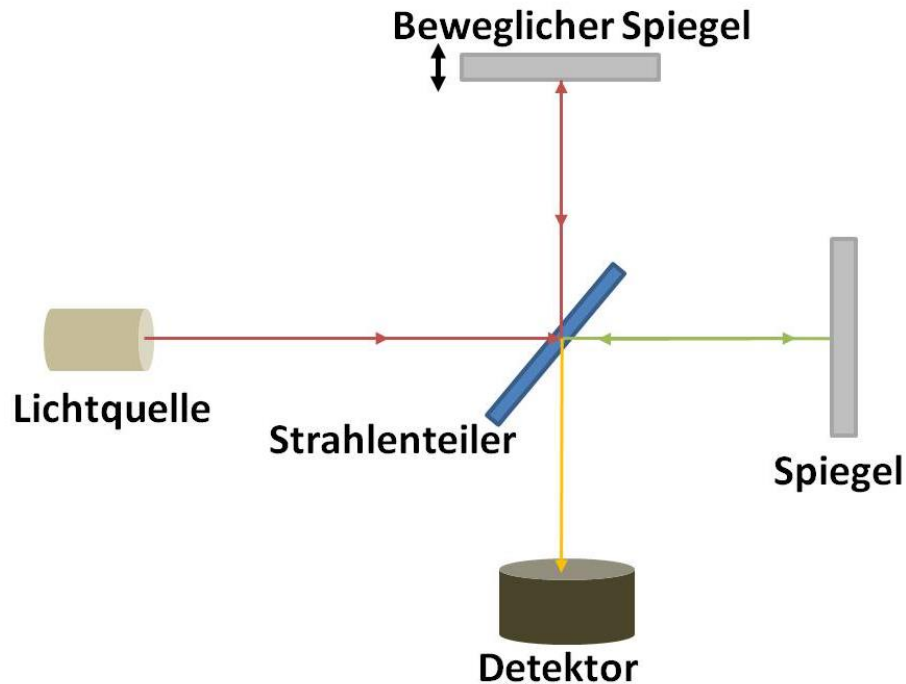


Abbildung 35 Funktionsweise des Michelson-Interferometers.

Das von der Lichtquelle ausgehende Licht wird durch einen Strahlenteiler in zwei Lichtbündel aufgeteilt, die jeweils unterschiedliche Wegstrecken und Medien durchlaufen. Ein Strahl wird von einem festen Spiegel auf den Strahlenteiler zurückgeworfen und auf den Detektor geleitet, der andere wird über einen beweglichen Spiegel geleitet. Beide Lichtstrahlen überlagern sich (siehe gelber Pfeil in Abbildung 35) und es kommt zur Interferenz, da sich die Phasenbeziehung der beiden Teilstrahlen durch die unterschiedliche Weglänge voneinander unterscheidet.

3.2.2. Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Die Infrarot-Reflektions-Absorptions Spektroskopie ist die IR-Spektroskopie an Oberflächen. Genauer wird hier das IR-Licht an einer Oberfläche, die mit der Absorbatschicht bedeckt sein kann, reflektiert und ebenfalls vom Absorbat absorbiert. Diese Methode ist sehr oberflächensensitiv und eignet sich hervorragend zur Untersuchung sehr dünner Schichten (auf Oberflächen bis zu einer Dicke weniger Angström), beispielsweise von SAMs auf Goldoberflächen.

Um die Schwingungen eines Moleküls zu erklären ist es sinnvoll, das Modell eines harmonischen Oszillators zu betrachten.

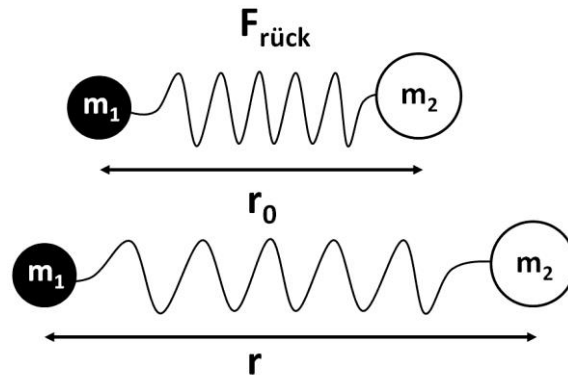


Abbildung 36 Federmodell eines zweiatomigen Moleküls mit den Massen m_1 und m_2 .

Ein heteroatomiges Molekül aus zwei Atomen mit den Massen m_1 und m_2 ist Ausgangspunkt des Modells (siehe Abbildung 36). Die Massen befinden sich im Gleichgewicht und im Abstand r_0 voneinander. Dabei wird die Bindung der beiden Atome als Feder mit einer Federkonstante k betrachtet. Bei Streckung oder Stauchung der Feder, also bei einem veränderten Abstand der Atome, erfahren diese eine rücktreibende Kraft $F_{\text{rück}}$, die die beiden Atome wieder in den Gleichgewichtsabstand bringen möchte. Dabei ist diese rücktreibende Kraft durch das Hooke'sche Gesetz beschrieben:

$$F_{\text{rück}} = -k\Delta r \quad 3.4$$

wobei k die Kraftkonstante der Bindung und $\Delta r = r - r_0$ die Auslenkung der Atome aus der Ruhelage beschreibt. Genau diese Auslenkung aus der Ruhelage regt das System zu einer harmonischen Schwingung an. Die Eigenfrequenz ν_0 des harmonischen Oszillators wird beschrieben durch

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 3.5$$

wobei k die Kraftkonstante beschreibt und μ durch

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad 3.6$$

als reduzierte Masse definiert wird.

Die Frequenz der Schwingungen innerhalb des Moleküls ist von vielen verschiedenen Faktoren abhängig. Dabei kann es sich um die Kopplung mit anderen Molekülschwingungen innerhalb und außerhalb des Moleküls handeln, um reduzierte Massen beteiligter Atome und die jeweilige Bindung zu Nachbaratomen. Diese Sensitivität der Schwingungen gegenüber der chemischen Umgebung einer Bindung oder eines Moleküls kann im Spektrum durch eine Verschiebung der Banden erkannt und ausgelesen werden. Somit ist diese Methode überaus sensitiv und selektiv.

Bevorzugt werden bei dieser Methode in erster Linie metallische Substrate verwendet, welche hier eindeutige Vorteile bieten, wobei ein Vorteil in der hohen Reflektivität unabhängig vom Winkel des einfallenden Strahls (nahezu 100%) liegt. Die Oberflächenauswahlregel (siehe Abbildung 37) ist ein weiteres Kriterium. Sie besagt, dass in der Nähe elektrisch leitender Oberflächen - den metallischen Oberflächen - alle Feldkomponenten des elektrischen Feldes unterdrückt werden, sofern sie parallel zur Oberfläche orientiert sind (E_x). Das einfallende IR-Licht kann in zwei Anteile aufgespalten werden, dem tangentialen und dem normalen Anteil. Elektrische, parallel zur Oberfläche ausgerichtete Feldkomponenten (E_x), werden ausgelöscht, während der senkrechte Anteil, durch das additive Verhalten konstruktiv verstärkt wird (E_z).

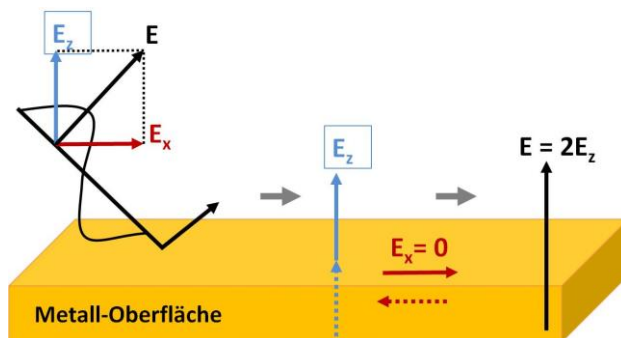


Abbildung 37 Erklärung der Oberflächenauswahlregel auf metallischen Oberflächen.

Der einfallende IR-Strahl spaltet sich in seine Tangential- und Normalkomponenten (E_x und E_z) auf. Die Ladungsträger nahe der Oberfläche werden durch die tangential zur Oberfläche wirkenden E-Felder so verschoben, dass durch diese Verschiebung induzierte, laterale Spiegelpolarisation im Substrat, die entsprechenden äußeren Parallelkomponenten kompensiert. Dagegen erzeugen die senkrecht zur Oberfläche stehenden Feldkomponenten eine Spiegelpolarisation, die zu einer konstruktiven Wechselwirkung mit dem äußeren Feld führt.

Ein Volumenspektrum zeigt die vollständige Anzahl an Absorptionsbanden, da bei der IR-Spektroskopie an leitenden Oberflächen vornehmlich Molekülschwingungen mit einem zur Oberfläche senkrechten Übergangsdipolmoment angeregt werden. Im zugehörigen Oberflächenspektrum können, aufgrund der zuvor genannten Effekte, einzelne oder mehrere Absorptionsbanden fehlen.

3.2.3. Abgeschwächte Totalreflexion und FT-IR-ATR-imaging

Diese Form der IR-Spektroskopie bietet sich hervorragend an, um Substanzen im festen oder flüssigen Zustand zu charakterisieren, die oftmals kein Transmissionsspektrum erlauben, da sie zu stark absorbieren um empfindlich genug detektiert werden zu können^[171]. Bei der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (engl. Attenuated total reflexion spectroscopy), erstmals von Fahrenfort 1961 beschrieben, wird der einfallende Lichtstrahl so eingestrahlt, dass es zur Totalreflexion an der Grenzfläche Substrat-Luft kommt (siehe Abbildung 38). Das Probenmaterial (Brechzahl n_2) wird dabei als dünne Schicht auf einem IR-durchlässigen Kristall mit hoher Brechzahl n_1 aufgetragen. Dabei wird ein evaneszentes Feld (d) erzeugt, dessen Amplitude senkrecht zur Grenzfläche exponentiell abklingt. Diese evaneszente Welle tritt in Wechselwirkung mit der Probe. Die Probe absorbiert also bestimmte Frequenzbereiche und schwächt den reflektierten Strahl am Detektor. Somit wird ein Signal erzeugt, das im Spektrum interpretiert werden kann^[172].

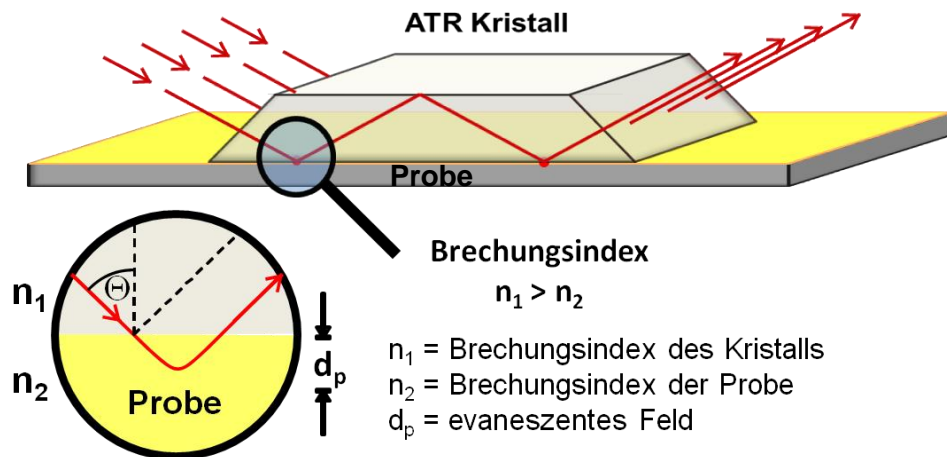


Abbildung 38 Schematische Abbildung der ATR-Messungen.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass man in Flüssigkeiten und sogar in Wasser messen kann und die Probe, sofern sie nicht transparent ist, nicht vorbereiten muss. Bei der Reflexion durchdringt der Strahl wenige Schichten der Probe, sodass durch Absorption eine Abschwächung der Reflexion stattfindet. Die Eindringtiefe des Strahls liegt im Bereich der Wellenlänge und ist definiert durch folgende Formel:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad 3.7$$

wobei d_p das evaneszente Feld, n_1 und n_2 die Brechungsindizes und λ die Wellenlänge definiert. θ beschreibt den Einfallswinkel des IR-Lichts (siehe Abbildung 38).

Der den Kristall verlassende Strahl wird detektiert und liefert als Ergebnis ein Spektrum, das sich von der Intensität und der Bandenlage unwesentlich von Transmissionsspektren unterscheidet^[103].

Die FT-IR-ATR-Spektroskopie (engl. Messmethode mit Kristall Fourier-transformed-infrared-attenuated total reflection spectroscopy) ist im Gegensatz zur einfachen IR-Spektroskopie oberflächensensitiver und somit können selbst sehr dünne Oberflächen charakterisiert werden. Die besondere Form des Imagings der Oberfläche bietet neben den Methoden der Mikroskopie wie AFM, STM oder Lichtmikroskopie, die die Topographie der Oberfläche wiedergeben können, zusätzlich die chemische Information der Zusammensetzung der Probenoberfläche^[173-175]. Da es sich bei dieser Methode ebenfalls um eine Imaging-, als auch um eine Mapping- Methode handelt, kann man ortsaufgelöst chemische Informationen der Probe erhalten^[174]. Mit der FT-IR-Spektroskopie soll ein chemisches Bild der Probe erhalten werden, das die Komponenten der Moleküle auf der Oberfläche abbildet. So können, im Bezug auf diese Arbeit, geschriebene Strukturen unterschiedlicher Thiole gezielt abgebildet werden, indem man über die Fläche Spektren aufnimmt. Bei einer anschließenden Integration bestimmter Signale kann die Intensität einer funktionellen Gruppe über die Fläche in einem 3D-Plot abgebildet werden.

Der Einsatz dieser Methode bzw. der Kombination von ATR- und FT-IR-Methoden nimmt in vielen Bereichen der Analytik immer mehr zu. So eröffnet diese Methode neue Felder zur Charakterisierung und Untersuchung im Bereich der Medizin, der Pharmaindustrie^[173] und Forensik^[138,175]. Durch den Einsatz hochauflösender Detektoren ist es möglich Querschnitte von Blutgefäßen^[173], Blutkörperchen oder lebenden Krebszellen zu analysieren^[174,175] und abzubilden oder die Freigabe von Medikamenten über die Zeit in Flüssigkeiten in Echtzeit aufzunehmen^[175]. Dabei unterscheidet man zwischen *Mapping*, was den Einsatz von Eielementdetektoren verlangt, und dem *Imaging*, bei dem FPA-Detektoren zum Einsatz kommen. Der Nachteil besteht bei sehr empfindlichen Proben in der Wahl des Mappings, da dort der Kontakt zwischen Kristall und Probe nicht einmalig ist. Der Kristall muss immer neu bewegt und aufgesetzt werden, um an mehreren Positionen der Probe Spektren aufnehmen zu können. Diese Bewegung des Kristalls kann zu Beschädigungen der Probenoberfläche führen. Beim Imaging ist das nicht notwendig.

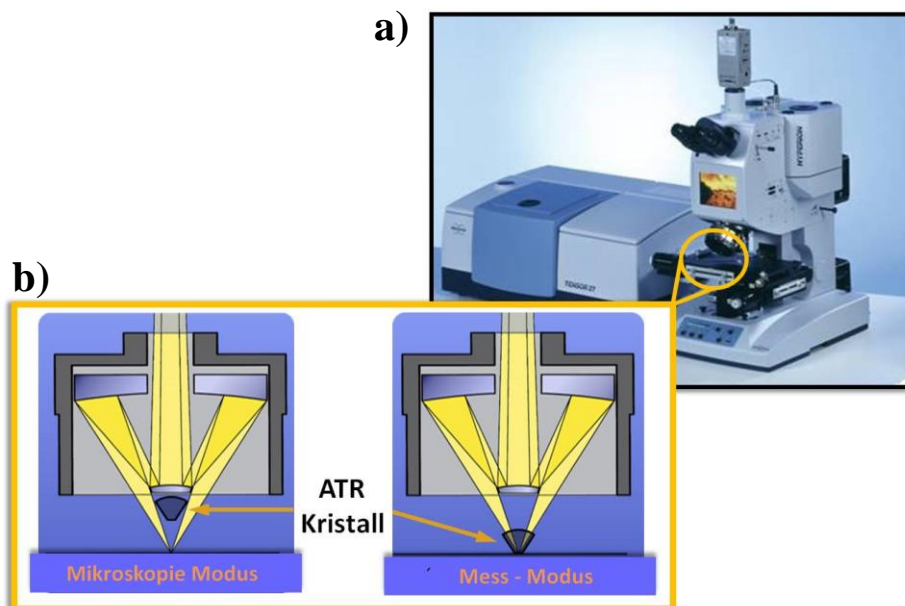


Abbildung 39 Hyperion 3000, eingesetztes FT-IR-imaging Mikroskop.

a) Abbildung des gesamten Mikroskops und b) schematische Darstellung des Mikroskopie- und des Mess-Modus. (Abbildung zur Verfügung gestellt von S. Heißler)

Der Kristall wird einmalig aufgesetzt und nimmt in einem Detektorfeld von 64 x 64 Pixel 4096 Spektren in einem Scan auf einer Fläche von 32 µm Durchmesser auf^[173,175].

In der vorliegenden Arbeit wird diese Methode zur Erhaltung chemischer Informationen der Probenoberfläche genutzt, um die Qualität der Oberflächenmodifikation und der daraus resultierenden Strukturen qualitativ zu bewerten.

3.3. Time of Flight Sekundärionenmassenspektroskopie (TOF SIMS)

Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF SIMS; engl. time of flight secondary ion mass spectrometry) ist eine extrem sensitive Methode zur Charakterisierung der Zusammensetzung der obersten Atomlagen^[176] diverser Oberflächen mit einer Nachweisempfindlichkeit ab 10 ppm einer Monolage unter gewissen Bedingungen. Mit dieser Methode können zuverlässig Komponenten auf der Oberfläche charakterisiert und nachgewiesen werden. Abbildung 40 zeigt schematisch den Aufbau der Methode.

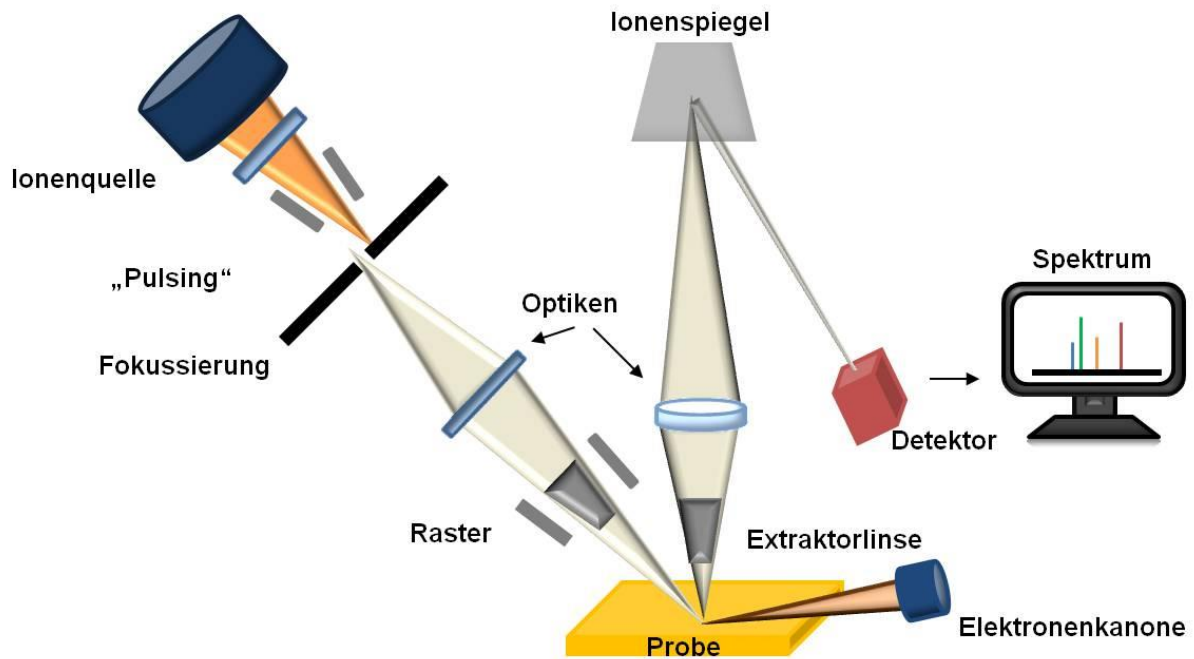


Abbildung 40 TOF-SIMS Methode schematisch (Abbildung nach: Serc media).

Der Nachweis erfolgt über den Beschuss der Oberfläche mit einem gepulsten und fokussierten Primärionenstrahl, der über eine Stoßkaskade Teilchen aus der Oberfläche herauslöst. Dabei übernehmen die Teilchen der ersten Atomlagen der Oberfläche so viel kinetische Energie, dass sie die Oberflächenbindungsenergie überwinden und aus der Oberfläche entweichen. Diese Sekundärteilchen werden als Fragmente einzelner Moleküle, Cluster, Atome oder ganzer Moleküle aus der Oberfläche geschlagen, durch die Extraktoroptik auf einheitliche kinetische Energie beschleunigt und wandern durch die Driftstrecke mit dem Ionenspiegel zum Detektor^[176]. Die Detektion dieser Teilchen erfolgt zeitversetzt aufgrund ihres Masse/Ladungsverhältnisses und der damit verbundenen Flugzeit, die sie benötigen um die Flugstrecke zum Detektor zurückzulegen.

TOF-SIMS bietet neben der reinen massenspektrometrischen Analyse der Oberfläche auch die Möglichkeit der Bildgebung, durch die hohe lokale Auflösung der Analyse (*Imaging*). So können Strukturen auf der Oberfläche, die sich durch unterschiedliche Moleküle auszeichnen, durch ihre chemische Information abgebildet werden.

Diese Methode ist im statischen Modus durch die hohe Nachweiseffizienz quasi zerstörungsfrei, da sie nur etwa 1% der obersten Probenschicht durch Primärionenbeschuss abträgt. Im dynamischen Betrieb, also bei der Tiefenprofilierung (Tiefen bis zu 1 μm), kommt es zu einer Erhöhung der Primärionenstromdichte und der Sputterionenstromdichte und somit zu einem sukzessiven Abtrag des Probenmaterials. Im dynamischen Betrieb lassen sich daher auch Atome in tieferen Oberflächenschichten nachweisen^[96,176].

3.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenstrahlen wurden 1895 von W.C. Röntgen entdeckt und weisen Wellenlängen im Bereich von 10^{-2} nm bis 10 nm auf. Dabei wird die Methode der Röntgendiffraktometrie zur Identifikation und Aufklärung der Kristallstruktur und der Netzebenenabstände innerhalb geordneter Strukturen genutzt. Die Röntgendiffraktometrie nutzt die Beugung von Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle der bestrahlten Atome im Kristallgitter.

Beugung tritt grundsätzlich dort auf, wo der Abstand des Beugungsgitters in der Größenordnung der einfallenden Wellenlänge liegt. Es handelt sich bei Röntgenstrahlen um Licht sehr kleiner Wellenlänge, das dem Abstand der Atome in einem Kristall entspricht und somit können Atome als dreidimensionales Beugungsgitter fungieren. Die Röntgenstrahlung wird durch die Elektronen der Atome des Kristallgitters kohärent gestreut^[79]. Das Vorhandensein bestimmter geometrischer Bedingungen, die sowohl durch das Bragg-Gesetz als auch der Laue-Gleichung beschrieben werden, ist Voraussetzung für die Beugung der Röntgenstrahlen am Kristallgitter.

Die Bragg-Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen Winkel und Abstand der Netzebenen und beinhaltet die Wellenlänge λ , den Abstand der Netzebenen d , den Winkel des einfallenden Strahls zur Netzebene θ und der Beugungsordnung n :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad 3.8$$

Bei der Beugung der Strahlung im Kristall können die gebeugten Wellen interferieren. Der einfallende Röntgenstrahl wird jedoch nicht einfach bei Auftreffen auf ein Atom im Kristallgitter reflektiert. Es handelt sich daher nicht um ein Phänomen der reinen Oberflächenreflexion. Vielmehr durchdringt der einfallende Röntgenstrahl eine Reihe von im gleichen Abstand parallel zueinander angeordneten Atomebenen, bevor eine merkliche Absorption der Strahlung auftritt. Bei jeder dieser Ebenen kann nur ein sehr geringer Teil der Strahlung als reflektiert betrachtet werden, wobei jeder reflektierte Strahl die Anfangsintensität aufweist und nicht miteinander destruktiv interferieren darf. Der gebeugte Strahl B'D muss auf den Punkt C mit dem Strahl CD in Phase sein, um eine konstruktive Interferenz hervorzurufen (vergleiche Abbildung 41). Das ist allerdings nur der Fall, wenn der Gangunterschied der zwei einfallenden Strahlen B'C - BC ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

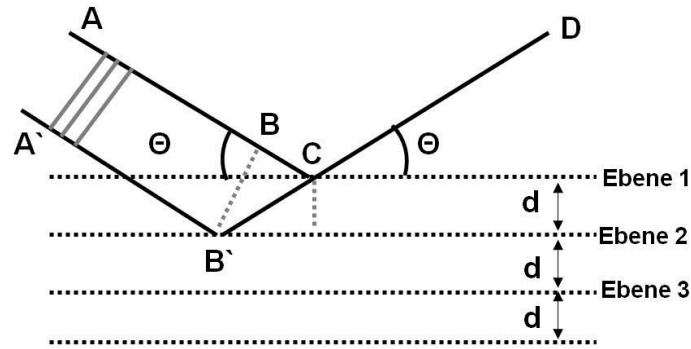


Abbildung 41 Geometrie der Bragg-Reflexion.

Mittels XRD kann die Kristallinität des Materials, bzw. der Probe nachgewiesen werden. Es ist über diese qualitative Information heraus möglich, Aussagen über die Orientierung von Kristallen, ihre Periodizität, Gitterparameter, Raumgruppen, Strukturen bzw. Versetzungen wie auch Verformungen der Kristalle zu treffen. Dabei ist die Intensität der Reflexe wichtig, hängt jedoch von vielen Parametern ab. So kann bereits eine Änderung der z-Position der Probenoberfläche, wie etwa der Verwendung eines anderen Probenhalters, eine entscheidende Rolle spielen.

Die Intensität der Reflexe kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$I_{hkl} = I_0 * K * H * P * L * G * A * E * T * |F_{hkl}| \quad 3.9$$

wobei die einzelnen Parameter wie folgt definiert sind:

I_0	Primär eingestrahle Intensität	G	Geometriefaktor
K	Skalierungsfaktor	A	Absorptionsfaktor
H	Flächenhäufigkeitszahl	E	Extinktionsfaktor
P	Polarisationsfaktor	T	Temperaturfaktor
L	Lorentz-Faktor	$ F_{hkl} ^2$	Strukturfaktor

Die Definition der reellen Raumvektoren, die für die mathematische Beschreibung der XRD-Technik benötigt werden, verdeutlicht die folgende Abbildung.

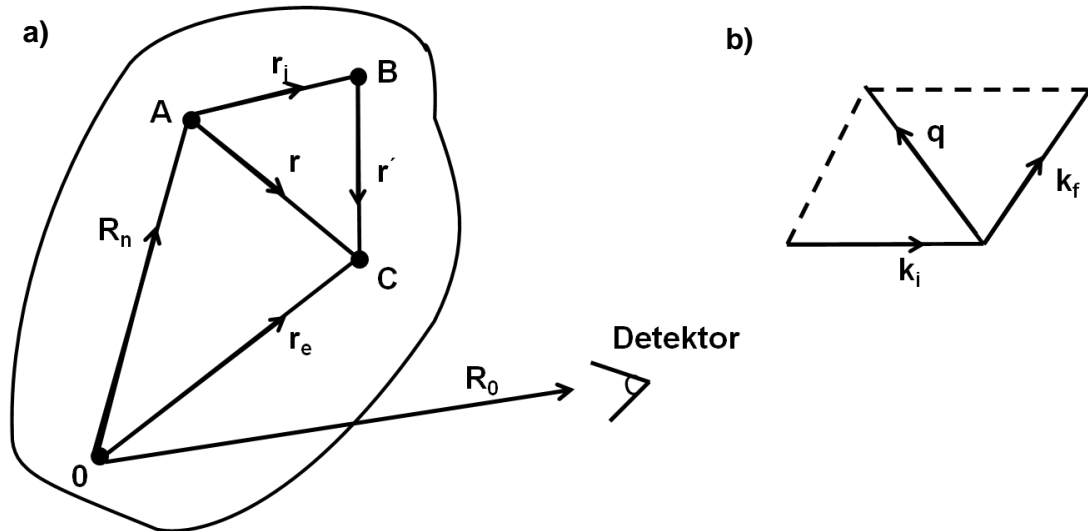


Abbildung 42 a) Definition der reellen Vektoren, die für die Gleichung benötigt werden. Punkt 0 ist der Nullpunkt des Kristalls. Der Nullpunkt der n -ten Einheitszelle wird mit A beschrieben, das j -te Atom der n -ten Einheitszelle ist B und C ist ein Elektron zu j -ten Atom der n -ten Einheitszelle; b) Definition der Einfall- und Ausfallvektoren im reziproken Raum. Die Wellenvektoren haben die gleiche Amplitude ($2\pi/\lambda$). Der Impulstransfer (q) ist definiert durch k_f und k_i . (Bild nach aus ^[177]).

Im Folgenden wird versucht, die Beugung am gesamten Kristall^[177], ausgehend von einem Elektron herzuleiten. In Abbildung 42 werden die Raumvektoren des reellen und des reziproken Raums definiert, die zu folgender Definition der Beugung am Kristall benötigt werden. Die Amplitude des am Elektron C gestreuten Strahls (A_1) kann als Funktion der Anfangsamplitude (A_0) erfasst werden^[177]:

$$A_1 \exp(-ik_f \cdot r_e) = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(-ik_i \cdot r_e) \quad 3.10$$

k_i und k_f beschreiben die Einfall- bzw. Ausfall-Wellenvektoren im reziproken Raum, und r_e und R_0 die Distanzen vom Nullpunkt des Kristalls zum Elektron C und zum Detektor. e und m bezeichnen die Elementarladung und die Masse des Elektrons. Die gesamte Amplitude der Streuung, erhalten als Summe aller individuellen Beiträge der Elektronen, ist Voraussetzung für die kinematische Annäherung. Der Impulstransfer q ist die fundamentale experimentell Variable in dieser Gleichung. Er wird als Differenz zwischen den Wellenvektoren des ausfallenden und des einfallenden Lichtes definiert (siehe Abbildung 42 b). Dementsprechend gilt dann:

$$A_1 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(iq \cdot r_e) \quad 3.11$$

Die Position der Probe und somit auch die Richtung des Vektors q kann in drei konzentrische Bewegungen φ , χ und ω optimiert werden. Darüber hinaus kann der Detektor um einen Winkel von 2θ bewegt werden, um die Amplitude von q einzustellen. Die Amplitude für ein Elektron erhält man nun durch die Addition der Streuamplitude jedes einzelnen Elektrons, wobei jedes Elektron mit seiner Dichteverteilung beschrieben werden kann:

$$\begin{aligned}
 A_2 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r') \exp[iq \cdot (R_n + r_j + r')] d^3 r' & 3.12 \\
 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} f(q) \exp[iq \cdot (R_n + r_j)]
 \end{aligned}$$

wobei der Atom-Form-Faktor als Fourier-Transformation der Elektronendichte für ein einzelnes Atom und als eine Funktion des Impulstransfers beschrieben werden kann:

$$f(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r') \exp(iq \cdot r') d^3 r' \quad 3.13$$

Aufgrund der sphärischen Symmetrie des Atoms ist $f(q)$ unabhängig von der Raumrichtung, stellt eine komplexe Zahl dar und ist für alle Atome im Periodensystem tabelliert. Werden alle N_c Atome innerhalb einer Einheitszelle addiert und berücksichtigt man dabei die unterschiedlichen Atom-Form-Faktoren für unterschiedliche Elemente $f_j(q)$ so erhält man:

$$\begin{aligned}
 A_3 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) \exp[iq \cdot (R_n + r_j)] \\
 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) \exp(iq \cdot R_n). & 3.14
 \end{aligned}$$

mit

$$F(q) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) \exp(iq \cdot r_j) \quad 3.15$$

Der Strukturfaktor $F(q)$ ist die Summe über alle Atome in einer Einheitszelle und im Gegensatz zum Atom-Form-Faktor hängt $F(q)$ sowohl von der Ausrichtung als auch von der Amplitude des Impulstransfers q ab^[177].

Alle Einheitszellen in einem makroskopischen Kristall können periodisch in allen drei Raumrichtungen addiert werden. Nur so weisen alle Streuungen eine bestimmte Richtung auf und werden als Beugung bezeichnet. Mit *out of plane* XRD-Messungen können generell nur die Reflexe detektiert werden, die den Netzebenen parallel zur Substratoberfläche zugeordnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden metall-organische Gerüststrukturen mittels mikro-XRD am Röntgenstrahlrohr für Umweltforschung (SUL-X: SUL = Synchrotron Umweltlabor, X = X-ray Beamline) der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA des KIT hinsichtlich ihrer Ordnung charakterisiert. Es wurden *Out of plane* Röntgen-Diffraktionsmessungen an lateral mikro-strukturierten SURMOF-Substraten durchgeführt, wobei diese Messungen erstmalig in dieser Größenordnung erfolgten. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7 dargestellt und diskutiert.

3.5. Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)

Eine weitere in dieser Arbeit eingesetzte Methode zur Oberflächencharakterisierung und -analytik stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie dar. Dabei untersucht man die elektronische Struktur organischer Adsorbate auf metallischen Oberflächen und gewinnt Informationen über molekulare Orientierungen und Bindungen dieser Stoffe auf der Oberfläche.

Die NEXAFS-Spektroskopie (engl. Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) nutzt dabei Synchrotronstrahlung, die durchstimmbare, monochromatisch, linear polarisiert und eine hohe Intensität besitzt, um Elektronen kernnaher Zustände des Adsorbats anzuregen. Dabei ist die Anregung elementspezifisch (Ausgangszustand) und bindungsspezifisch (Endzustand) und die Elektronen werden resonant in unbesetzte Molekül- (π^* , σ^*) und Rydbergorbitale (R) sowie in das Kontinuum angeregt.

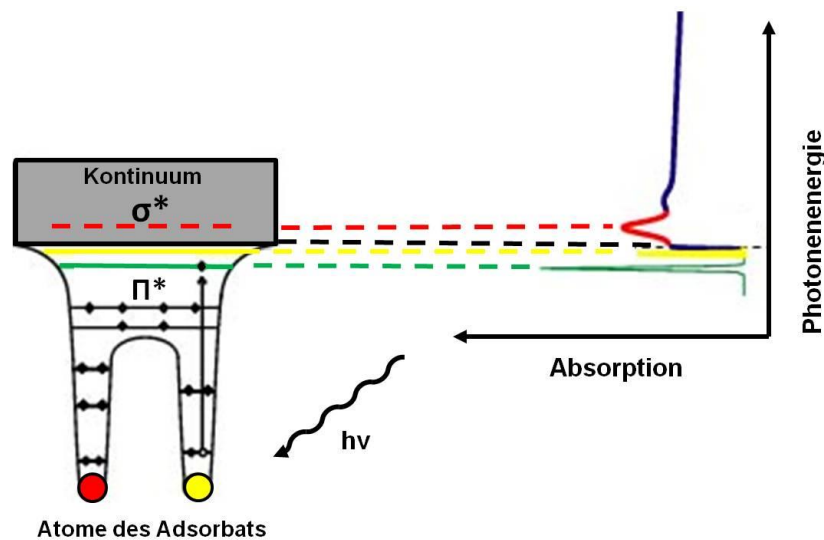


Abbildung 43 Energieschema der NEXAFS-Spektroskopie (nach^[19]).

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie beruht auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem durch Photonen mit Energien im Röntgenbereich Rumpfelektronen eines Atoms angeregt werden und sogenannte Röntgenkanten (K, L, M, ...) entstehen. Dabei beschreibt der photoelektronische Röntgenabsorptionskoeffizient die Wahrscheinlichkeit für die vorher genannte Anregung von Elektronen in das Vakuumniveau.

Die Untersuchung des Absorptionskoeffizienten erlaubt Aussagen über die elektronische Struktur des Adsorbat-Substrat-Systems, sowie eine Charakterisierung der Bindungsstrukturen, bzw. der geometrischen Ordnung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche.

Im Fokus dieser Arbeit wurden diese Messungen zur Bestimmung der Orientierung von Phenylanthracenthiole auf der Oberfläche durchgeführt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Herstellung und Vorbereitung der Goldsubstrate

Die mit Titan (5 nm, 99,8 Chempur) und Gold (120 nm, 99,995 Chempur) bedampften Siliziumwafer (Waker), bzw. die mit Gold bedampften Glimmersubstrate wurden vor der Inkubation in der entsprechenden SAM-Lösung für 20 Minuten mit UV-Licht bestrahlt, mit reinem Ethanol ab gespült und mit Stickstoff getrocknet.

4.2. Herstellung der SAMs

4.2.1. Herstellung von MHDA-SAMs

Das vorher gereinigte Goldsubstrat wurde in eine 0,2 mM ethanolischen Merkaptohexadecansäure-Lösung (MHDA) für 48 Stunden inkubiert, mit reinem Ethanol ab gespült und mit Stickstoff getrocknet. Die MHDA-Lösung wurde mit 10% (vol) konzentrierter Essigsäure versetzt und in Dunkelheit bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.2.2. Herstellung von MPA-SAMs

Das vorher gereinigte Goldsubstrat wurde in einer ethanolischen Merkaptopropionsäure-Lösung ($c = 1\text{mM}$) für 48 Stunden inkubiert, mit Ethanol ab gespült und mit Stickstoff getrocknet. Die MPA-Lösung wurde mit 10% (vol) konzentrierter Essigsäure versetzt und bei Raumtemperatur in Dunkelheit aufbewahrt.

4.2.3. Herstellung von Dekanthiol-SAMs

Das vorher gereinigte Goldsubstrat wurde in einer ethanolischen Dekanthiol-Lösung ($c = 1\text{mM}$) für 12 Stunden inkubiert, mit Ethanol ab gespült und mit Stickstoff getrocknet. Die Dekanthiol-Lösung wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.2.4. Herstellung von Phenylanthracenthiole-SAMs

Die Herstellung des Phenylanthracenthiole-SAMs erfolgte durch Inkubation eines gereinigten Goldsubstrates (Gold auf Mica) in einer ethanolischen Thiollösung ($c = 1\text{mM}$) über Nacht, bei einer Temperatur von 60°C im Trockenschrank. Anschließend wurde das Substrat mit reinem Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet

4.3. Nanoshaving

4.3.1. Allgemeine Vorbereitung der Proben für das Nanoshaving

Das Shaving kann an Luft oder in Flüssigkeit erfolgen. Man sollte sich jedoch überlegen, wie viel Material aus der bestehenden Oberfläche entfernt werden soll und ob es aufgrund des Auswurfs der Moleküle nicht günstiger wäre, direkt in einem geeigneten Lösungsmittel zu arbeiten, um gut definierte Strukturen zu erhalten.

Um im Tapping-Modus einen bestimmten Bereich mittels Shaving zu manipulieren war es notwendig, die Oberfläche zunächst hinsichtlich einer geeigneten Stelle zu untersuchen. Nachdem die gewünschte Stelle auf der Oberfläche identifiziert wurde, wurde per Zoomfunktion ein Bereich auf der Oberfläche definiert und entweder die Struktur eingelesen oder der Scanbereich eingeschränkt (um flächig Thiole aus dem SAM zu entfernen). Um nach dem Shaving dieselbe Stelle in einer höheren Auflösung aufzunehmen war es wichtig, dass man die Positionskordinaten nicht mehr veränderte. Ein erfolgreiches Shaving in Flüssigkeit setzte eine Frequenzerhöhung des Cantilevers voraus. Mit erhöhter Frequenz wurde der ausgewählte Bereich auf der Probe abgetastet. Außerdem wurden die Parameter der Rückkopplungsschleife (Integral- und Proportional-Gain) verstellt, so dass keine optimale Regelung mehr vorlag. Diese erhöhte Sensitivität war bei der Methode des Shavings nicht notwendig, da lediglich Thiole aus dem SAM entfernt werden sollen.

Da die Kraft der Spitze des Cantilevers auf die Probe im Tapping-Modus nicht ausreichen könnte, um gezielt Moleküle aus der Oberfläche zu entfernen, empfahl es sich für das Shaving in den Kontakt-Modus zu wechseln, um die Kraft der Spitze auf die Oberfläche zu erhöhen. Dieser Vorgang war abhängig von der vorhandenen Oberfläche und dem eingesetzten Cantilever, und sollte im Vorfeld an einer anderen Stelle der Oberfläche ausprobiert werden.

4.3.2. Nanoshaving von MHDA

Das Shaving der Strukturen erfolgte mit dem MFP-3D Bio (Asylum Research) in reinem Ethanol, nach Fixierung der Probe in einer Petrischale mit Klarlack. Dazu wurde ein NSC-35 Cantilever im Kontakt-Modus mit einer Federkonstante von 14 N/m verwendet. Das Abbilden der Strukturen erfolgte im Tapping-Modus mit einer Kraft von 100,3 nN. Die zu schreibende Struktur wurde als jpg.-Datei in das Lithographieprogramm eingelesen und mit einer Kraft der Spitze auf die Oberfläche von 129,9 nN bei erhöhter Geschwindigkeit (2 Hz) durchgeführt. Die Gravur der Probe, als Marker für das Shaving, erfolgte mit einer Kraft von ca. 500 nN im Kontakt-Modus.

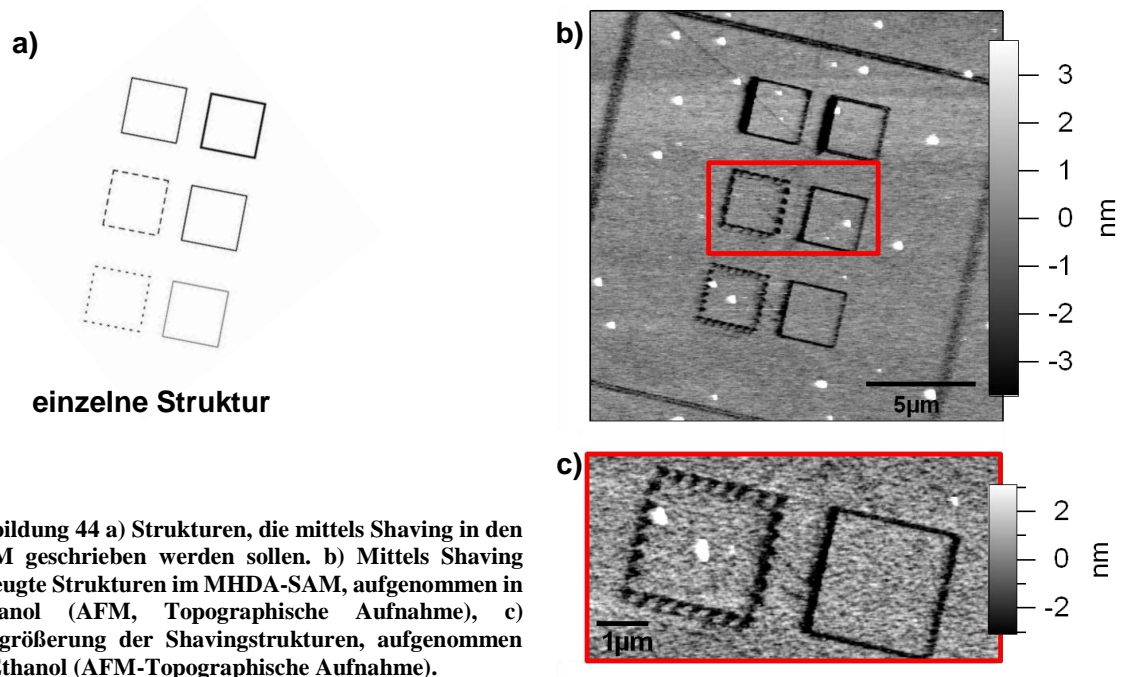


Abbildung 44 a) Strukturen, die mittels Shaving in den SAM geschrieben werden sollen. b) Mittels Shaving erzeugte Strukturen im MhDA-SAM, aufgenommen in Ethanol (AFM, Topographische Aufnahme), c) Vergrößerung der Shavingstrukturen, aufgenommen in Ethanol (AFM-Topographische Aufnahme).

Abbildung 44 a verdeutlicht schematisch die zu schreibende Struktur, während Abbildung 44 b die einzelne Struktur zeigt, die im Anschluss auf dem SAM in Größe, Position und Rotation noch variiert werden kann. Dabei wurden unterschiedliche Strichmuster der Quadrate gewählt, um die Grenzen der Methode herauszufinden. Im SAM selbst wurde die Größe variiert, um verschieden große SAM-Inseln und Strukturen zu erzeugen (siehe Abbildung 44 c).

Im Anschluss an das Shaving wurde die Probe mit reinem Ethanol gespült, mit Stickstoff getrocknet und im Lichtmikroskop bei zehnfacher Vergrößerung fotografiert.

4.3.2.1. *Naßchemischer Ätzprozess*

Das Ätzen erfolgte nach genau definierter Vorschrift^[178] mit einer wässrigen Lösung, bestehend aus Kaliumhydroxid, Natriumthiosulfat, Kaliumhexacyanoferrat (III) und Kaliumhexacyanoferrat (II), im Verhältnis 1 : 0,1 : 0,01 : 0,001 für 15 Minuten. Im Anschluss daran wurde die Probe mit Wasser gespült, und erneut im Lichtmikroskop und im AFM, nach Aufreinigung in reinem Ethanol im Ultraschallbad (3 Minuten), hinsichtlich des Erfolges des Ätzens charakterisiert.

4.3.3. Nanoshaving von SURMOFs

In dieser Arbeit wurde HKUST-1 in jeweils definierten Volumina auf der strukturierten Oberfläche (siehe Kapitel 2.4.1) aufgebaut. Mittels Shaving wurden mit dem Rasterkraftmikroskop definierte Bereiche aus der SURMOF-Fläche entfernt und die SURMOFs im Anschluss mit dem AFM charakterisiert.

4.3.3.1. Shaving der mittels μ CP lateral strukturierten MOFs

Shaving				Abbilden der Strukturen			
Cantilevermodell	NC-20			Cantilevermodell	NC-20		
AFM	MFP-3D	Bio	(Asylum Research)	AFM	MFP-3D	Bio	(Asylum Research)
Kraft	6,34 μ N			Kraft	2,40 μ N		
Modus	Kontakt an Luft			Modus	Tapping an Luft		
Liniendichte	256 Linien			Liniendichte	512 Linien		

4.3.3.2. Shaving der homogenen SURMOFs

Shaving				Abbilden der Strukturen			
Cantilevermodell	NC-20			Cantilevermodell	NC-20		
AFM	Multimode	(digital-	Instruments)	AFM	Multimode	(digital-	Instruments)
Kraft	7,99 μ N			Kraft	2,40 μ N		
Scangeschwindigkeit	0,5 Hz			Scangeschwindigkeit	0,5 Hz		
Modus	Kontakt an Luft			Modus	Tapping an Luft		
Liniendichte	256 Linien			Liniendichte	512 Linien		

4.3.4. Nanoshaving biologischer Systeme

Um die Aktivität der einzelnen Mutanten, relativ zur Orientierung auf dem Substrat, untersuchen zu können, wurde eine gereinigte Goldoberfläche mit dem bisher bekannten Biotin-Streptavidin-System und Oligoethylglykol-Thiol (OEG(6)-Thiol) als Referenzsystem mittels μ CP ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) lateral strukturiert^[16,18,93]. Abbildung 45 zeigt schematisch den Aufbau des gesamten Systems. Dazu wurde mittels μ CP OEG(6)-Thiol auf die Oberfläche gestempelt und die freien Goldflächen mit 10%igem Biotinthiol/Merkapto-1-undekanol aufgefüllt. Das Merkapto-1-undekanol wurde als Platzhalter für die Bindungstaschen des Streptavidins (Höhe auf der Oberfläche ca. 2 nm) in den Biotinthiol-SAM eingebracht, um eine spezifische Bindung des Streptavidins und somit des hGBP1 (Formen der Mutanten) zu gewährleisten.

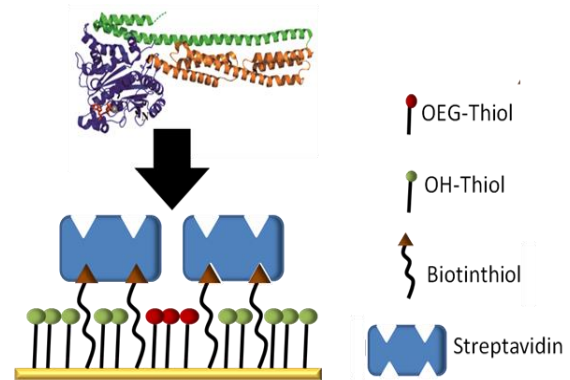


Abbildung 45 Biotin-Streptavidin-System zur Immobilisierung von hGBP1 Mutanten auf der Oberfläche (rot: OEG(6)-Thiol, gestempelt; grün: Merkapto-1-undekanol als Spacer für die Bindung des Streptavidins an das Biotinthiol)

4.3.4.1. Shaving der homogenen Proteinlagen

Shaving		Abbilden der Strukturen	
Cantilevermodell	NSC-36	Cantilevermodell	NSC-36
AFM	Multimode (DI)	AFM	Multimode (DI)
Kraft	303,86 nN	Kraft	75,96 nN
Scangeschwindigkeit	1 Hz	Scangeschwindigkeit	0,8 Hz
Modus	Kontakt in Tris-Puffer	Modus	Tapping in Tris-Puffer
Liniendichte	256 Linien	Liniendichte	512 Linien

4.3.4.2. Shaving der lateral strukturierten Proteinlagen

Shaving		Abbilden der Strukturen	
Cantilevermodell	NSC-36	Cantilevermodell	NSC-36
AFM	MFP-3D Bio (Asylum Research)	AFM	MFP-3D Bio (Asylum Research)
Kraft	295,98 nN	Kraft	78,93 nN
Scangeschwindigkeit	2 Hz	Scangeschwindigkeit	0,8 Hz
Modus	Kontakt in Tris-Puffer	Modus	Tapping in Tris-Puffer
Liniendichte	512 Linien	Liniendichte	512 Linien

4.4. Nanografting

Der Prozess des Graftings wurde mit dem AFM (MFP-3D, Asylum Research, Santa Barbara, USA) in einer, mit ethanolischer Thiollösung gefüllten, Flüssigzelle durchgeführt. Sowohl das Substrat als auch der Cantilever waren dabei vollständig in die Thiollösung eingetaucht. Zum Abbilden der Oberfläche wurde das Gerät im Tapping-Modus betrieben. Für den Prozess des Nanograftings wurde in den Kontakt-Modus gewechselt, wobei man durch eine erhöhte Kraft der Spitze auf die Oberfläche während des Scans gezielt Thiole aus dem bestehenden SAM entfernte und automatisch durch Thiole aus der Lösung ersetzte.

Die Resonanzfrequenz des Cantilevers war an Luft und in Flüssigkeit verschieden. Die Federkonstante blieb hingegen gleich. In Flüssigkeit ist die Resonanzfrequenz des Cantilevers zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Da der Prozess des Graftings in einer ethanolischen Lösung des zweiten Thiols durchgeführt wurde, musste nach der Justierung des Lasers auf den Rücken des Cantilevers an Luft eine weitere Optimierung der Parameter in Flüssigkeit durchgeführt werden. In der Regel musste dabei der Laser lediglich entlang der y-Achse nachkorrigiert werden. Für diesen Fall musste eine weitere Bestimmung der Anregungsfrequenz des Cantilevers in diesem Medium erfolgen, um diese zu optimieren.

Für die Graftingmessungen wurde das jeweilige Substrat mit Klarlack in einer sauberen Petrischale mittig fixiert. Bevor die Petrischale mit der zum Grafting benutzten Thiollösung geflutet wurde, musste der Klarlack ca. 20 Minuten antrocknen. Im Anschluss daran, wurde der AFM-Kopf auf dem Scanner justiert, sodass die Petrischale mit der Sicherheitsmanschette des Cantileverhalters abgedichtet wurde. Um eine thermische Drift der Probe während des Graftings zu umgehen, sollte das gesamte System für 20 Minuten bei geschlossener AFM-Box ruhen.

4.4.1. Allgemeine Vorbereitung der Probenoberfläche zur Wiedererkennung der Graftingstrukturen

Mit einem mehr-armigen Cantilever wurde das Substrat manuell im Kontakt-Modus bei erhöhter Kraft graviert, sodass die Position des Graftingbereichs für weitere Messungen mit dem Lichtmikroskop optisch ungefähr eingeschätzt werden konnte. Dazu wurde eine Linie des Scanbereichs im Kontakt-Modus fixiert, und diese einmal bei 0° und bei 90° Scanwinkel mit erhöhter Kraft der Spitze auf die Oberfläche abgefahren. Da die Krafteinwirkung hier manuell am Gerät erfolgte, wurde die Oberfläche so

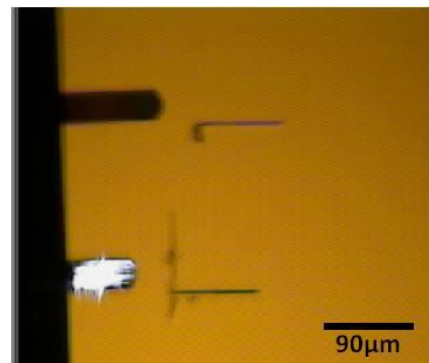


Abbildung 46 Gravur der Probe zur Orientierung auf dem Substrat.

beschädigt, dass im Lichtmikroskop ein dunkles Kreuz erkennbar wurde. Dieses Kreuz diente zur Orientierung auf der Probenoberfläche, um die Graftingstrukturen im kleinsten Maßstab wieder zu finden.

4.4.2. Nanografting von MPA in einer Matrix aus Dekanthiol

Als besonders geeignet für dieses System erwiesen sich Cantilever mit Federkonstanten von ca. 2 N/m.

Nanografting				Abbilden der Strukturen			
Cantilevermodell	NSC-35			Cantilevermodell	NSC-35		
AFM	MFP-3D	Bio	(Asylum Research)	AFM	MFP-3D	Bio	(Asylum Research)
Kraft	345,62 nN			Kraft	102,40 nN		
Scanwinkel	45°			Scanwinkel	90°		
Modus	Kontakt in ethanolischer MPA-Lösung			Modus	Tapping in ethanolischer MPA-Lösung		
Liniendichte	128 Linien			Liniendichte	512 Linien		
Geschwindigkeit	2 Hz			Geschwindigkeit	0,8 Hz		

4.4.3. Nanografting von MHDA in einer Matrix aus C₁₈-Thiol

Der Oktadekanthiol-SAM ($c = 1 \text{ mM}$) wurde über Nacht auf vorher gereinigten, mit Gold beschichteten Siliziumwafer, durch Inkubation des Substrates hergestellt. Anschließend wurde das Substrat mit Ethanol gespült, mit Stickstoff getrocknet und in der Petrischale, die als Flüssigzelle des AFMs fungiert, mittig fixiert. Auf das Substrat wurden $3 \mu\text{l}$ MHDA-Lösung ($c = 0,2 \text{ mM}$) gegeben, die mit 10 % (vol) Essigsäure versetzt wurde. Das Grafting wurde mit einem NSC-36 Cantilever durchgeführt.

Im Anschluss an das Grafting wurde das Substrat mit Ethanol gewaschen, mit Stickstoff getrocknet und in die Probenhalterung der automatischen Sprühmaschine zum Aufbau von 25 Zyklen HKUST-1 auf der Oberfläche eingebaut.

Nanografting		Abbilden der Strukturen	
Cantilevermodell	NSC-36	Cantilevermodell	NSC-36
Kraft	413,8 nN	Kraft	86,57 nN
Scangeschwindigkeit	0,5 Hz	Scangeschwindigkeit	0,8Hz
Modus	Kontakt / ethanolischer MPA-Lösung	Modus	Tapping / ethanolischer MPA-Lösung
Liniendichte	512 Linien	Liniendichte	512 Linien

4.4.4. Nanografting biologischer Systeme

Nanografting		Abbilden der Strukturen	
Cantilevermodell	NSC-36	Cantilevermodell	NSC-36
Kraft	287,78 nN	Kraft	82,24 nN
Scanwinkel	0°	Scanwinkel	0°
Modus	Kontakt in Tris Puffer	Modus	Tapping in Tris-Puffer

Ausgangsmatrix für dieses Projekt war eine homogen mit Oligoethylenglykol-SAM (OEG(6)-SAM) bedeckte Goldoberfläche, in die gezielt ein MixSAM aus 10% Biotinthiol (BT) und Merkapto-1-undekanol (OH-Thiol) für die Immobilisierung von Streptavidin grafted wurde. Im Anschluss an das Grafting wurden die neu gebildeten SAMs im Tapping-Modus untersucht, um den Erfolg der Methode zu bewerten. Durch Inkubation mit einer proteinhaltigen Lösung konnte direkt in der Flüssigzelle des AFMs die Immobilisierung des zugegebenen Proteins in einer Zunahme der Höhe im Topographiebild beobachtet werden.

4.4.5. Grafting definierter Phenylanthracenthiole-Inseln und daran durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen mit dem Rasterkraftmikroskop

Ein SAM aus Phenylanthracenthiole wurde auf einem mit 300 nm Gold beschichteten Glimmersubstrat vorgelegt, um Fehlstellen im SAM zu vermeiden. Dekanthiol wurde als einzufügendes Thiol verwendet, um ein Inselwachstum nachzuahmen. Aus einer bestehenden leitfähigen Matrix, wurden also gezielt definierte Bereiche mit Dekanthiol ausgeschnitten (umrandet), sodass eine kleine leitfähige Insel des Phenylanthracenthiole stehen blieb. Der Phenylanthracenthiole-SAM wurde mit einer ethanolischen Lösung des Dekanthiole in der Flüssigzelle des AFMs beschichtet und das Grafting, durch erhöhten Druck der Spitze auf die Oberfläche, zum Austausch der Thiole von Oberfläche und Lösung durchgeführt.

Dazu wurde eine bereits vorher definierte Struktur in das Lithographie-Programm eingeladen und auf die Oberfläche projiziert. Die Strukturen konnten in ihren Dimensionen angepasst und in bestimmten Winkeln variiert werden.

Die Struktur wurde so gewählt, dass unterschiedlich große Quadrate geschrieben wurden, sodass sich diese Struktur auf dem von Natur aus stark strukturiertem Mica-Substrat einfacher wieder finden ließ. Die Graftingstrukturen waren im Leitfähigkeitsmodus des AFM besonders gut zu erkennen.

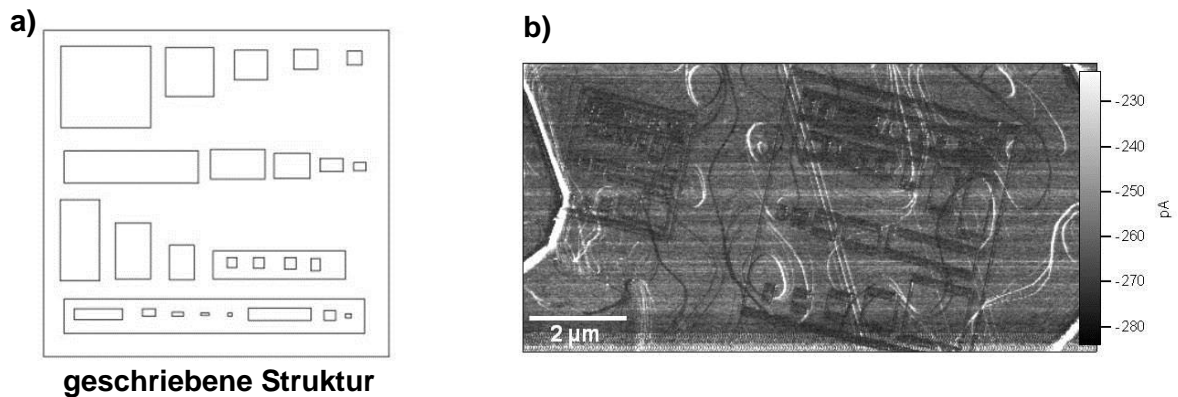


Abbildung 47 a) Geschriebene Struktur, die in das Graftingprogramm eingelesen und in der Dimension variiert wurde. b) Erfolgreiches Grafting von Dekanthiol in einem Matrix-SAM aus Phenylanthracenthiole in zwei unterschiedlichen Dimensionen (AFM-Leitfähigkeitsmessung).

4.5. μ CP

Ein sauberes Goldsubstrat (Siliziumwafer mit 1300 Å Gold beschichtet) wurde mittels μ CP (siehe Kapitel 2.4.1) lateral ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) mit einem Merkptohexadekansäure-SAM (MHDA-SAM; $c = 1\ \text{mM}$) vorstrukturiert, wobei MHDA als Thiol mit seiner funktionellen Gruppe (-COOH Terminierung) geeignet ist, um den metallischen Linker zu binden und den MOF aufwachsen zu lassen. Im Anschluss daran wurde das Substrat mit Ethanol gespült, mit Stickstoff getrocknet und die freien Goldstellen mit Oktadecanthiol-Lösung ($c = 1\ \text{mM}$, für das MOF-Wachstum inaktiv) für 15 Minuten passiviert. Dann wurde die Probe erneut mit reinem Ethanol gespült und unter Stickstoff getrocknet. Auf dieser lateral strukturierten Oberfläche wurde HKUST-1, mit den jeweils in Kapitel 2.2.2 vorgestellten MOF-Synthesemethoden, aufgebaut.

Bei dem verwendeten PDMS-Stempeln handelte es sich um quadratische Strukturen mit Kantenlängen von $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, die jeweils $50\ \mu\text{m}$ voneinander entfernt auf einer Fläche von $0,5\text{cm}^2$ vorlagen.

4.6. Herstellung der SURMOFs

4.6.1. Parameter zum MOF-Aufbau mit der Handsprühmethode

Es wurden jeweils 25 Zyklen HKUST-1 auf den jeweiligen Substraten aufgebaut.

Chemikalien

c (CuAc) ₂	1 mM
Benztricarbonsäure (BTC)	0,1mM

Sprüh-Parameter (MOF)

Organischer Ligand	15 Sek., 20 Sek. Wartezeit
Metall	10 Sek., 20 Sek. Wartezeit
Ethanol	3 Sek., 1 Sek. Wartezeit

Zum Abschluss: 2 Sek. mit Ethanol spülen

4.6.2. Parameter zum MOF-Aufbau mit der automatischen Sprühmethode

Es wurden jeweils 50 Zyklen HKUST-1 auf den jeweiligen Substraten aufgebaut.

Chemikalien

c (CuAc) ₂	1 mM
Benztricarbonsäure (BTC)	0,1mM

Geräteparameter

Behälterdruck	0,4 bar
Steuerluft	4 bar
Zerstäuberluft	1,5bar

Sprüh-Parameter (MOF)

Organischer Ligand	15 Sek., 20 Sek. Wartezeit
Metall	10 Sek., 20 Sek. Wartezeit
Ethanol	3 Sek., 1 Sek. Wartezeit

Zum Abschluss: 2 Sek. mit Ethanol spülen

4.6.3. Parameter zum Aufbau der SURMOFs in der Pumpenanordnung

MOF Aufbau von [Cu(ndc)(dabco)_{0.5}] und [Zn(ndc)(dabco)_{0.5}]

Chemikalien

c (CuAc) ₂	2 mM
Naphthalindicarboxylat (ndc)	0,2 mM
1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan (dabco)	0,2 mM

c (ZnAc) ₂	2 mM
Naphthalindicarboxylat (ndc)	0,2mM
1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan (dabco)	0,2mM

Aufbau der MOFs in der Pumpenanordnung

Organischer Ligand	30 Minuten
Metall	15 Minuten

Stoppermolekül (DMAP)	Lösung aus Essigsäureanhydrid und Dimethylaminopyridin in DMF
-----------------------	---

4.7. Allgemeine Kalibrierung des Cantilevers vor dem Nanoshaving bzw. dem Nanografting

Um die Kraft der Spitze des Cantilevers auf die Oberfläche genau bestimmen zu können, musste der Cantilever im Vorfeld der Messung kalibriert werden. Die Angaben des Herstellers auf der Verpackung konnten als Orientierung der Frequenz genutzt werden, allerdings ist eine Kalibrierung des Systems aufgrund wechselnder Bedingungen wie Temperatur, Dicke des Federhebels oder der Messung in Flüssigkeit und der daraus resultierenden Phasenverschiebung sowie der Amplitudenänderung notwendig.

Dafür wurden Kraft-Abstandskurven auf einer gereinigten Siliziumoberfläche durchgeführt. Aus der Steigung der Kurve, d. h. der Auslenkung des Hebelarms während die Spitze die Oberfläche berührt und der Piezokristall noch weiter die Oberfläche anfährt, konnte man die Federkonstante genau bestimmen. Für Messungen in Flüssigkeit sollte die Kalibrierung im Medium durchgeführt werden.

Allgemein sollte die Position des Lasers auf der 4-Quadranten Photodiode nach der Kalibrierung nicht mehr verändert werden.

4.8. Leitfähigkeitsmessungen

Grafting und Leitfähigkeitsmessungen konnten nicht wie die topographische Charakterisierung direkt durchgeführt werden, da die Leitfähigkeitsmessungen ein bestimmtes Setup erforderten. Die Probe musste demnach nach dem Grafting mit Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet werden, um anschließend in den speziellen Halter für Leitfähigkeitsmessungen eingebaut zu werden. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden auf einer speziellen Probenhalterung im Rasterkraftmikroskop durchgeführt, die auf den Scanner justiert wurde. Dazu wurde das Substrat mit einer Krokodilklemme kontaktiert und der Stromkreis über einen Draht des Cantileverhalters mit der Probenhalterung geschlossen. Der Eigenwiderstand des Gerätes musste bestimmt werden und die Messungen wurden mit einer Spannung von 100 mV charakterisiert.

Mit Hilfe des optischen Mikroskops konnte eine grobe Justierung des Cantilevers an die Graftingfläche erfolgen. Das genaue Wiederfinden der Strukturen erfolgte über mehrere Scans im Tapping Modus, bis die entsprechende Stelle gefunden und genau definiert wurde. Für die Leitfähigkeitsmessung musste in den Kontakt Modus des AFMs gewechselt und die Spitze vorsichtig angenähert werden.

Um die Leitfähigkeitsmessungen durchführen zu können sind speziell beschichtete Cantilever erforderlich. Zur Detektion der Leitfähigkeit dieser Strukturen wurden Cantilever der Firma μ math (Asylum; EFM) eingesetzt, dessen Spitze eine metallische 25 nm dicke Beschichtung aus Pt/Ir5 besitzt. Die Spitze des Cantilevers war aufgrund der Beschichtung sehr empfindlich und konnte sich schnell während des normalen Scannens im Kontakt-Modus, oder auch im Tapping Modus abnutzen. Der Cantilever war so beschichtet, dass der elektrische Kontakt über die Beschichtung an den Seiten des Cantilevers verstärkt wurde, während die dem Detektor zugerichtete Seite so beschichtet war, dass sie den reflektierten Laserstrahl um den Faktor 2 verstärkte, um die Messung sensitiver zu gestalten.

Das Annähern der Spitze unterschied sich in diesem Meßmodus von dem Annäherungsprozess einfacher Tapping-Messungen. Während zur einfachen AFM-Messung ein Setpoint von 800 mV am Gerät eingestellt und die Spitze der Oberfläche manuell vorsichtig angenähert wurde, wurde bei diesen Messungen im Kontakt Modus mit einem negativen Setpoint gearbeitet. Dieser wurde langsam über eine Feinsteuerung der Software nachgeregelt. Somit konnte der empfindliche Platin/Iridium-Cantilever äußerst vorsichtig in Kontakt mit der Oberfläche gebracht werden, damit die Beschichtung der Spitze intakt blieb.

Nanografting		Leitfähigkeitsmessungen	
Cantilevermodell	NSC-35	Cantilevermodell	EFM
AFM	MFP-3D Bio	AFM	MFP-3D Bio
Kraft	238,51 nN	Kraft	<i>(Spitze zu empfindlich)</i>
Scangeschwindigkeit	50 nm/sek.	Angelegte Spannung	100 mV
Modus	Kontakt an Luft	Modus	Kontakt an Luft

4.9. NEXAFs-Messungen

Das Goldsubstrat wurde für 20 Minuten in der UV-Kammer mit ultraviolettem Licht bestrahlt, mit Ethanol gewaschen und im Anschluss mit Stickstoff getrocknet, bevor es direkt in eine 1mM ethanolische Lösung des Phenylanthracens bei 60°C für 48h im Trockenschrank inkubiert wurde. Nach dieser Zeit der SAM-Formation wurde das Substrat erneut mit reinem Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die in dieser Arbeit dargestellten NEXAFS-Spektren wurden am Strahlrohr HE-SGM des Elektronenspeicherrings BESSY-II gewonnen^[179]. Der Polarisationsgrad der gewonnenen Strahlung betrug 91 %.

4.10. TOF-SIMS Messungen

Time-of-flight secondary ion mass spectrometry-Messungen wurden in einem TOF-SIMS 5 Gerät der Firma ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland in Kooperation mit Alexander Welle (KIT, IBG) durchgeführt. Dieses Gerät ist ausgestattet mit einer Bi-cluster-flüssigmetall-ionen Quelle und einem *reflectron type time-of-flight* Analysator. Für die Spektrometrie wurden kurze primär-ionen Pulse (<1 ns) von Bi_1^+ und Bi_3^+ mit einer Energie von 25 keV auf die Probenoberfläche gerichtet um eine hohe Massenauflösung mit einem durchschnittlichen Strahldurchmesser von ca. 2 mm des sekundären Ionen-Spektrums (*bunched mode*) zu gewährleisten. Hohe laterale Auflösungen von ca. 300 nm mit einer nominellen Massenauflösung (*burst alignment mode*) der aufgenommenen Bilder der Oberfläche wurden im *primär ion source mode* erhalten. Die Spektrometrie wurde in einem statischen SIMS-Modus durchgeführt, mit einer Limitierung der Primärionenstrahldosis von $<10^{11}$ Ionen/cm². Die aufgenommenen Spektren wurden auf die Molpeaks und bezeichnenden Peaks der jeweiligen Thiole normiert.

4.11. FT-IR-Messungen

Das FT-IR Imaging wurde an einem Bruker Hyperion 3000 FT-IR-Mikroskop (Bruker Optics GmbH) durchgeführt. Dieses System ist mit einem 20x ATR Objektiv ausgestattet, bei dem ein Germanium-ATR-Kristall, mit einem definierten Anpressdruck von 0,8 cN, in direkten Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht wurde. Der FPA-Detektor (Focal Plane Array, Empfindlichkeit 950 – 3800 cm⁻¹) nahm während der Messung simultan 4096 Spektren, von 64 x 64 Pixel in einem Scan, auf einer Fläche von 32 µm Durchmesser auf.

4.12. XRD-Messungen

Out of plane Röntgen-Diffraktionsmessungen wurden am Röntgenstrahlrohr für Umweltforschung (SUL-X: SUL = Synchrotron Umweltlabor, X = X-ray Beamline) der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA des KIT durchgeführt. Als Detektor wurde eine Avalanche Photodiode (APD) verwendet, da sie ein gutes Signal/Untergrund Verhältnis und eine hohe Dynamik in den Zählraten hat. Die Energie der Synchrotronstrahlung wurde mit den Si(111) Kristallen des Doppelkristallmonochromators (DCM) auf 8.9 keV (0,139 nm) eingestellt um Cu $K\alpha$ Fluoreszenz Emission zu vermeiden. Die Energie der Strahlung von 8.9 keV lag unterhalb der Cu K-Röntgenabsorptionskante. Der Synchrotron-Strahl wurde mit vier Spiegeln auf den Probenort zu ca. 0,25 mm (horizontal) x 0,15 mm (vertikal) fokussiert.

Die Messungen der 2. und 4. Ordnung des (00l)-Reflexes von HKUST-1 wurden an einer Probenstelle mehrmals wiederholt und aufaddiert. Nach der Aufarbeitung der Daten am PC (single-line fitting, Voigt-Funktion und einer Background-Korrektur) konnte die dargestellten Diffraktogramme in Kapitel 7 erhalten werden.

5. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse des Nanoshavings und Naonograftings am Beispiel von SAMs

5.1. Nanoshaving

5.1.1. Nanoshaving von SAMs am Beispiel von Merkptohexadekansäure auf Goldsubstraten

Wie in Kapitel 2.4.3.1 genauer beschrieben, werden bei der Methode des Shavings, mit der Cantilever-Spitze des Rasterkraftmikroskops, Thiolmoleküle aus der SAM-Matrix entfernt. Somit können definierte Strukturen im SAM gezielt modelliert und generiert werden, die als Substrate für weiterführende Anwendungen genutzt werden können.

Da das Shaving ein grundlegender Bestandteil des Graftings darstellt, ist es hilfreich festzustellen, ob dieser Vorgang erfolgreich durchgeführt werden kann. So wäre es möglich im ersten Schritt des Graftings die Kraft so zu wählen, dass Thiole im vorhandenen SAM lediglich unter der einwirkenden Kraft der Spitze des Cantilevers zerdrückt werden oder der Cantilever durch den SAM fährt, ohne gezielt Thiole aus der Matrix zu entfernen. Die folgenden Ergebnisse sollen das Shaving von Merkptohexadekansäure (MHDA) als Teilschritt des Nanograftings belegen.

In dieser Arbeit wurde ein homogener Thiol-SAM aus Merkptohexadekansäure ($\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$) auf Gold aufgebracht, und gezielt einzelne Moleküle aus dieser Matrix entfernt.

Merkptohexadekansäure bildet auf Gold eine selbst-assemblierende Monolage aus, die ausreichend mit oberflächensensitiven Methoden charakterisiert worden ist^[29]. Sie eignet sich somit hervorragend zur Strukturierung von Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie. Die funktionelle Endgruppe (Carboxylgruppe) ermöglicht weitere Anwendungen im Bereich der Elektrochemie^[29], Nanobiologie^[5], „Surface engineering“^[58], sowie dem Aufbau von metall-organischen Gerüststrukturen, die auf säureterminierten Oberflächen bevorzugt und in einer definierten Orientierung synthetisiert werden können^[59,60].

MHDA bildet einen SAM mit einem Neigungswinkel von 24° zur Oberflächennormalen auf der Oberfläche aus^[29]. Damit hat der SAM eine endgültige Höhe von ca. 2,1 nm auf der Goldoberfläche.

Mittels Nanoshaving wurden Strukturen im SAM erzeugt, die die reine Goldfläche freilegen. Da SAMs als Schutzfilme für das Goldsubstrat fungieren können, im Experiment der MHDA-SAM, dieser aber im Bereich der Shavingflächen nicht mehr intakt ist, sollte es durch Ätzen der Goldschicht möglich sein, die Siliziumschicht darunter freizulegen und somit die Strukturen auch im Lichtmikroskop sichtbar zu

machen. Die Shavingstrukturen an sich können direkt nach dem Shaving in-situ im darauffolgenden AFM-Scan charakterisiert werden.

5.1.1.1. Ergebnisse des Nanoshavings vor dem Ätzprozess

Abbildung 48 zeigt die Zusammenfassung der Charakterisierung der erzeugten Shavingstrukturen im MHDA-SAM in verschiedenen Vergrößerungen. Die Struktur des Einzelmusters ist in Abbildung 48 c dargestellt und wurde lediglich in der Größe variiert, sodass diese Struktur in verschiedenen Größen ineinander geschrieben werden konnten, um sie im anschließenden Scan leichter finden zu können. Die Marker (siehe Abbildung 48 a) dienen der groben Orientierung auf dem Substrat.

Abbildung 48 a zeigt die gravierten Strukturen in einem Bereich von $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$. Die gravierten Quadrate haben eine Kantenlänge von $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$. Da somit die Probe optisch sichtbar mit den Markern versetzt wurde, ist die Position der Shavingfläche später abschätzbar. Die Markierung/Gravur der Probe erfolgte ebenfalls mit der Spitze des Cantilevers, allerdings mit extrem hoher Kraft der Spitze auf die Oberfläche ($\sim 487\ \text{nN}$). Damit konnte der SAM, sowie die darunterliegende Goldschicht, durch ein Scratching/ Kratzen entfernt bzw. beschädigt werden. So sind die Strukturen schon bei einer 10-fachen Vergrößerung im Lichtmikroskop optisch sichtbar.

Da es sich bei den Shavingstrukturen in der Mitte der vier Marker um Strukturen im μm - bzw. nm-Maßstab handelt, sind diese mit der Spitze des Cantilevers im Scan schwer zu finden. Sie lassen sich einfacher durch wiederholte Strukturen erkennen, an denen man sich im größeren Maßstab orientieren kann. Innerhalb der größeren Strukturen wurden erneut dieselben Quadrate mit kleineren Kantenlängen geschrieben (vergleiche Abbildung 48 b).

Das Shaving wurde mit einer wesentlich geringeren Kraft der Spitze auf die Oberfläche durchgeführt, wobei lediglich Thiolmoleküle aus dem vorhandenen SAM entfernt wurden, um die Passivierung der Goldschicht aufzuheben und diese möglichst nicht zu beschädigen. Diese geschriebenen Strukturen sind durch die Reflexion des Goldes in der lichtmikroskopischen Aufnahme nicht sichtbar.

Im Anschluss an das Shaving wurden die Strukturen direkt, bei reduzierter Kraft der Spitze des Cantilevers auf die Oberfläche, mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert. Die Aufnahme der Marker in der Oberfläche erfolgte großflächig mittels Lichtmikroskopie.

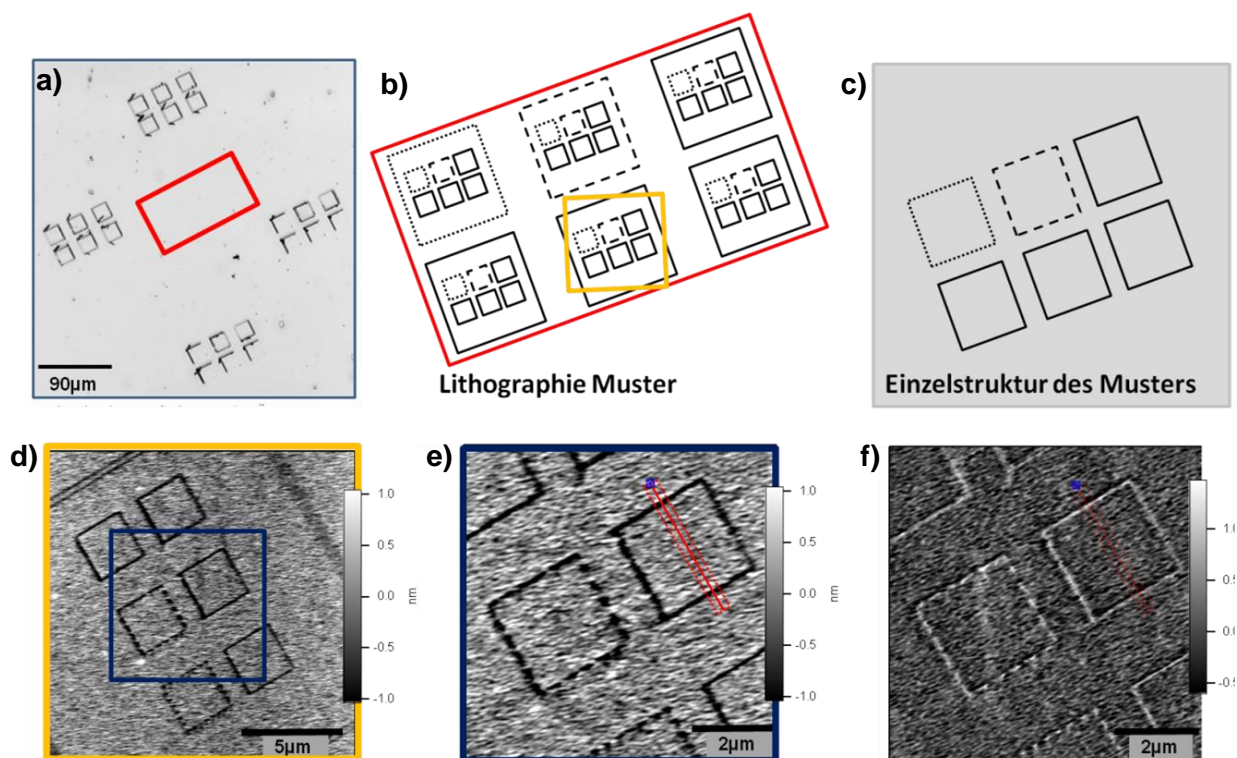


Abbildung 48 AFM Bilder des strukturierten MHDA-SAMs nach dem Shaving:

- a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Marker mit rot umrandeter Shavingfläche.
- b) Muster der geschriebenen Strukturen und des Einzelmusters (c) das in der Größe variiert wurde.
- d) AFM-Topographiebild der Shavingstrukturen mit einer Vergrößerung der Strukturen (e) (Topographiebild AFM).
- f) Phasenkontrast der geschriebenen Strukturen (AFM-Bild) mit dem Höhenprofil der Topographie der Shavingstrukturen (g).

Abbildung 48 d und e zeigen die Topographie der kleineren Strukturen in der Vergrößerung. Der Zoom in die unterschiedlichen Strukturen zeigt die Genauigkeit mit der die Oberfläche manipuliert werden kann. Ein Quadrat wurde mit einer durchgehenden Linie geschrieben, eines mit einer unterbrochenen Linie. Das Phasenbild (Abbildung 48 f) zeigt deutlich einen Materialkontrast der Strukturen und der umgebenden Matrix des MHDA-SAMs. Um die Shavingstrukturen genauer zu analysieren, wurden Höhenprofile über die geschriebenen Quadrate ausgewertet (siehe Abbildung 48 g). Die Auswertung des Linienscans zeigt deutlich die tieferen Shavinglinien, erzeugt mit der Spitze des Cantilevers im Rasterkraftmikroskop. Der MHDA-SAM steht in einem Winkel von ca. 24° relativ zur Oberflächennormalen auf der Oberfläche^[29] und in den nach dem Shaving entstandenen Strukturen, sollte das Gold darunter freigelegt sein. Mit einem Neigungswinkel von 24° und einer theoretisch berechneten Moleküllänge von 2,27 nm ergibt sich daraus eine theoretische Höhe der Shavinglinien von 2,1 nm. Der Scan der Strukturen im Topographiemodus des Rasterkraftmikroskops zeigt eine

Höhendifferenz von $2,5 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$. Diese Differenz entspricht ca. dem Wert der theoretisch berechnet wurde und dem der Literatur^[29]. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass in jedem Fall das Gold freigelegt wurde. Geschrieben wurden diese Strukturen mit der Spitze des Cantilevers, der eine Federkonstante von 14 N/m und einem Setpoint von $0,8 \text{ V}$. Mit diesen Parametern kann man nach Gleichung 2.1 die Kraft berechnen, mit der die Spitze MHDA-Moleküle aus dem vorhandenen SAM entfernt:

$$129,9 \text{ nN} = 3,27 \text{ nN/nm} * 0,8 \text{ V} * 49,64 \text{ nm/V}$$

Der Cantilever drückt demnach mit einer Kraft von $129,9 \text{ nN}$ auf die Oberfläche und entfernt somit selektiv die Thiolmoleküle aus der sie umgebenden Thiol Matrix.

Eine Vergrößerung der Shavingstrukturen lässt eine Bestimmung der genauen Linienbreite zu (siehe Abbildung 49). Dabei konnte im Topographiebild die Shavinglinie mit einer Breite von $126 \text{ nm} \pm 19 \text{ nm}$ bestimmt werden, wobei der Spitzendurchmesser beim Abbilden und ein evtl. damit zusammenhängender Spitzenartefakt (siehe Abbildung 49 c) mit berücksichtigt werden muss.

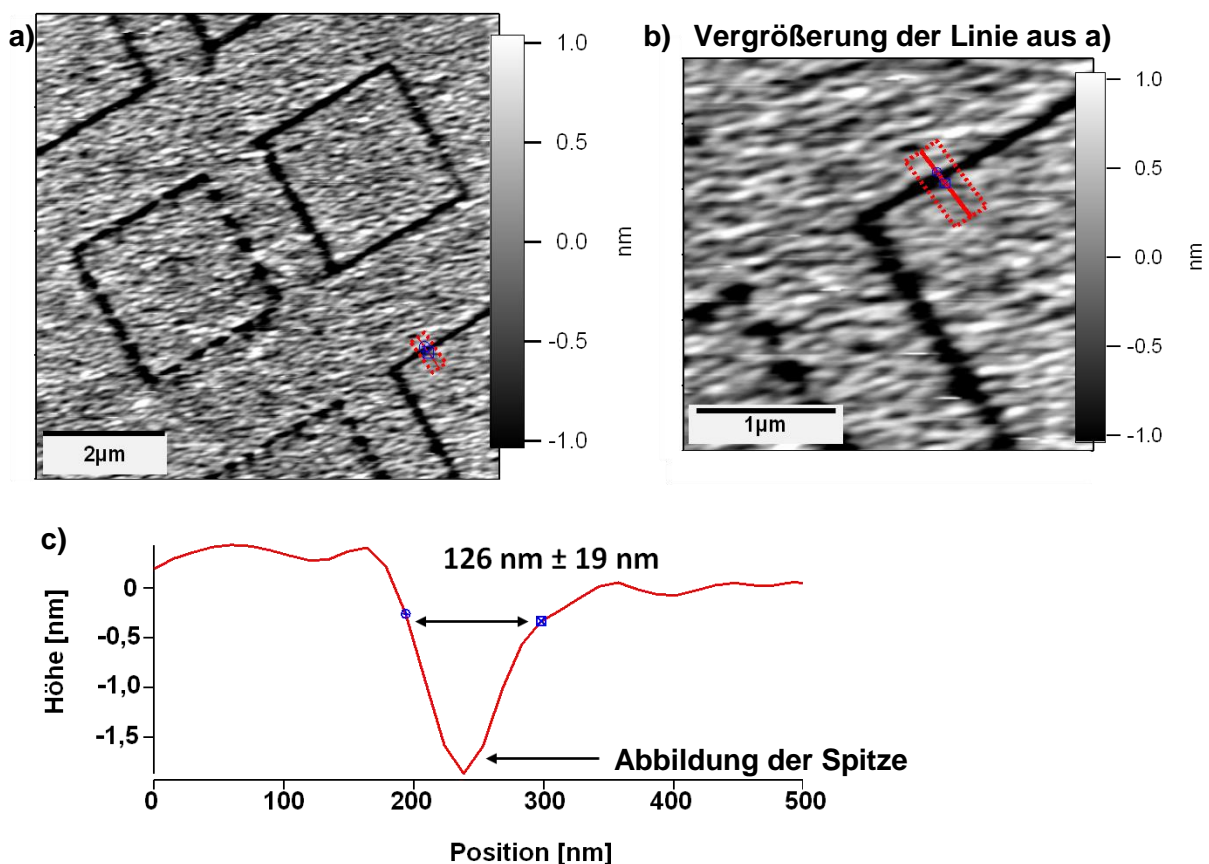


Abbildung 49 Linienbreite der Shavingstrukturen im MHDA-SAM (als Mittelwert über 15 Scanlinien). a) zeigt das Topographiebild der Oberfläche mit den Shavingstrukturen und b) die Vergrößerung der Shavinglinie über die das Höhenprofil (c) gemessen wurde. Im Höhenprofil ist die Spitzengeometrie erkennbar.

Die Spitzegeometrie ist entscheidend für die Auswertung der gemessenen Linienbreite. Je nach Führung der Spitze ist die Linie dicker oder dünner und die Höhe wird ebenfalls beeinflusst (siehe Abbildung 50 und Abbildung 54).

Abbildung 50 zeigt eine Rasterelektronen-Mikroskopie Aufnahme des verwendeten Cantilevers, vor und nach dem Shaving.

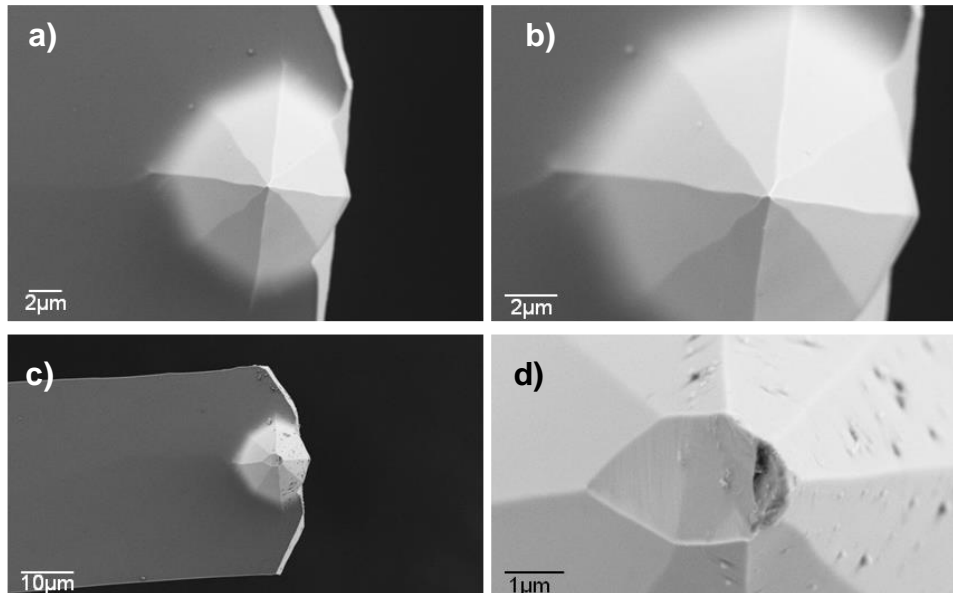


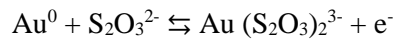
Abbildung 50 REM-Aufnahme des verwendeten Cantilevers zur Strukturierung des MHDA-SAMs mit Vergrößerung der Spitze des mittleren Cantilevers (a) vor dem Nanoshaving mit Zoom auf die Spitze (b) und (c) nach mehreren Shavingversuchen, mit einem mechanischen Abrieb der Spitze (d). Dieser Cantilever sollte entsorgt werden.

In Abbildung 50 a und b ist die Spitze des Cantilevers vor dem Shaving zu sehen. Abbildung 50 c und d zeigen die Spitze nach dem Shaving mit einem sehr starken mechanischen Abrieb, der zu auffälligen Spitzenartefakten führt, die bei der Auswertung der AFM-Bilder berücksichtigt werden müssen. Eine solche Spitze sollte direkt ausgetauscht werden. Abgebildet wurde hier nur der mittlere von drei Cantilevern am jeweiligen Chip. Die beiden Äußeren gravieren die Oberfläche durch erhöhte Auflagekraft oder werden vor dem Shaving gezielt vom Chip entfernt. Die Spitze ist konisch (40° Öffnungswinkel) und hat einen Spitzenapexdurchmesser von ca. 20 nm.

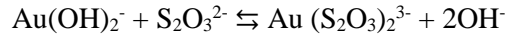
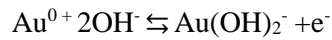
5.1.1.2. Ergebnisse des Nanoshavings nach dem Ätzprozess

Da nun mittels Shaving die schützende Thiolschicht entfernt wurde, kann man das Gold an diesen Stellen durch einfache Ätzprozesse entfernen, wobei der Ätzprozess aus zwei Reaktionsprozessen besteht^[178]:

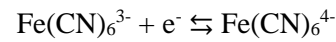
(1) Metall Oxidation:



oder



(2) Reduktion des Oxidationsmittels:

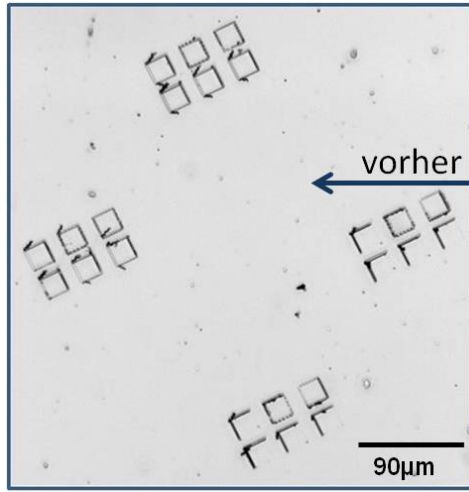


Dabei wird das Gold reduziert und geht in Lösung. Nach 15 Minuten ist bereits so viel Gold weggeätzt worden, dass die Shavingflächen im Lichtmikroskop bei 10-facher Vergrößerung durch Lichtbrechung an den nun tiefer liegenden Goldkanten sichtbar werden (vergleiche Abbildung 51 b und c). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 51 zeigen deutlich die Marker, die durch das Kratzen der Goldschicht, unter erhöhter Kraft der Spitze auf die Oberfläche, gesetzt wurden.

Bei der Methode des Shavings wird die Goldschicht im idealen Fall nicht beschädigt, daher kann man die geschriebene Struktur in der Mitte der lichtmikroskopischen Aufnahme nicht erkennen (vergleiche Abbildung 51a). Erst nach dem Ätzprozess und der Vertiefung der Shavingstrukturen werden diese auch im lichtmikroskopischen Bild deutlich (b). Die Vergrößerung der Shavingstrukturen (Abbildung 51 c) zeigt durch den besseren Kontrast und die höhere Auflösung die tieferen Shavingstrukturen im Detail. Dabei wurde in zwei Quadraten der größeren Struktur jeweils noch einmal das Muster geschrieben, was durch dunklere Bereiche in diesen Quadraten erkennbar wird. Das Shaving war somit erfolgreich und ortsselektiv.

Bei stärkerer Vergrößerung werden auch die kleineren Strukturen sichtbar. Darüber hinaus kann man ebenfalls den Scanbereich des AFMs erkennen. Dieser setzt sich in einem dunkleren Kontrast, quadratisch mit einer Kantenlänge von 90 µm x 90 µm, um die Strukturen herum ab (vergleiche Abbildung 51 c). Durch einfaches Scannen wird die SAM-Oberfläche bereits manipuliert. Zwar werden nicht so viele Thiolmoleküle aus der SAM-Matrix entfernt wie bei einem Shaving, dennoch ist die Goldoberfläche hier nicht mehr einwandfrei durch den SAM geschützt. Die Oberfläche an sich (außerhalb des Scanbereichs) zeigt keinen Kontrast, da die Thiole hier noch als Schutzschicht vor der Ätzlösung fungieren.

a) Lichtmikroskopische Aufnahme vor dem Ätzprozess



b) Lichtmikroskopische Aufnahme nach dem Ätzprozess

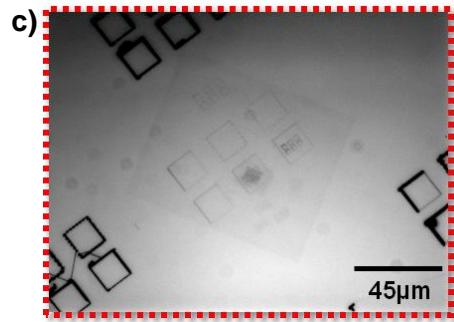
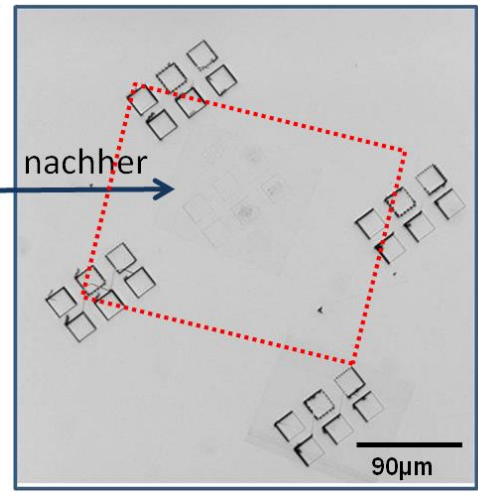


Abbildung 51 Übersicht der Shavingstrukturen in einem MHDA-SAM auf Gold vor (a) und nach dem Ätzprozess (b), mit Vergrößerung der Shaving Strukturen im Lichtmikroskop (c).

Nach Reinigung der Proben im Ultraschallbad wurden diese erneut mit dem Rasterkraftmikroskop vermessen. Die folgenden AFM-Aufnahmen zeigen den Shavingbereich, wobei durch den Ätzprozess die Höhendifferenz der Shavingstrukturen zur umgebenden SAM-Matrix erhöht wurde. Abbildung 52 zeigt denselben Bildausschnitt wie Abbildung 48, nur nach dem Ätzprozess.

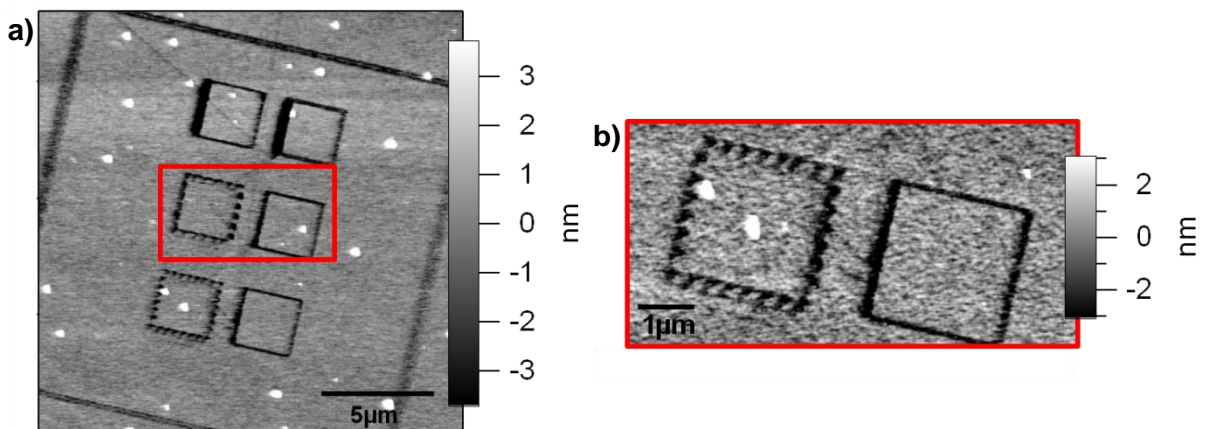


Abbildung 52 AFM-Aufnahme der Topographie der Shavingstrukturen nach dem Ätzprozess (a). b) zeigt eine Vergrößerung der in a) rot markierten Oberfläche (Topographiebild).

Nach dem Ätzen der Goldschicht ist eine größere Höhendifferenz der Shavingstrukturen messbar (siehe Abbildung 53). Während beim Shaving vor dem Ätzprozess eine Höhendifferenz von $2,5 \pm 0,4$ nm gemessen wurde (Abbildung 48), sind die Shavingstrukturen nun tiefer. Abbildung 53 zeigt deutlich die Shavingstrukturen mit dem dazugehörigen Höhenprofil. Nach dem Ätzprozess konnte eine Linientiefe von ca. $9,1 \text{ nm} \pm 0,2$ nm gemessen werden (a).

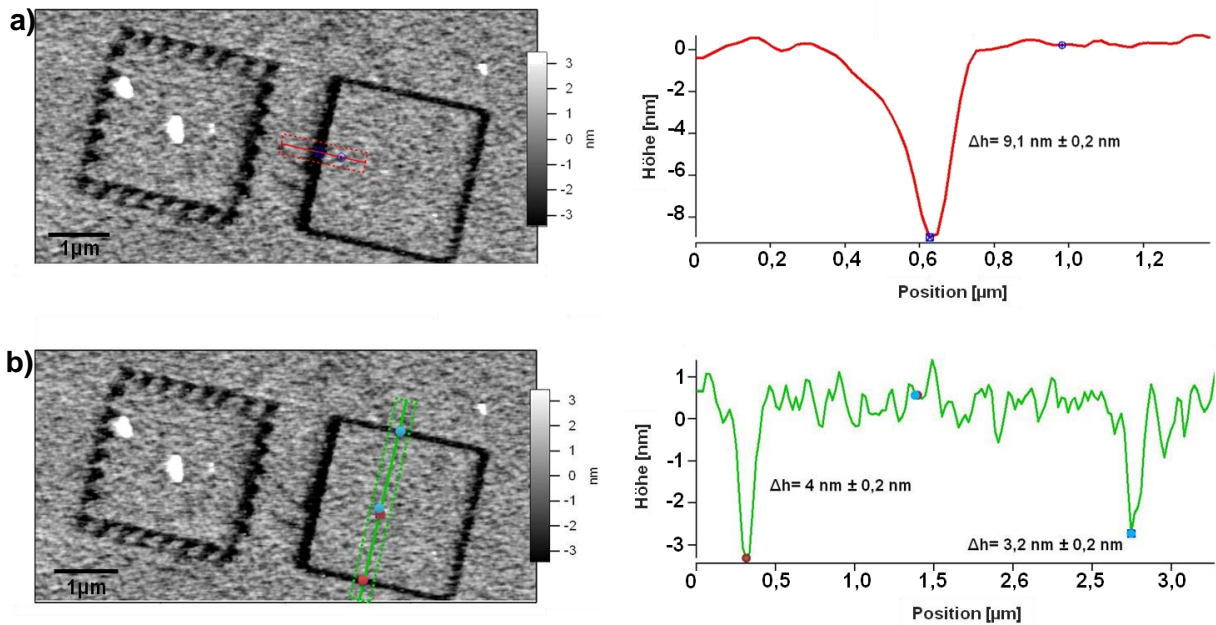


Abbildung 53 AFM-Topographie Aufnahme der Shavingstrukturen nach dem Ätzprozess mit zugehörigem Höhenprofil. Das Höhenprofil zeigt in a) eine Linientiefe der Shavingstrukturen von $9,1 \text{ nm} \pm 0,2$ nm und in b) $4 \text{ nm} \pm 0,2$ nm, bzw. $3,2 \text{ nm} \pm 0,2$ nm da das Gold an diesen Stellen reduziert wurde.

Die unterschiedlichen Tiefen der Shavingstrukturen lassen sich auf die verwendete Spitze und die Abbildungsbedingungen zurückführen. Abbildung 54 verdeutlicht die Abhängigkeit zwischen Spitzengeometrie und der Abbildung. Dabei ist zu beachten, dass die Spitze des Cantilevers eine bestimmte Spitzengeometrie aufweist, die sich durch die Führung der Spitze des Cantilevers während des Shavingprozesses auf die Strukturen auswirkt.

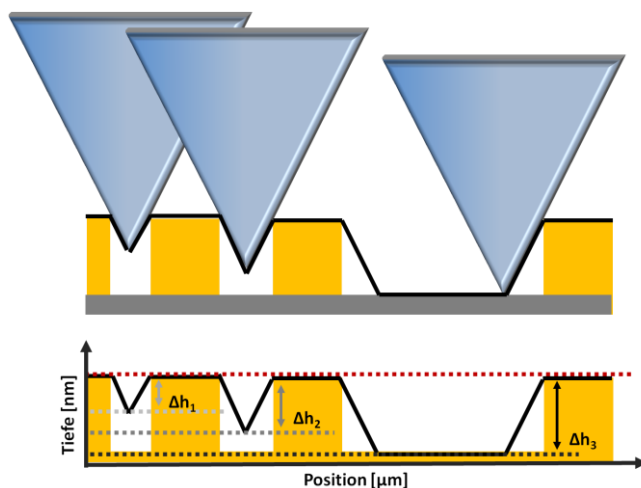


Abbildung 54 Auswirkungen der Spitzengeometrie auf die Abbildung der Strukturen und die resultierende Strukturtiefe. Dabei entspricht die gemessene Tiefe nicht immer der Realität und ist von Faktoren wie der Spitzengeometrie und der Strukturbreite, sowie dem Winkel der Spitze zu den Strukturen während der Abbildung der Oberfläche abhängig.

Durch diese Spitzengeometrie und Spitzenführung variiert die Linienbreite. So sind die Linien nicht alle gleich breit und es unterscheidet sich die Linientiefe in Abhängigkeit von der Breite der Shavinglinie und des Scanwinkels, da die Spitze des Cantilevers unterschiedlich tief während des Abbildens der Oberfläche in die Strukturen eindringen kann. Daher konnten voneinander abweichende Linientiefen in den Strukturen gemessen werden.

Breite Linien sind demnach tiefer als schmale. Abbildung 53 b zeigt die weniger tiefen Linien der Strukturen, die sich von der Kraft der Spitze auf die Oberfläche nicht unterscheiden, wohl aber in der Spitzenführung (schiebend oder ziehend) und dem Winkel der Abbildung der Strukturen. Bei weniger breiten Shavingstrukturen erhält man nach einem Ätzvorgang von 15 Minuten eine Linientiefe von ca. 3-4 nm, aufgrund der geringeren Eindringtiefe der Spitze des Cantilevers in die Strukturen.

5.1.2. Zusammenfassung

In diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass der Vorgang des Shavings, als Teilprozess des Graftings, mit einfachen Strukturen durchgeführt werden kann. MHDA ist ein Molekül, das auf der Oberfläche einen dichten SAM mit einer Schichtdicke von ca. 2,1 nm ausbildet^[29]. Mit der Spitze des Cantilevers ist es möglich, selektiv und gerichtet SAM-Moleküle aus dieser Matrix zu entfernen und die so erhaltene Oberfläche mit anderen Methoden weiter zu modifizieren.

So konnte mit dem Shaving im Rasterkraftmikroskop eine an sich, mit einem MHDA-SAM passivierte, Goldoberfläche selektiv freigelegt und die Shavingstruktur im Anschluss daran mit einer speziellen Ätztechnik vertieft werden.

Dieses Shaving zeigt relativ simple Strukturen, wobei durchgezogene und unterbrochene Linien in eine Monolage geschrieben wurden. In folgenden Kapiteln wird der Vorgang des Shavings mit einem wesentlich komplexeren System vorgestellt.

Durch eine erhöhte Kraft der Spitze des Cantilevers auf die Oberfläche können gezielt Moleküle aus der bestehenden Matrix entfernt werden. Je nach Spitzengeometrie und Führung der Spitze werden unterschiedlich dicke Linien geschrieben. Wenn die Spitze gezogen wird, entstehen einheitliche Linien. Bei einem Schieben der Spitze über die Oberfläche könnte der Cantilever gestaucht werden und die Spitze springt etwas auf der Oberfläche, was zu Unebenheiten in der geschriebenen Linie führen kann. Ein seitliches Führen der Spitze führt ggf. zu einer Torsion des Cantilevers, sollte aber die Linien während des Schreibens nicht verändern.

Die Spitzenführung und die daraus resultierende Linienbreite hat Einfluss auf die Abbildung der Tiefe der gemessenen Strukturen. Während die Spitze des Cantilevers bei sehr feinen Linien aufgrund der Spitzengeometrie evtl. nicht bis zum Substrat eindringen kann und die „Wände“ Kontakt zur Oberfläche

haben, wird eine falsche Linientiefe ermittelt. Die Linie wird weniger tief interpretiert. Bei breiteren Linien kann die Spitze tiefer in die Strukturen fahren, und die Topographie wird tiefer wiedergegeben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine Kraft von 129,9 nN der Spitze auf die Oberfläche aufgewendet werden musste, die im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte liegt. Castronovo und Scaini sprechen von ungefähr 100 nN die aufgewendet werden müssen, um erfolgreich Moleküle aus einer bestehenden Oberfläche zu entfernen^[139].

Darüber hinaus ist die Dicke des SAMs ein entscheidender Parameter. Beim Shaving wird eine jeweils auf das System abgestimmte Kraft benötigt, um Thiole aus dem vorhandenen SAM zu entfernen, ohne die Goldschicht zu beschädigen. Vorausgegangenen Ergebnisse und Publikationen bestätigen darüber hinaus den Einfluss der Geschwindigkeit während des Shavings, in Abhängigkeit von der Kraft des Cantilevers. Je schneller sich der Cantilever während des Shavings über die Oberfläche bewegt, desto effektiver ist der Prozess des Shavings^[2,6,54-56].

5.2. Nanografting

Die Methode des Nanoshavings wurde im vorangehenden Kapitel an einem Beispiel vorgestellt und dessen Vorteile und Einsatzmöglichkeiten eingehend diskutiert. In diesem Kapitel wird die Methode des Nanograftings an konkreten Beispielen vorgestellt, Vorteile, Grenzen und Einsatzmöglichkeiten werden direkt kommentiert und erörtert.

Im Rasterkraftmikroskop werden mit der Spitze des Cantilevers, in einer Lösung aus einem zweiten Thiol, ortsselektiv Thiole aus der bestehenden SAM-Matrix auf der Oberfläche entfernt (vergleiche Kapitel 2.4.3.1). Diese Methode wurde bereits als Nanoshaving im vorangegangenen Kapitel thematisiert. Die Methode des Nanograftings (vergleiche Kapitel 2.4.3.2) impliziert im ersten Schritt die des Nanoshavings. Die dabei freigelegten Goldstellen werden sofort mit dem zweiten Thiol aus der umgebenden Lösung aufgefüllt und können im folgenden AFM-Scan direkt charakterisiert und analysiert werden.

5.2.1. Nanografting von MPA in einer Matrix aus Dekanthiol

Die folgenden Ergebnisse zeigen das Grafting mit einem kurzkettigen Thiol. Es handelte sich um Merkapto-propionsäure (MPA), die sich als Thiol für das Grafting äußerst gut in den bestehenden SAM aus Dekanthiol einarbeiten ließ (Abbildung 55) und auf dem kein SURMOF-Wachstum initiiert werden konnte.

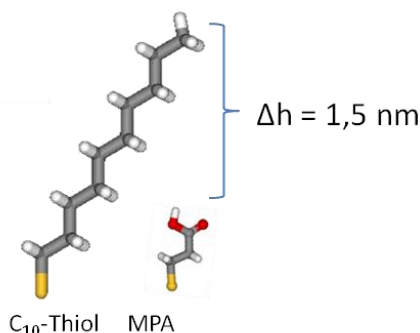


Abbildung 55 Darstellung der verwendeten Thiole und der Höhendifferenz zwischen Dekanthiol und Merkapto-propionsäure.

Merkapto-propionsäure (Abbildung 55) besitzt als Kopfgruppe eine Carboxylgruppe und unterscheidet sich hierdurch optimal von der bestehenden homogenen SAM-Matrix. Das simulierte Höhenprofil der einzelnen Moleküle (siehe Abbildung 55) zeigt eine Höhendifferenz von ca. 1,5 nm, wobei hier lediglich die Moleküllänge vom Schwefelatom zur Kopfgruppe berücksichtigt wurde.

Ein erfolgreiches Grafting von Merkapto-propionsäure in einem bestehenden Dekanthiol-SAM, auf einer Goldschicht mit einem Scanbereich von $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ und Graftingflächen von $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, zeigt Abbildung 56. Die Fremdthiole wurden flächig, durch Ausüben einer erhöhten Kraft der Spitze des Cantilevers auf die Oberfläche, in den bestehenden homogenen SAM geschrieben.

5.2.1.1. AFM-Charakterisierung der geschriebenen SAMs

Die Topographieinformation aus den AFM-Messungen bestätigt erst im Zusammenhang mit der Phaseninformation (siehe Abbildung 56 a und b), dass ein Grafting erfolgreich durchgeführt wurde. Während im Topographie-Bild (a) tieferliegende Bereiche im vorhandenen SAM dunkel gefärbt sind und sich in ihren Kanten scharf von der umliegenden Matrix abgrenzen, kann man in der Phase (b) einen hell-dunkel Materialkontrast ablesen. Der erhöhte Materialkontrast ergibt sich aus Wechselwirkungen der Spitze mit dem Substrat und der daraus resultierenden Phasenverschiebung, die sich wiederum auf das Vorhandensein unterschiedlicher Thiole auf der Oberfläche zurückführen lässt. Die homogen gefärbten Quadrate belegen eine vollständige SAM-Bildung innerhalb der Graftingflächen, sowohl im Topographie- als auch im Phasenbild.

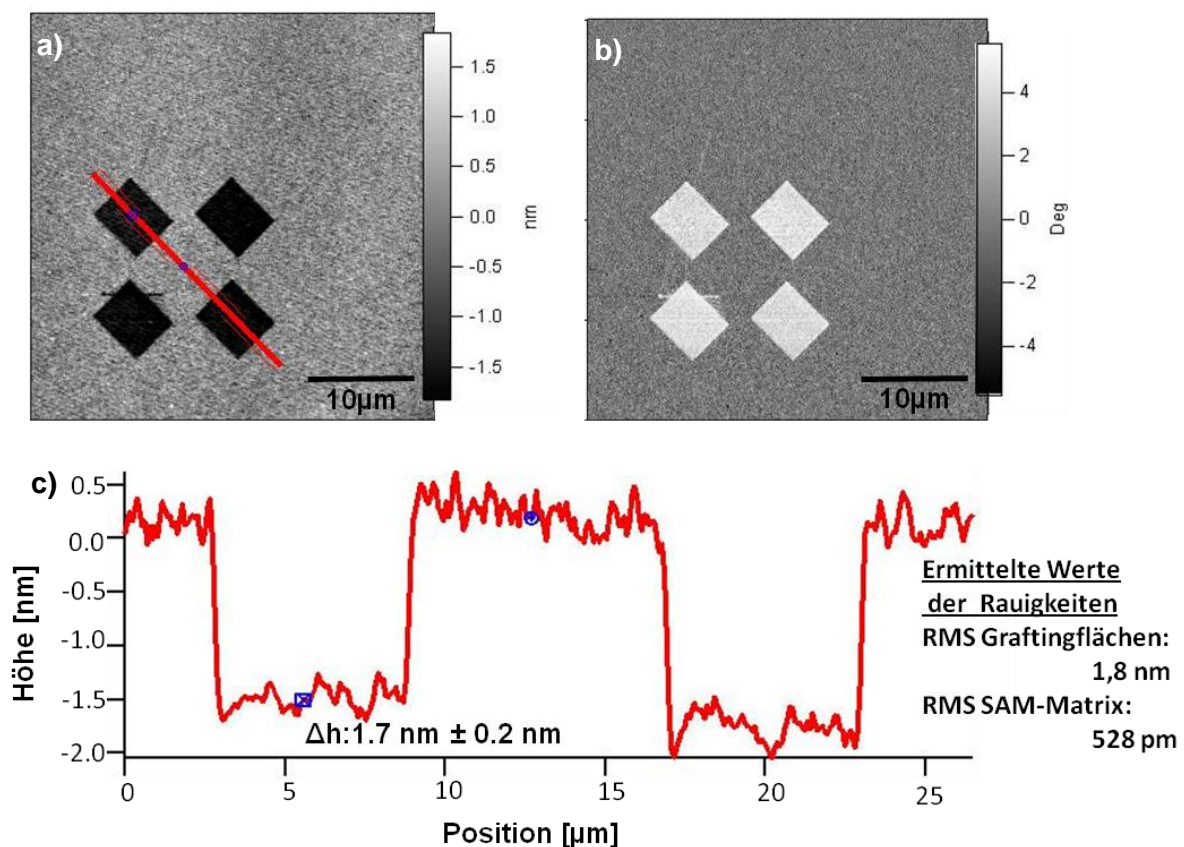


Abbildung 56 Nanografting von MPA in einem Matrix-SAM, bestehend aus Dekanthiol. a) AFM-Topographiebild mit entsprechendem Höhenprofil des erfolgreichen Graftings von MPA in Dekanthiol über die Graftingbereiche; b) entsprechendes AFM-Phasenbild.

Ein Höhenprofil der Graftingflächen (siehe Abbildung 56 d) belegt zusätzlich eine durch das AFM erzielte Oberflächenmodifikation. Während der theoretisch errechnete Höhenunterschied eine Differenz von 1,5 nm voraussagt, konnte in der Praxis eine Höhendifferenz von $1,7 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ gemessen werden. Diese Abweichung kann durch repulsive Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Cantileverspitze erklärt werden und liegt durchaus im theoretisch ermittelten Bereich der Höhendifferenzen der beiden Thiole.

Dieses modifizierte Substrat steht nun für eine Reihe von weiteren Anwendungen zur Verfügung. In der vorliegenden Arbeit wurde das Nanografting von MPA gegen Dekanthal auf der anschließenden Aufbau von metall-organischen Gerüststrukturen durchgeführt. Da Mercaptopropionsäure über eine Carboxylgruppe als Endterminierung verfügt, bietet sich der resultierende SAM ideal zum ortsselektiven Aufbau von HKUST-1 auf der Oberfläche an.

5.2.1.2. TOF-SIMS Analyse der geschriebenen SAMs

Die Rasterkraftmikroskopie gibt Aufschluss über die Topographie, sowie den Materialkontrast der Probenoberfläche. Es lassen sich jedoch nur Vermutungen über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche in den grafted Stellen anstellen. Um eine chemische Information der Probenoberfläche zu erhalten, wurde eine weitere Methode hinzugezogen.

Abbildung 57 zeigt die aufgenommenen AFM Daten (Phasenbild) nach dem Grafting von MPA in einer Matrix aus Dekanthal auf der Goldoberfläche für bevorstehende TOF-SIMS Messungen. Die Phase zeigt auch hier erneut einen eindeutigen Kontrast und lässt -wie bereits beschrieben- ein positives Grafting vermuten. Die sechs Graftingflächen setzen sich durch einen deutlichen hell-dunkel Kontrast von der sie umgebenden Dekanthal-Matrix ab.

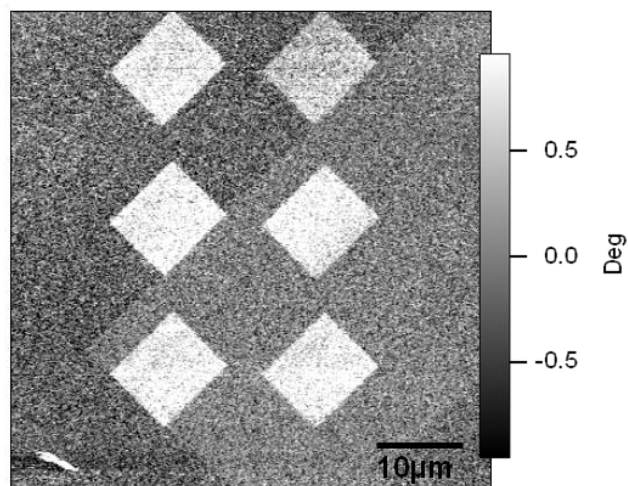


Abbildung 57 Phasenbild des Graftings von MPA in einem Dekanthal-SAM. Die sechs hellen Graftingflächen wurden in einem Scanwinkel von 45° in den Dekanthal-SAM geschrieben.

Auslöser des Phasenkontrastes ist in erster Linie ein Kontrast in der Spitze-Oberflächen Wechselwirkung. Die

Elastizität des SAMs oder der Härteunterschied des Materials können eine Erklärung dafür sein. Es wirken jedoch ebenfalls unterschiedliche Kräfte, die repulsiv oder attraktiv sein können und in einer Phasenverschiebung resultieren. Da die Mercaptopropionsäure eine wesentlich kürzere Kettenlänge aufweist als das Dekanthal (C_3 gegen C_{10}) und die Wechselwirkungen der Kohlenstoffketten, als Stabilisierung des SAMs im Gegensatz zum Dekanthal nicht so ausgeprägt sind, in Kombination mit der unterschiedlichen funktionellen Gruppe, ist die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche/SAM, während des Abtastens der Oberfläche im Tapping-Modus, auch eine andere. Dieser Phasenkontrast könnte ein Hinweis auf positives Grafting sein und somit als Grundlage für weitere Anwendungen dienen. Jedoch reichen diese Ergebnisse für eine aussagekräftige Charakterisierung der Graftingflächen noch nicht aus. Durch die vorausgegangene Kalibrierung des

Cantilevers konnte eine Kraft der Spitze auf die Oberfläche von 345,6 nN errechnet werden (vergl. Formel 2.1)

TOF-SIMS (Flugzeit- Sekundärionen-Massenspektrometrie, engl. time-of-flight secondary mass spectrometry) liefert im Imaging-Modus ortsspezifisch chemische Informationen über die obersten Nanometer der Probenoberfläche. Da die funktionelle Gruppe der Merkaptopropionsäure als Unterscheidungsmerkmal herangezogen werden kann, sollte man die beiden SAMs im Imaging-Modus unterscheiden können.

Somit kann mit dieser Methode und den Informationen der Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie eine Neubildung des MPA-SAMs bestätigt werden. Abbildung 58 zeigt links die Graftingflächen im AFM-Bild (Phaseninformation) mit den gekennzeichneten MPA-Graftingflächen. Die rechte Abbildung zeigt die Ergebnisse der TOF-SIMS Messungen an derselben Probenstelle mit den Intensitäten aller Anionen, die am Detektor registriert werden.

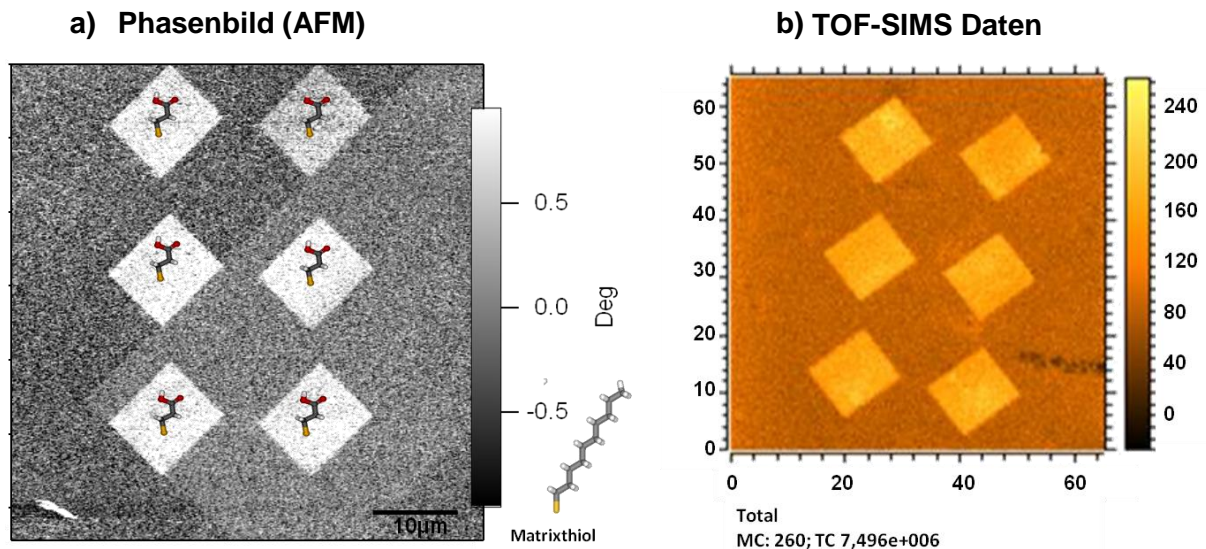


Abbildung 58 a) Phasenkontrast (AFM-Messung); b) TOF-SIMS Messung: Verteilung der gesamten Ionen, die am Detektor registriert werden.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Intensitäten der detektierten Ionen auf den Graftingflächen höher sind, als die der Ionen aus der umgebenden Matrix. Die Graftingflächen bestehen aus Merkaptopropionsäure, die wesentlich kürzer ist als die Dekanthiol-Moleküle in der umgebenden Matrix. Somit können auch wesentlich einfacher Ionen aus diesen Flächen herausgelöst werden. Allerdings ist die Gesamtionenausbeute von vielen Faktoren abhängig. Die Auswertung der Molpeaks des Dekanthiols und die Molpeaks, der für MPA charakteristischen Gruppe, sollten als Beweis für ein positives Grafting hinzugezogen werden. Abbildung 59 a und Abbildung 59 b zeigen die charakteristischen Peaks des Dekanthiols (a) und der Merkaptopropionsäure (b), die im Vorfeld des

5. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse des Nanoshavings und Naonograftings am Beispiel von SAMs

Imaging der TOF-SIMS Messungen, an homogenen unstrukturierten SAMs des jeweiligen Thiols bestimmt wurden.

Dabei wurde für Dekanthiol ein charakteristischer Peak im Negativspektrum bestimmt, der dem Molekülfragment $\text{AuSC}_{10}\text{H}_{22}^-$ mit der Masse 371 entspricht (vergleiche Abbildung 59 a). Für Merkapto propionsäure wurde ein Peak des entsprechenden Molekülfragments $\text{Au}_2\text{SC}_3\text{O}_2\text{H}_5^-$ bestimmt, das eine Masse von 499 besitzt (Abbildung 59 b). Diese Massen treten bei dem jeweils anderen Thiol nicht auf, oder nur in äußerst geringer Intensität, sodass sie für die Auswertung der Daten des TOF-SIMS Imaging, zusätzlich zu anderen charakteristischen Massen (vergleiche Tabelle 1), herangezogen werden konnten.

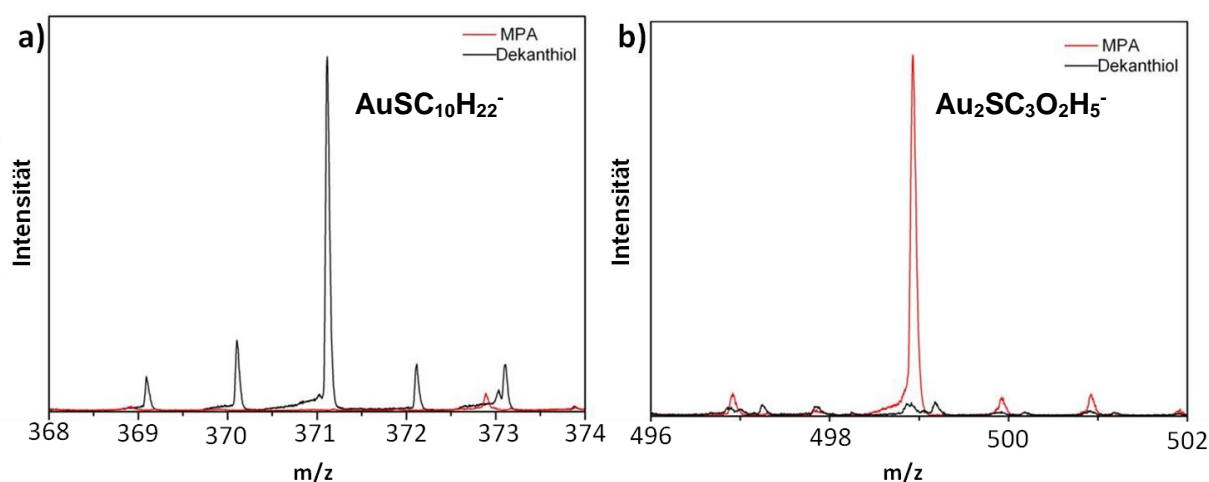


Abbildung 59 TOF-SIMS Spektrum der Molpeaks der jeweiligen SAM-Moleküle, die auf unstrukturierten, goldbeschichteten Substraten aufgebracht wurden.

Tabelle 1 Zuordnung der Peaks der aufgenommenen TOF-SIMS Spektren

MPA		Dekanthiol	
Masse	Zuordnung	Masse	Zuordnung
499	$\text{Au}_2\text{SC}_3\text{O}_2\text{H}_5^-$ (Molpeak)	371	$\text{AuSC}_{10}\text{H}_{22}^-$ (Molpeak)
71	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$		
45	CO_2H^-		
44,98	CH_5^-		

Zur Beurteilung des Erfolgs des Nanograftings ist eine genaue Betrachtung der Ionen aus der charakteristischen Säuregruppe des MPA im Negativ-Spektrum (vergleiche Tabelle 1) notwendig. Durch die Integration der Peaks mit den Massen 71 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$) und 45 (CO_2H^-) in der Auswertung des Imagings wird die Vermutung bestätigt, dass sich während des Graftings ein SAM aus MPA-Molekülen gebildet hat. Abbildung 60 b zeigt die Intensitäten der charakteristischen funktionellen Gruppe des MPA ($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$), lateral verteilt auf der Oberfläche, aufgenommen im Imaging-Modus der Methode.

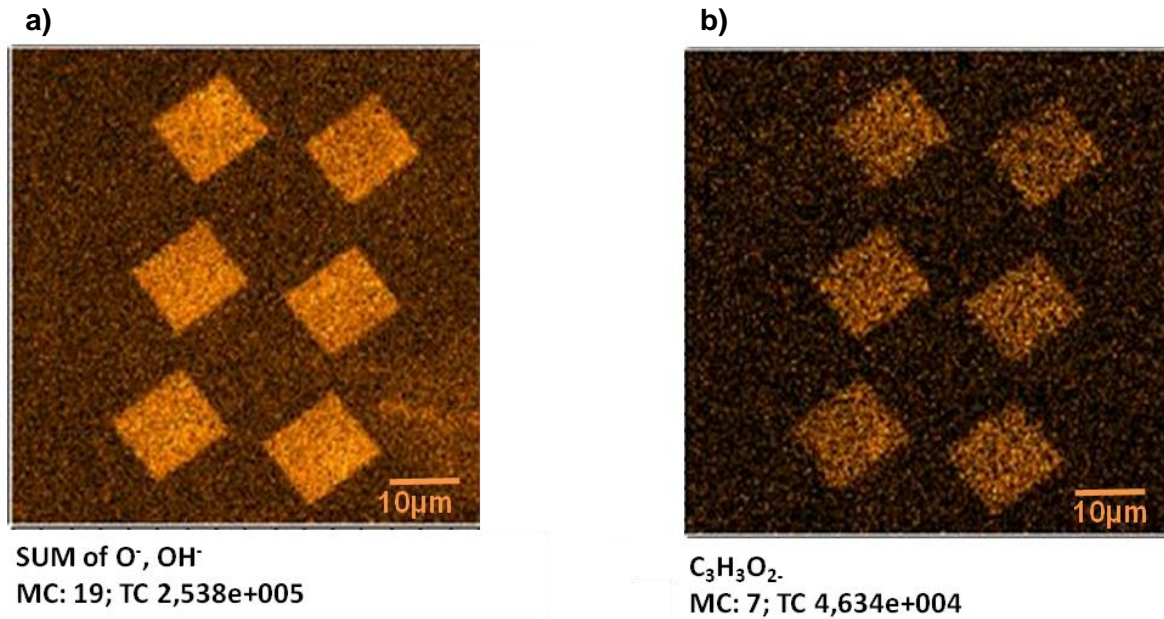


Abbildung 60 TOF-SIMS Ergebnisse: Intensitäten der für die Merkaptopropionsäure charakteristischen Anionen, die am Detektor registriert wurden. a) zeigt die Summe der O⁻- und OH⁻-Ionen und b) zeigt das charakteristische Molekülfragment der Säuregruppe C₃H₃O₂⁻ im Imaging Modus der TOF-SIMS Messung.

Die Gesamtsumme der Intensitäten aller Ionen von O⁻ und OH⁻ zeigt deutlich eine erhöhte Intensität in den Bereichen der Graftingflächen. Während in Abbildung 60 die Intensitäten der Summe der O⁻- und OH⁻-Ionen verteilt über die Probenoberfläche dargestellt sind, können im rechten Bild die Ionen größeren MPA-Fragmenten zugeordnet werden. C₃H₃O₂⁻ (Masse 71) ist dabei ein Ion der Merkaptopropionsäure.

Die Intensitäten der für MPA charakteristischen Ionen sind auf den Graftingflächen höher als in der umgebenden Matrix. Der Molpeak für dieses Molekül setzt sich ebenfalls kontrastreich von der umgebenden Matrix ab und somit kann auf ein erfolgreiches Grafting verwiesen werden.

5.2.1.3. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde das Nanografting von Merkaptopropionsäure in einem homogenen Dekanthiol-SAM mittels AFM und TOF-SIMS vorgestellt. Dabei entsprechen die ermittelten Werte der Charakterisierung der Topographie der Graftingflächen mit dem AFM ($1,7 \pm 0,2$ nm) dem theoretischen Höhenunterschied (1,5 nm) der beiden Thiole.

Die TOF-SIMS Ergebnisse untermauern zusätzlich die Daten der AFM-Ergebnisse, indem die chemische Information, die funktionelle Gruppe und der entsprechende Molpeak der Merkaptopropionsäure, auf der Oberfläche detektiert werden konnte. Topographie und Phase sprechen für ein positives Grafting von MPA in einer Matrix aus Dekanthiol.

Tulpar beschreibt in seiner Publikation das Nanografting von MHDA in einer Matrix aus Merkapto-1-undekanol und gibt eine Kraft der Spitze auf die Oberfläche von weniger als 10 nN an^[180]. Castronovo und Scani sprechen von einer Kraft von ungefähr 100 nN^[139], um ein Nanografting erfolgreich durchführen zu können. In den vorgestellten Ergebnissen wurde zum Entfernen einzelner Dekanthiolmoleküle aus der bestehenden Matrix, eine Kraft von 345,6 nN auf die Spitze des Cantilevers ausgeübt.

Dabei sollte beachtet werden, dass die Kraft von der Bindung und der Stabilität der Moleküle im SAM abhängig ist. Je höher die Kräfte der Moleküle untereinander und je höher der SAM auf der Oberfläche ist, desto höher muss die Kraft sein um Moleküle aus der Matrix zu entfernen. DNA-Moleküle sind äußerst komplex und die Wechselwirkungen in einer solchen Matrix eher auf die einzelnen Stränge beschränkt.

Das Verhältnis der Rauigkeitswerte für die SAM- und Graftingflächen ist etwa 1:3 (528 pm/1,5 nm), wobei dieser Unterschied auf den Prozess des Nanograftings und die erhöhte Kraft der Spitze auf die Oberfläche, im Vergleich zum Abbilden der Strukturen, zurückzuführen sein könnte. Während des Graftings könnte das Substrat aufgeraut, bzw. angekratzt worden sein. Diese daraus resultierende Rauigkeit des Substrates könnte sich somit auf die Qualität des sich bildenden MPA-SAMs auswirken. Dennoch sind die MPA-SAMs auf den Graftingflächen gut ausgebildet und dicht gepackt, und können für weitere Anwendungen in Betracht gezogen werden, wie z. B. dem Aufbau dreidimensionaler Strukturen.

In dieser Arbeit handelt es sich um den Aufbau von substrat-verankerten metall-organischen Gerüststrukturen (SURMOFs), die möglichst kristallin, ortsselektiv und definiert auf der Oberfläche synthetisiert werden sollen. Um diesen Anforderungen an die SURMOFs gerecht zu werden, musste sichergestellt werden, dass das Grafting, als Basis dieser SURMOFs, bereits erfolgreich durchgeführt wurde. Die geschriebenen SAMs aus Merkaptopropionsäure waren mit ihrer charakteristischen Säuregruppe mittels TOF-SIMS eindeutig identifizierbar und unterschieden sich gegenüber der umgebenden Dekanthiol-Matrix eindeutig in der Phase und Topographie der AFM-Messungen.

5.2.2. Nanografting von MHDA in einer Matrix aus Oktadekanthiol

Da in Vorversuchen gezeigt wurde, dass SURMOFs auf homogenen MHDA-SAMs eine geringere Rauigkeit aufweisen als auf MPA-SAMs, wurde in weiteren Versuchen MHDA als Grundlage für das MOF-Wachstum in eine Matrix aus Oktadekanthiol geschrieben. MHDA ist ein längeres Thiol als MPA. Die zwischen den SAM-Molekülen wirkenden van-der-Waals-Kräfte sind stärker ausgeprägt und die Moleküle bilden einen höher geordneten SAM als die Merkapto-propionsäure. Dekanthiol ist als SAM-Matrix in dieser Kombination ungeeignet, da MHDA Dekanthiol von der Oberfläche spontan (auch ohne Induzierung durch die AFM-Spitze) verdrängen würde. Somit würde vor und während des Graftingprozesses auch auf den nicht strukturierten Oberflächenbereichen Dekanthiol gegen MHDA ausgetauscht werden und damit die gesamte Oberfläche für ein MOF-Wachstum aktiv sein^[44]. Abbildung 61 zeigt die Struktur der beiden Thiole.

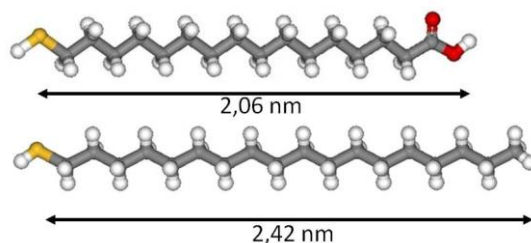


Abbildung 61 Struktur der eingesetzten Thiole a) MHDA und b) Oktadekanthiol mit der theoretisch berechneten Moleküllänge (Schwefelatom- gelb, Kohlenstoffatome-grau, Wasserstoffatome- weiss, Sauerstoffatome- rot abgebildet).

MHDA unterscheidet sich von Oktadekanthiol in der Moleküllänge und der funktionellen Gruppe, der Carboxylgruppe, welche in der Topographie und der Phase der AFM Messungen direkt eindeutig zur Bewertung des Graftings herangezogen werden kann.

TOF-SIMS Messungen ergänzen, durch Informationen der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche, die topographischen Daten der Rasterkraftmikroskopie.

5.2.2.1. AFM-Charakterisierung der geschriebenen SAMs

Die folgenden AFM-Ergebnisse (Abbildung 62) zeigen exemplarisch die Topographie der Probenoberfläche (a) zweier Graftingflächen von MHDA mit der entsprechenden Phaseninformation (b).

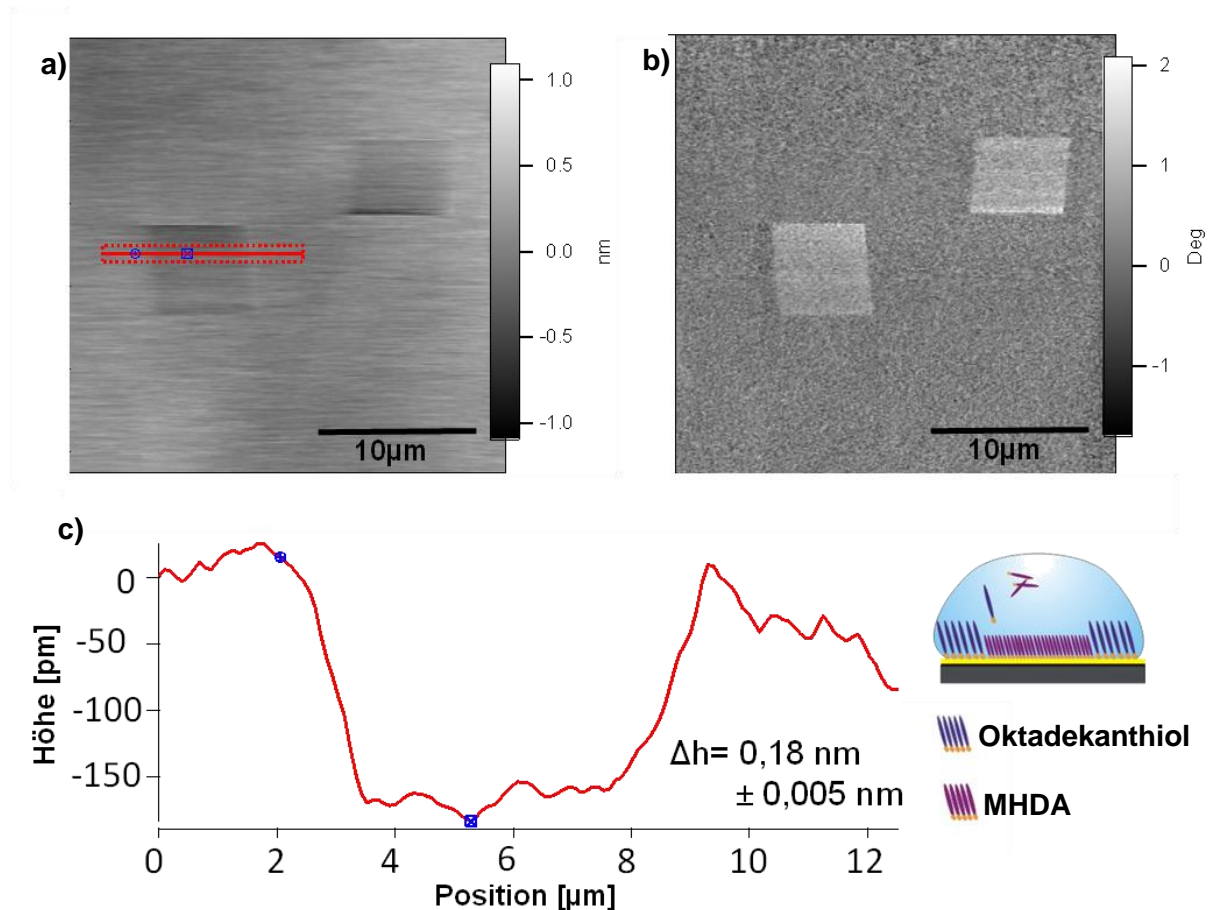


Abbildung 62 AFM-Messungen nach dem Nanografting von MHDA in Oktadekanthiol. a) Topographie der Oberfläche mit entsprechendem Linienscan (c) über eine der beiden Graftingflächen; b) Phaseninformation.

Während ein theoretischer Höhenunterschied der beiden Thiole von ca. 0,36 nm erwartet wird, zeigt das Höhenprofil (vergleiche Abbildung 62 c) über die Graftingfläche einen Unterschied von 0,18 nm. Diese Abweichung der Höhendifferenz kann durch anziehende Kräfte zwischen Probenoberfläche und Cantileverspitze während der Messung erklärt werden. Das dazugehörige Phasenbild spricht aufgrund des starken Kontrasts zwischen umgebender SAM Matrix (Oktadekanthiol) und den 5 μm x 5 μm großen Graftingflächen (MHDA) für einen erfolgreichen Austausch der Thiole auf der Oberfläche. Die trapezförmige Struktur der ursprünglich angelegten quadratischen Graftingflächen kann durch thermische Drift der Probe während des Graftings erklärt werden.

Mit Gleichung 2.1 und den aus der Kalibrierung des Cantilevers ermittelten Daten, konnte eine Kraft des Cantilevers auf die Probenoberfläche von 413,8 nN für ein Entfernen der MHDA-Moleküle aus der vorhandenen SAM-Matrix bestimmt werden.

5.2.2.2. TOF-SIMS Analyse der geschriebenen SAMs

Einen chemischen Beweis des erfolgreichen Graftings liefern die TOF-SIMS Messungen. Abbildung 63 zeigt das *high-current-bunched*-Spektrum (negativ Spektrum) der reinen SAMs von MHDA und Oktadecanthal, als Referenz der späteren Graftingflächen.

Dabei wurde für Oktadecanthal ein charakteristischer Peak im Negativspektrum bestimmt, der dem Molekülfragment $\text{AuSC}_{18}\text{H}_{37}^-$ mit der Masse 679 u entspricht (vergleiche Abbildung 63) und für Merkaptohexadecansäure (rot im Spektrum) Peaks der entsprechenden Molekülfragmente, die nicht im Oktadecanthal-Spektrum zu finden sind, da sie sich hauptsächlich auf die funktionelle Säuregruppe des Thiols beziehen. Somit wurde das Molekülfragment $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ mit der Masse 71u bestimmt oder auch $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2^-$, das ein längeres Molekülfragment mit der charakteristischen Säuregruppe und der Masse 183 u darstellt. Diese in Tabelle 2 zugeordneten Molekülfragmente mit den jeweiligen Massen, treten bei dem jeweils anderen Thiol nicht auf, oder nur in äußerst geringer Intensität, sodass sie für die Auswertung der Daten des TOF-SIMS Imaging herangezogen werden konnten.

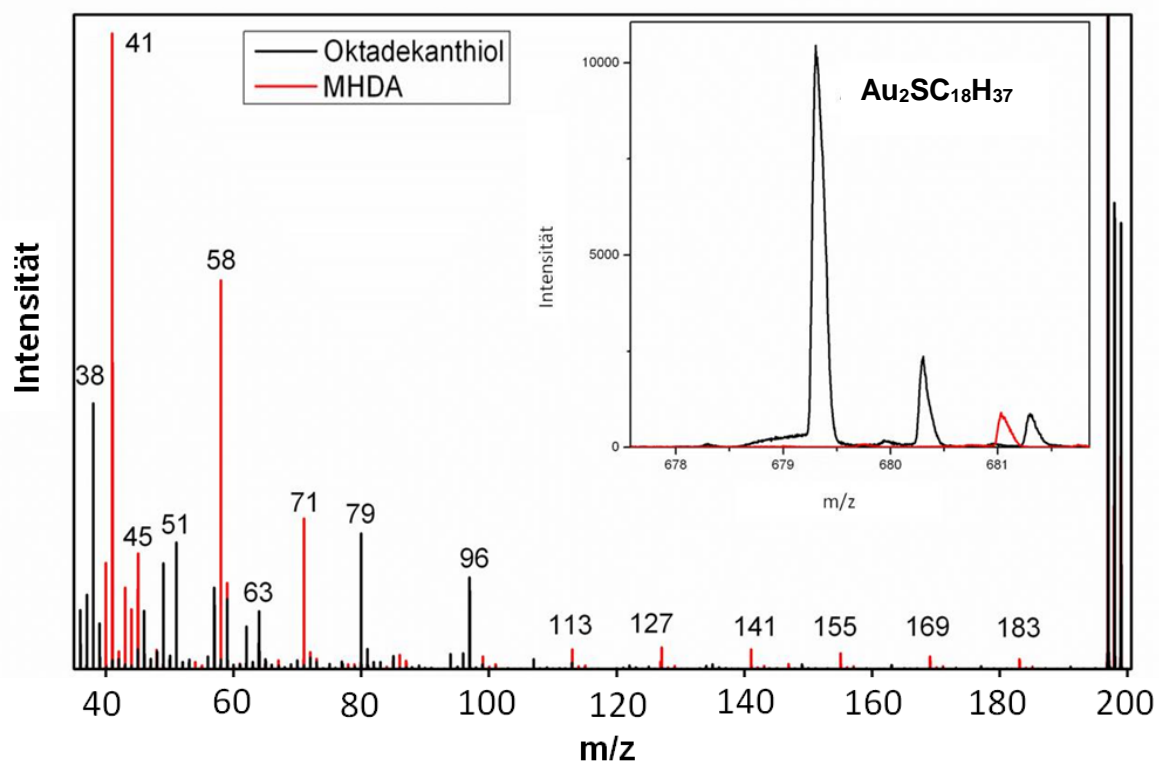


Abbildung 63 TOF-SIMS Spektrum der jeweiligen SAM-Moleküle mit den charakteristischen Peaks der Molekülfragmente, die auf unstrukturierten SAMs gemessen und für die Auswertung des Imagings an strukturierten Substraten herangezogen wurden.

5. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse des Nanoshavings und Naonograftings am Beispiel von SAMs

Tabelle 2 Peakzuordnungen des TOF-SIMS Spektrums in Abbildung 63

MHDA		C18	
Masse [u]	Zuordnung	Masse [u]	Zuordnung
16	O ⁻	38	C ₃ H ₂ ⁻
17	OH ⁻	51	C ₄ H ₃ ⁻
41	C ₂ HO ⁻	63	SO ₂ ⁻
45	C ₂ H ₅ O ⁻	79	SO ₃ ⁻
58	C ₂ H ₂ O ₂ ⁻	96	SO ₄ ⁻
71	C ₃ H ₃ O ₂ ⁻	483	AuSC ₁₆ H ₃₈ ⁻
113	C ₆ H ₉ O ₂ ⁻	679	Au ₂ C ₁₆ H ₃₇
127	C ₇ H ₁₁ O ₂ ⁻		
141	C ₈ H ₁₃ O ₂ ⁻		
155	C ₉ H ₁₅ O ₂ ⁻		
169	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ ⁻		
183	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ ⁻		
197	Au ⁻		
198	AuH ⁻		
199	AuH ₂ ⁻		

Abbildung 64 zeigt die TOF-SIMS Ergebnisse bestimmter Anionen, lateral verteilt auf der Oberfläche. Dabei ist in Abbildung 64 a die Summe der für die Merkaptohexadecansäure charakteristischen Peaks, der Molekülfragmente O⁻ (Masse 15 u), OH⁻ (Masse 17 u) und C₂HO⁻ (Masse 41 u), im Imaging zusammenfassend dargestellt. Abbildung 64 b zeigt noch einmal separat die höhere Intensität des Molekülfragmentes OH⁻ (Masse 17 u) von MHDA.

Die TOF-SIMS-Imaging Ergebnisse in Abbildung 64 belegen die Annahme des erfolgreichen Graftings. Geschrieben wurde eine rechteckige Fläche aus Merkaptohexadecansäure in einer Matrix aus Oktadecanethiol. Der geschriebene MHDA-SAM hebt sich durch eine hellere Farbgebung von dem dunkler colorierten Oktadecanethiol-SAM ab.

Zwar konnte der Molpeak von MHDA im bildgebenden Modus (burst-alignment) nicht als solcher nachgewiesen werden, dafür wurden jedoch andere charakteristische Peaks im Übersichtsspektrum definiert. So konnte eine charakteristische Masse von 169,11 u für MHDA definiert werden, die dem Molekülfragment C₁₀H₁₇O₂⁻ entsprechen würde (siehe Tabelle 2).

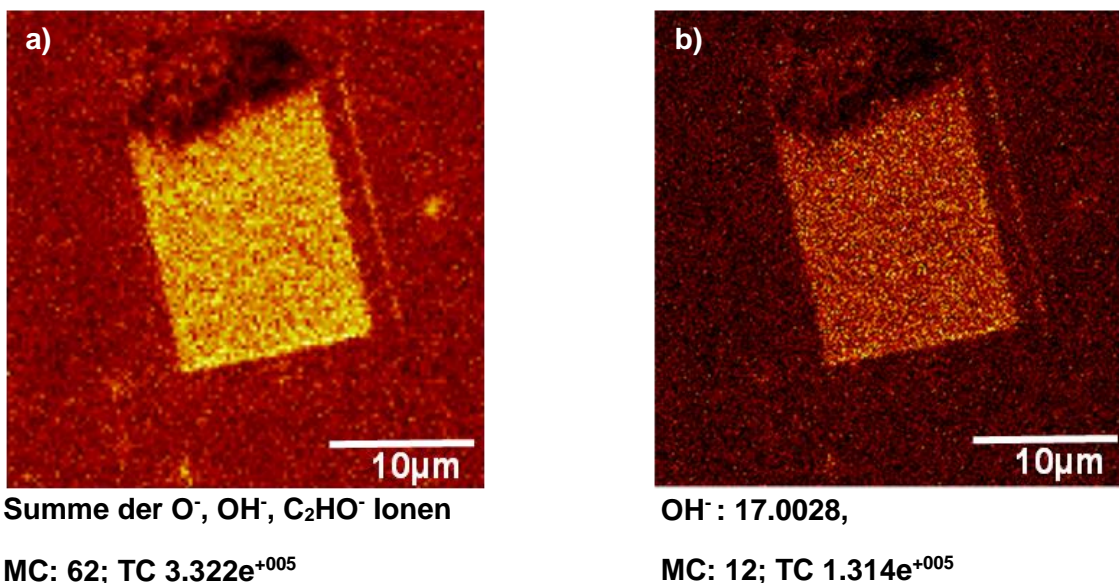


Abbildung 64 TOF-SIMS-Imaging Ergebnisse von MHDA in Oktadecanthiol. a) Intensität des Molekülfragments C₂HO⁻, das MHDA zugeordnet werden kann. b) zeigt die Intensität des Molekülfragments OH⁻.

Die einheitliche Färbung innerhalb der Graftingfläche und der starke Kontrast zur umgebenden SAM-Matrix für das Molekülfragment C₂HO⁻ (Masse 41 u) (a) und das ebenfalls zur Säuregruppe des SAMs gehörende Molekülfragment OH⁻ (Masse 17 u) (b) deutet auf einen geordneten MHDA-SAM hin.

Für den MOF-Aufbau auf den Graftingflächen mussten neue Flächen geschrieben werden, da die TOF-SIMS Messungen die Probenoberfläche zerstören und die funktionelle Gruppe, die für den MOF-Aufbau essentiell ist, nicht mehr intakt sein könnte. Durch die vorangehenden Messungen wurden die Parameter für das Grafting des Systems bereits bestimmt.

5.2.2.3. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Experiment wurden zwei Thiole gegeneinander ge-graftet, die sich in ihrer Terminierung und ihrer Kohlenstoffkette eindeutig voneinander unterscheiden. Dabei handelte es sich um Merkaptohexadecansäure und Oktadecanethiol, wobei MHDA für das MOF-Wachstum aufgrund der Carboxy-Terminierung in vorausgehenden Publikationen als geeignet beschrieben wurde und den MOF in einer gerichteten Orientierung aufwachsen lässt^[59,60,76,78].

Die AFM-Ergebnisse zeigen leicht trapezförmige Graftingflächen des MHDA-SAMs, wobei die Form der Flächen auf thermische und mechanische Drift während des Graftingvorgangs zurückzuführen ist. Diese Form hat jedoch keinen Einfluss auf das Grafting oder zukünftige „Bottom-up-Strukturen“ an sich.

5. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse des Nanoshavings und Naonograftings am Beispiel von SAMs

Die TOF-SIMS Ergebnisse können als Beweis für ein positives Grafting hinzugezogen werden. Zwar konnte der Mol-Peak von MHDA ($\text{SHC}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$) nicht direkt nachgewiesen werden, aber es wurden eindeutige Molekülfragmente den Thiolen MHDA und Dekanthiol zur Identifizierung zugeordnet. So konnte die Carboxylgruppe, als Molekülfragment von MHDA, auf den Graftingflächen nachgewiesen und als Beweis für ein positives Grafting betrachtet werden (vergleiche Abbildung 64).

Somit wurde eine Oberfläche mit einem definierten SAM von MHDA in einem bestehenden Dekanthiol-SAM generiert, die für weitere Anwendungen zur Verfügung steht.

6. Ergebnisse der Anwendungsmöglichkeiten des Nanoshavings und Nanograftings

6.1. Ortsselektiver Aufbau von HKUST-1 auf grafted SAMs

6.1.1. Ortsselektiver Aufbau von HKUST-1 auf grafted MPA-SAMs

6.1.1.1. AFM-Charakterisierung der mittels Pumpsystem selektiv aufgewachsenen SURMOFs

Ausgangssubstrat für die folgenden Ergebnisse waren die beschriebenen Graftingsubstrate in Kapitel 4.4.2, wobei Dekanthiol das Matrixthiol darstellt. MPA bildet einen für das MOF-Wachstum aktiven SAM und wurde mittels Nanografting in die Matrix aus Dekanthiol eingefügt.

Für das selektive MOF-Wachstum wurden jeweils drei quadratische Flächen in einem Scanbereich von $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ mit unterschiedlichen Dimensionen von $64\ \mu\text{m}^2$, $100\ \mu\text{m}^2$ und $144\ \mu\text{m}^2$ (siehe Abbildung 65) in einen bestehenden Dekanthiol SAM mittels Nanografting geschrieben. Die quadratischen MPA-Graftingflächen stellen, in der an sich MOF-Wachstum inaktiven SAM-Matrix, den SURMOF-aktiven SAM dar. Im Anschluss an das Grafting wurden mit der Handsprühmethode 25 nm eines MOFs (HKUST-1) selektiv aufgebaut und hinsichtlich des selektiven Wachstums der Strukturen mit dem AFM charakterisiert.

Abbildung 65 zeigt, als Ergebnis der AFM-Messungen, deutlich die selektiv gewachsenen MOF-Strukturen (im Bild heller gefärbt) auf dem grafted Merkaptopropionsäure-SAM. Gezeigt wird für jedes der aufgewachsenen MOF-Quadrate sowohl das Topographiebild (links) des Rasterkraftmikroskops als auch das jeweils zugehörige Höhenprofil (rechts). Die resultierende Kurve des Profils dieser Strukturen zeigt ebenfalls ein hoch selektives Wachstum des MOFs auf dem aktiven SAM, allerdings mit weniger homogenen Flächen. Die Höhenprofile der SURMOFs, im Bezug zum umgebenden Dekanthiol-SAM, sprechen für ein gerichtetes Wachstum dieser Gerüststrukturen.

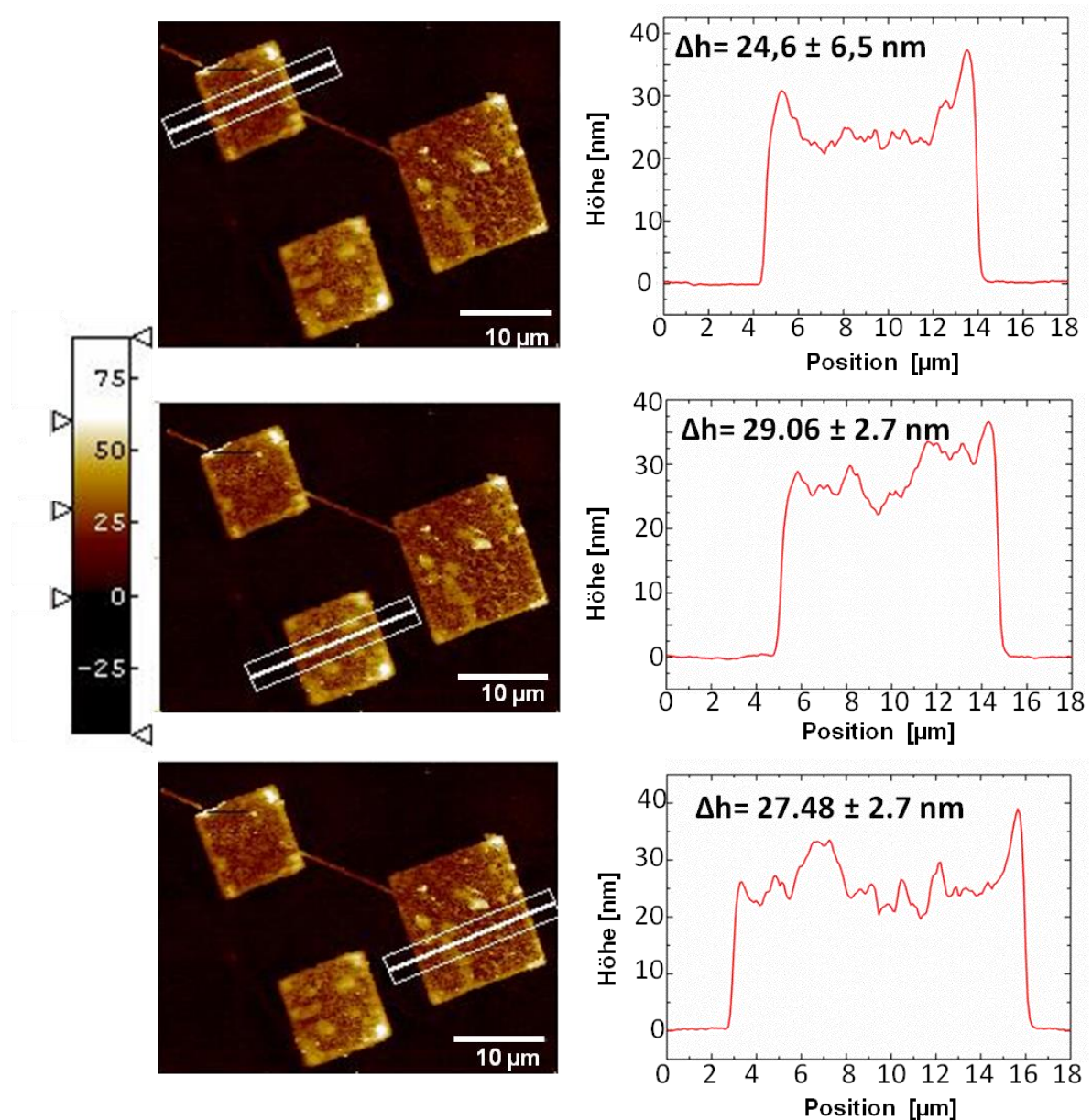


Abbildung 65 Selektiv aufgewachsene SURMOFs (HKUST-1) auf MPA-SAMs, die selektiv auf den Graftingflächen aufgewachsen sind. Dabei wurden diese Flächen in einem SAM aus Dekanthiol mittels Grafting generiert und HKUST-1 auf der Oberfläche mit der Handsprühmethode synthetisiert.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen sehr schön die Genauigkeit des lateralen Wachstums der Strukturen. Die SURMOFS sind alle ca. 30 nm hoch und zeichnen sich durch eine besonders scharfe Abgrenzung von dem umgebenden Dekanthiol-SAM aus. Die feine Linie, die das kleinere Quadrat mit dem großen Quadrat verbindet, ist eine Graftinglinie der Spitze des Cantilevers. Diese entstand während des Graftingprozesses beim Anfahren der Koordinaten der Quadrate.

Auch auf dieser feinen Linie (siehe Abbildung 66) ist eine dünne „MOF-Struktur“ aufgewachsen. Ein verästelt laterales Wachstum der MOF-Strukturen über die Graftingflächen hinaus kann in diesem Experiment ausgeschlossen werden.

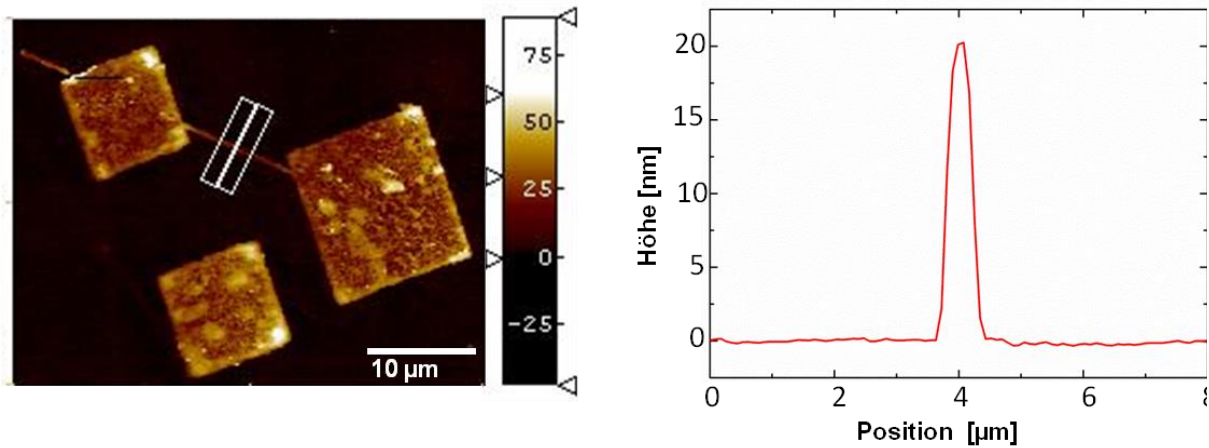


Abbildung 66 Selektiv aufgewachsene MOF-Strukturen von HKUST-1 auf den Graftingflächen, mit dem Höhenprofil des SURMOFs auf einer feinen Graftinglinie. Diese entstand während des Graftings, durch das Anfahren der Koordinaten mit der Spitze des Cantilevers.

Um diese Graftingflächen mit den selektiv aufgewachsenen Gerüststrukturen weiter charakterisieren zu können, wurden neben lichtmikroskopischen Aufnahmen, zur Übersicht der Oberfläche, auch Infrarot-Spektroskopische Analysen durchgeführt.

Da mit der Rasterkraftmikroskopie lediglich physikalische Informationen wie die Topographie der Oberfläche erhalten werden können, wurde die FT-IR-ATR-Spektroskopie zur Analyse der chemischen Information durchgeführt. Es handelt sich bei dieser Methode ebenfalls um eine „Imaging-Methode“ und es können ortsaufgelöst chemische Informationen der Probe mit einer hohen lateralen Auflösung erhalten werden. Mit der FT-IR-ATR-Spektroskopie kann ein Bild der Probe erhalten werden, das die Verteilung der chemischen Komponenten des MOFs abbildet und die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie ergänzt.

6.1.1.2. FT-IR-ATR-Spektroskopie der selektiv aufgewachsenen SURMOFs

Die Mikro-ATR-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.2.3) ist im Gegensatz zur IR-Transmissions-Spektroskopie oberflächensensitiver und somit können Oberflächen ortsselektiv chemisch charakterisiert werden. Die folgenden Ergebnisse kombinieren Informationen der Licht- und Rasterkraftmikroskopie, ergänzt mit denen der Mikro-ATR-Spektroskopie.

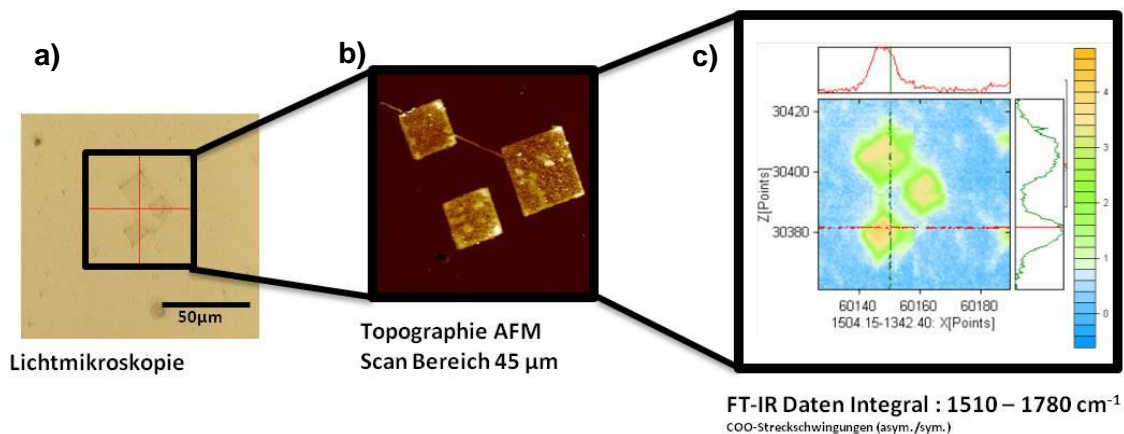


Abbildung 67 Lichtmikroskopische Abbildung (a) der selektiv gewachsenen SURMOF-Strukturen, kombiniert mit den topografischen Ergebnissen des AFMs (b) und der chemischen Information der FT-IR-ATR-Messungen (c).

Die lichtmikroskopische Aufnahme (siehe Abbildung 67 a) zeigt die selektiv aufgewachsenen HKUST-1 Strukturen auf dem Substrat. In der lichtmikroskopischen Aufnahme sind die SURMOFs durch einen Hell-Dunkel-Kontrast und ihre geometrische Struktur klar zu erkennen. Die Charakterisierung mit dem AFM (siehe Abbildung 67 b) gibt Informationen über die Topographie der Probe und zeigt die aus der Dekanthiol-SAM Matrix herausragenden SURMOFs als helle Felder, im Vergleich zur dunkel dargestellten Matrix. Die helle Farbgebung in Abbildung 67 c verdeutlicht die Intensität der integrierten Carbonylbande von HKUST-1. Während auf Dekanthiol (blau) diese Bande nicht nachgewiesen werden kann, ist sie auf den Graftingflächen (HKUST-1) besonders intensiv.

Abbildung 68 a zeigt ein beispielhaftes IRRA-Spektrum des SAMs und des ortsselektiv aufgewachsenen SURMOFs, während Tabelle 3 die im Spektrum auftretenden Banden genauer erörtert.

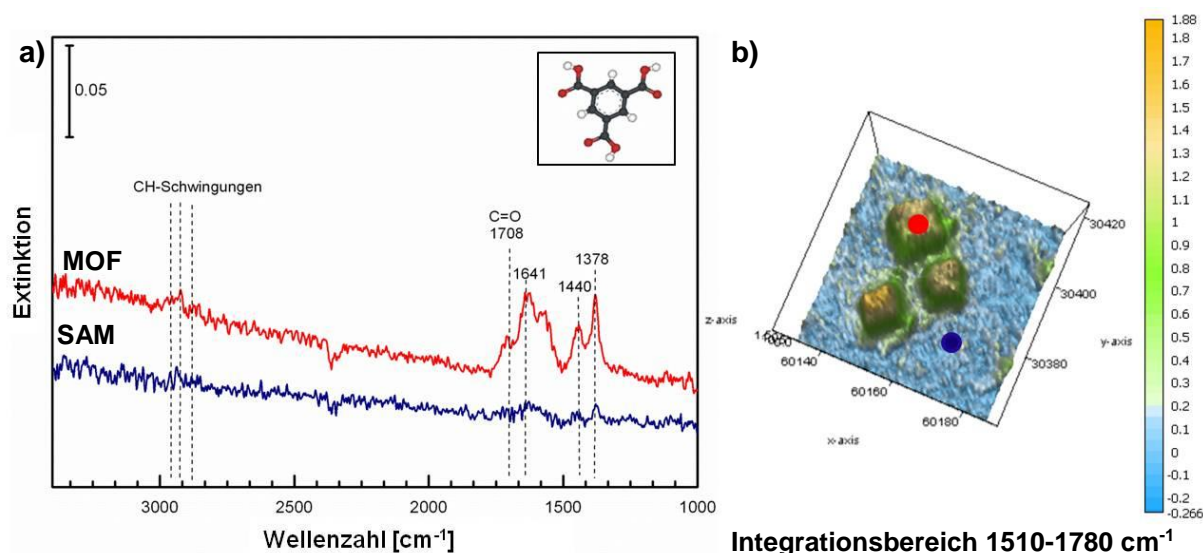


Abbildung 68 FT-IR-ATR-Analyse der mittels Grafting hergestellten SURMOF-Strukturen (HKUST-1) auf der Oberfläche. a) IRRA-Spektrum des SAMs und des MOFs, b) dreidimensionale laterale Darstellung der Intensität der integrierten Banden.

Tabelle 3 Zuordnungen der Banden in Abbildung 68.

Nr.	Wellenzahl [cm^{-1}]	Bandenzuordnung
1	1708	$\nu\text{-C=O}$
2	1641	$\nu\text{-C-H}$
3	1440 und 1378	MOF, C=O -sym. Streckschwingung
4	2850-2920	$\nu\text{-CH}_2$ $\nu\text{-CH}_3$ (symmetrische /asymmetrisch)

Abbildung 68 zeigt die zugehörigen Banden der C=O -Schwingungen von HKUST-1 auf den gegrafteten SAM-Flächen der Merkaptopropionsäure, aufgenommen mit der FT-IR-imaging Methode. In direktem Vergleich sind die Carboxylschwingungen der Carbonylgruppe auf den Graftingflächen deutlich sichtbar, während der SAM (CH_3 -funktionalisiert) lediglich die charakteristischen asymmetrischen und symmetrischen CH_2 -/ CH_3 -Streckschwingungen aufweist (vergleiche

Tabelle 3, Wellenzahl $2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$). In der Mitte der Graftingflächen ist die Bande der Carboxyl-Schwingungen des MOFs sehr stark ausgeprägt (rotes Spektrum, rote Markierung), während auf dem umgebenden SAM (Dekanthiol-SAM; blaues Spektrum blaue Markierung) keine Bande dieser Schwingung detektiert werden konnte (vergleiche Wellenzahl $1700\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$). Abbildung 68 b zeigt die Intensität als dreidimensionales Profil der integrierten C=O Schwingung des Liganden Benztricarbonsäure des SURMOFs. Somit ist ein selektives Wachstum der MOF-Strukturen auf den Graftingflächen nachgewiesen.

6.1.1.3. SEM-Analyse der mittels automatischer Sprühmethode selektiv aufgewachsenen SURMOFs

Abbildung 69 zeigt eine Graftingprobe auf der mehrere Felder von $90\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m}$ mit 3×3 Quadraten einer Kantenlänge von jeweils $15\text{ }\mu\text{m}$ strukturiert wurden. Die SEM-Aufnahmen zeigen die aufgewachsenen MOF-Strukturen (aufgebaut mittels automatischer Sprühmethode) in einem stärkeren Hell-Dunkel Kontrast als die sie umgebene SAM-Matrix aus Dekanthiol.

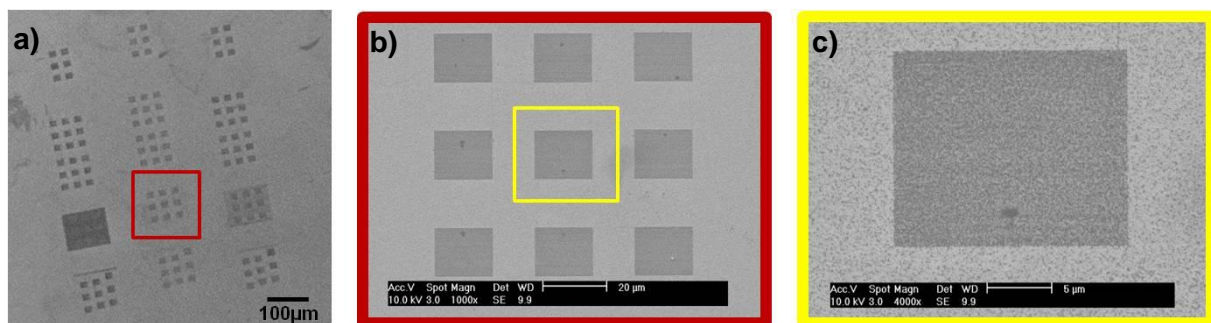


Abbildung 69 SEM-Aufnahmen der selektiv aufgewachsenen SURMOFs (HKUST-1) auf gegrafteten MPA-SAMs.

Abbildung 69 a zeigt die Gesamtoberfläche, auf der die SURMOFs selektiv aufwuchsen. Abbildung 69 b und Abbildung 69 c zeigen eine Vergrößerung der gekennzeichneten Strukturen und belegen eindeutig das selektive Wachstum der MOFs auf den Graftingflächen. Abbildung 69 a zeigt darüber hinaus, dass es möglich ist einen Array an Graftingstrukturen zu schreiben, also großflächiger die Oberfläche zu strukturieren und im Anschluss daran, ebenfalls verlässlich dreidimensionale MOF-Strukturen (HKUST-1 als dreidimensionales Netzwerk) auf den Graftingstrukturen aufwachsen zu lassen. Die SURMOFs scheinen homogen gewachsen und eindeutig auf den Graftingflächen lokalisiert zu sein. Die Umrandungen der Kanten sind scharf und eindeutig. Um detaillierte Informationen zum Wachstum und der Topographie der MOFs auf diesen grafted SAMs zu erhalten, wurde die Oberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop genauer untersucht.

Abbildung 70 zeigt die Topographie der mit dem SEM aufgenommenen SURMOF-Strukturen in einem Scanbereich von $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ (vergleiche Abbildung 70 b), die mit der automatischen Sprühmethode aufgebaut wurden. Man erkennt die $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ großen MOF-Quadrate. Ein Höhenprofil der SURMOFs zeigt, dass sie sich in der Höhe klar mit $17,4\ \text{nm} \pm 2\ \text{nm}$ von dem umgebenden Dekanthiol-SAM abgrenzen. Jedoch zeigt dieses Profil auch, dass das MOF-Material auf der umgebenden SAM-Matrix lokalisiert zu sein scheint. Die erwartete Höhendifferenz zwischen MOF und SAM von ca. $25\ \text{nm}$ ist hier leicht abweichend und die Fläche zwischen den SURMOFs sehr rau.

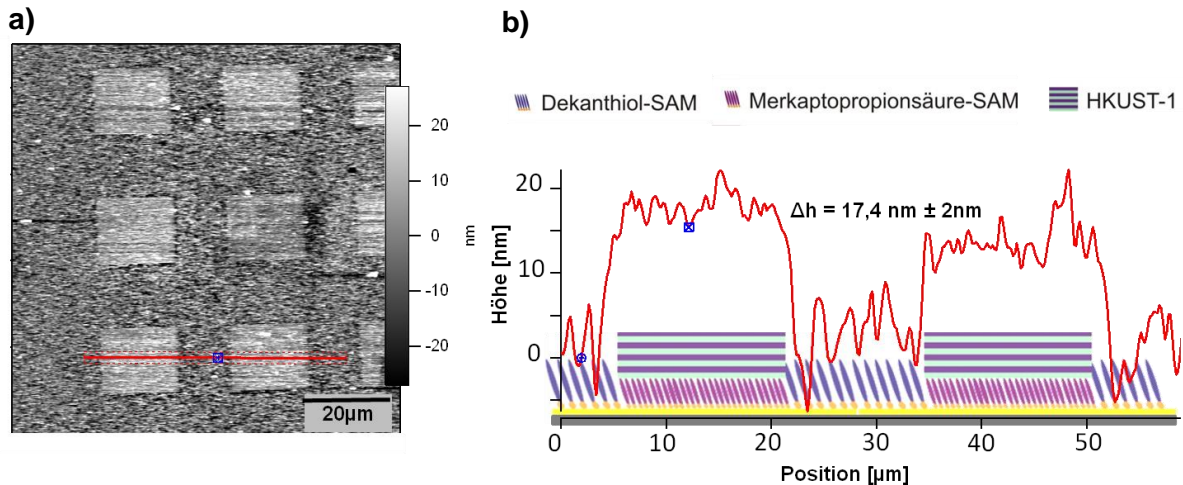


Abbildung 70 Selektiv auf Nanograftingflächen (MPA-SAMs) aufgewachsene SURMOFs (HKUST-1) in einer Matrix aus Dekanthiol. a) Topographiebild (AFM); b) entsprechendes Höhenprofil über den in der Topographie gekennzeichneten Bereich.

Der Linienscan (Abbildung 70 b) über die MOF-Strukturen zeigt, dass sich noch MOF-Material zwischen den selektiv aufgewachsenen SURMOFs abgelagert hat. Die Rauigkeit dieser Flächen ist mit $11,8\ \text{nm} \pm 1\ \text{nm}$ auf nicht kovalent gebundene MOF-Kristalle zurückzuführen. Dennoch setzten sich die, auf den grafted SAMs gewachsenen, SURMOFs eindeutig in ihrer Höhe gegen das Substrat ab, da sie sich durch einen starken Hell-Dunkel Kontrast von der umgebenden Matrix abgrenzen. Die

mittlere Höhe der SURMOFs (siehe Abbildung 70) ist mit $17,4 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ etwas höher und zeigt ein Wachstum der Strukturen auf den Graftingflächen, die sich vom umgebenden Substrat abheben.

6.1.1.4. Zusammenfassung und Diskussion

Das Grafting von Mercaptopropionsäure gegen Dekanthiol konnte erfolgreich durchgeführt werden und führte zu einem selektiven Wachstum von HKUST-1 auf geschriebenen MPA-SAMs. Die Kombination der Topographie und der chemischen Information (Integration der Carbonylfunktion, die in den SURMOFs messbar sein dürfte) verdeutlicht ein ortsselektives Wachstum des MOFs auf den Nanograftingstrukturen. Aufgrund der COOH-Terminierung ist MPA für das MOF-Wachstum zweckmäßig, da HKUST-1 die Carboxylgruppe als Reaktionspartner auf der Oberfläche nutzt und die Kupferionen daran binden. Die COOH-Gruppe legt ebenfalls die Orientierung des MOFs in (110)-Orientierung fest. Somit ist das Substrat maßgebend für die gesamten MOF-Strukturen, die auf diesen Flächen synthetisiert werden.

Die Handsprühmethode ermöglicht den Aufbau von HKUST-1, jedoch sind die resultierenden MOF-Oberflächen sehr rau (vergleiche Abbildung 67). Die Ordnung müsste mittels XRD genauer überprüft werden, um eine eindeutige Beurteilung der Qualität dieser Strukturen vorzunehmen. Ausgehend von der Rauigkeit der SURMOFs müssen Parameter optimiert werden, um eine geringere Rauigkeit dieser SURMOFs zu gewährleisten.

Dabei beinhaltet die Methode des Handsprays Fehlerquellen, die auf die manuelle Bedienung durch den jeweiligen Benutzer zurückzuführen sind. Die Automatisierung dieser Vorgänge, um Fehlerquellen wie unterschiedliche Dauer der Sprühzeit von Metall- und Linkerlösung, den Druck der gesprühten Flüssigkeiten durch die Bedienung des Abzugs der Sprühpistole und die Dauer der Spülzeit mit Ethanol zu umgehen, ist überaus notwendig und wurde für die Herstellung, der in Abbildung 69 gezeigten Ergebnisse, automatisiert.

Die Höhe, der mittels automatischer Sprühmethode aufgebauten SURMOF-Strukturen auf den grafted Flächen, ist abweichend von denen in der Literatur publizierten Wachstumsraten, die mit dieser Sprühmethode auf nicht-strukturierten Substraten erzielt werden können^[81]. Bei einer Zyklenzahl von 25 sollte mit dieser Herstellungsmethode eine MOF-Schicht von mindestens 250 nm erzielt werden, die jedoch stark von der gemessenen Schichtdicke von $17,4 \pm 2 \text{ nm}$ (s. Abbildung 70) abweicht. Grund hierfür könnte die (im Vergleich zu den publizierten Daten) sehr geringe Fläche der MOF-aktiven SAMs sein und sich so ebenfalls auf den Spülprozess auswirken. Nicht-gebundenes MOF-Material wird eventuell besser von der Probenoberfläche und aus dem bereits erzeugten SURMOF-Volumen gespült, sodass keine Einlagerung von Linker- oder Metallkomponenten in das MOF-Netzwerk stattfindet, das dann beim nächsten Sprühschritt eine erhöhte Wachstumsrate bewirken würde.

Wie bereits anhand der SEM-Aufnahmen diskutiert, sind die Kanten der SURMOF-Strukturen scharf und klar abgegrenzt. Der MOF ist im Allgemeinen deutlich dichter und höher auf den Graftingflächen gewachsen, was die Annahme der wohl geordneten SAMs mittels Softlithographie verstärkt (vergleiche Kapitel Nanografting). Da sich die SURMOFs auf den graftedeten Flächen mit einer mittleren Höhe von $17,4 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ (s. Abbildung 70) deutlich von der umgebenden SAM-Matrix absetzen, kann von einem selektiven Wachstum gesprochen werden. Das geringe kristalline Wachstum oder die Anlagerung von metall-organischem Material zwischen den Graftingflächen sollte vermieden werden und kann durch Ultraschall oder längeres Spülen der Oberfläche eventuell umgangen werden.

Jedoch gibt es bei der Wiederholung der FT-IR-ATR-Messungen an derselben Probenstelle Hinweise, dass durch den Anpressdruck des ATR-Kristalls von ca. 0,8 cN die MOF-Strukturen an sich zerstört und vom Substrat abgelöst werden. Dieser Vermutung muss durch Folgeversuche in Zukunft nachgegangen werden.

Da ein längerer SAM auch eine höhere Ordnung besitzt und somit eine höhere Passivierung des Wachstums des SURMOFs zwischen den Graftingflächen erwirkt, soll eine andere SAM-Kombination (MHDA in einer Matrix aus Oktadecanethiol) im Hinblick auf die Selektivität des Wachstums von HKUST-1 getestet werden.

6.1.2. Ortsselektiver Aufbau von HKUST-1 auf MHDA-SAMs

Da im vorausgegangenen Kapitel bewiesen werden konnte, dass MPA mittels Nanografting als Basis-SAM überhaupt geschrieben werden und für einen SURMOF (HKUST-1) genutzt werden konnte, dieser aber sehr inhomogen auf der funktionalisierten Oberfläche aufwuchs, wird ein neuer SAM in diesem Kapitel vorgestellt. Die Herstellungsmethode der SURMOFs wurde automatisiert. Das Hand-Sprühsystem weist viele benutzerdefinierte Fehlerquellen auf, die in diesem Kapitel durch die Nutzung eines automatischen Sprühsystems umgangen werden sollen.

Ausgangssubstrat für die folgenden Ergebnisse stellt ein SAMdar, bestehend aus der Merkaptohexadecansäure (engl.: mercaptohexadecanoic acid, MHDA), der in eine Matrix aus Oktadecanethiol mittels Nanografting geschrieben wurde (vergleiche Kapitel 4.4.3).

Abbildung 71 a zeigt den Scanbereich von $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ im Topographie-Modus der Rasterkraftmikroskopie. Die selektiv hoch aufgewachsenen SURMOFs heben sich deutlich durch einen Hell-Dunkel Kontrast von dem tiefer liegenden und damit dunkler gefärbten Oktadecanethiol-SAM ab. Kleinere MOF-Kristalle sind in den Zwischenräumen erkennbar, die aber ein gerichtetes und eindeutiges Wachstum des SURMOFs belegen. Das entsprechende Höhenprofil in Abbildung 71 a (rechts), gemittelt über den in der Topographie eingezeichneten Bereich der MOF-Strukturen, verdeutlicht den Höhenunterschied von selektiv aufgewachsenen HKUST-1 zum Oktadecanethiol. Es konnte eine

Höhendifferenz von fast $63,1 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ für die drei ausgesuchten Strukturen gemessen werden. Das entspricht, bei einer Zyklenzahl von 25, einem Wachstum von $2,5 \text{ nm}$ pro Sprühzyklus.

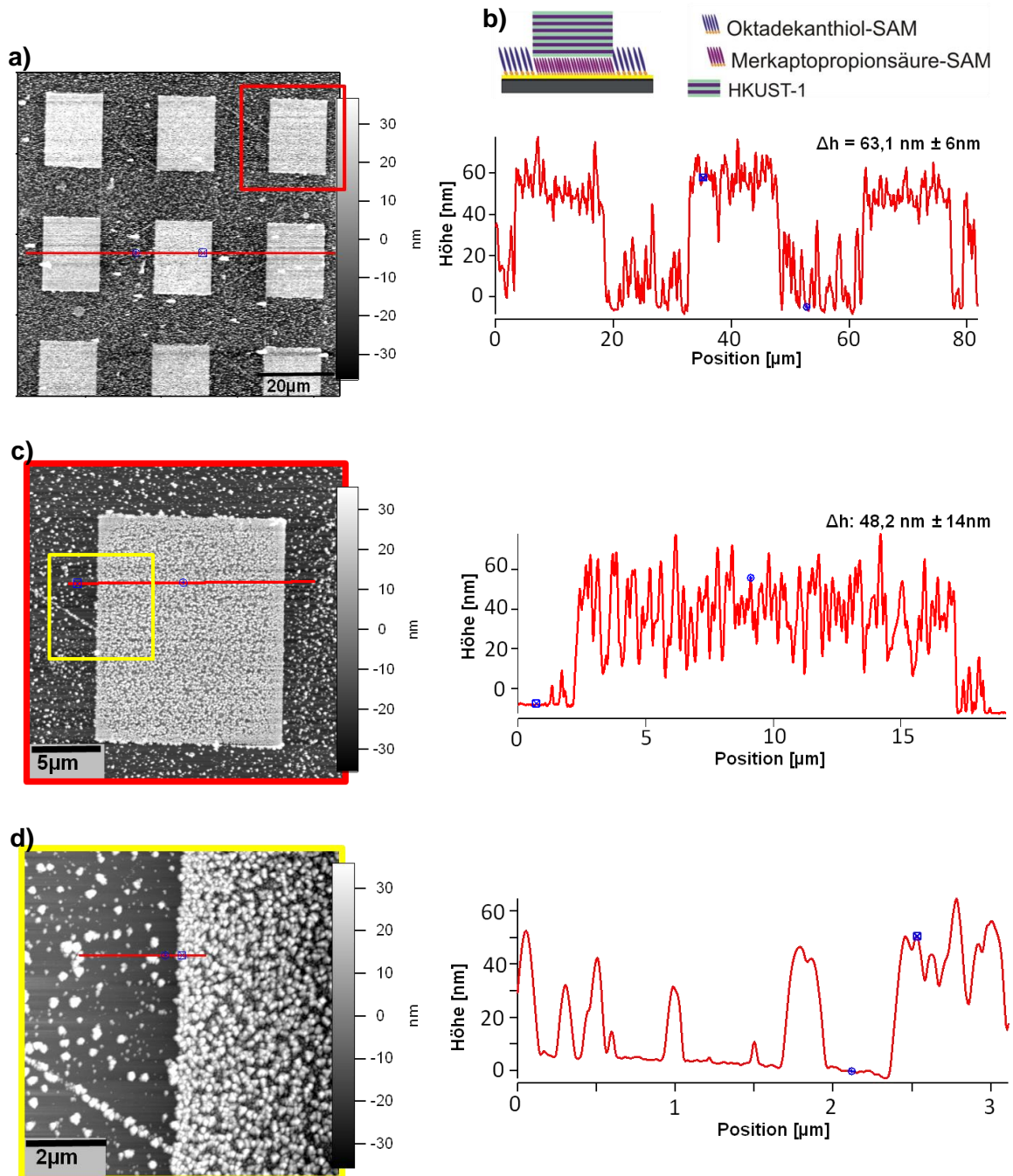


Abbildung 71 Topographiebilder der selektiv aufgewachsenen SURMOFs in unterschiedlichen Vergrößerungen mit entsprechenden Höhenprofilen. Dabei wurde HKUST-1 in 25 Zyklen auf dem grafted MHDA-SAM aufgewachsen. Die Zwischenräume wurden mit Oktadecanthal für das MOF-Wachstum passiviert.

Die Vergrößerung eines SURMOFs in Abbildung 71 b verdeutlicht, dass die Kanten scharf sind und der SURMOF auf der Graftingfläche eher kristallin aufgewachsen ist. Der SURMOF ist großflächig

ortsselektiv auf dem Grafting-SAM gewachsen und setzt sich, mit einer gemittelten Höhe von $48,2 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$, eindeutig von der umgebenden SAM-Matrix ab (vergleiche Höhenprofil rechts).

Der Zoom auf die Kante der MOF-Strukturen im Topographie-Bild (d) des Rasterkraftmikroskops zeigt, dass die Schichten nicht homogen als einzelne Lagen horizontal gewachsen sind, sondern als feine Kristalle auf den gegrifteten MHDA-SAMs aufwuchsen. Ein Höhenprofil dieser Stufenkante (rechts) zeigt eine Höhendifferenz von ca. 51 nm . Die Selektivität des Wachstums von HKUST-1 ist so ausgeprägt, dass sogar auf der Graftinglinie, die die Spitze des Cantilevers verursachte um die Koordinaten der Fläche anzufahren (c), kleine Kristalle entlang des funktionalisierten Substrats ausgerichtet lokalisiert sind. Dennoch kann man von selektiv-aufgewachsenen SURMOFs sprechen, da sich diese klar und deutlich durch ihre Höhe, Packungsdichte und deutlich abgegrenzte Kanten vom Oktadecanthiol absetzen.

Da sich außerhalb der Graftingflächen ebenfalls SURMOF-Kristalle auf dem Oktadecanthiol-SAM befinden, soll eine weitere Vergrößerung der Strukturen die Höhe dieser Kristalle verdeutlichen. Abbildung 71 d zeigt die Kante dieser SURMOF-Fläche. Ebenfalls das nebenstehende jeweilige Höhenprofil über die SURMOF-Fläche und die einzelnen kleinen Kristalle. Die SURMOF-Fläche ist kristallin und der SURMOF scheint als „Cluster“ auf den Graftingflächen zu wachsen.

Im Allgemeinen sind alle gegrifteten MHDA-SAMs selektiv mit SURMOFs bewachsen. Eine Rauigkeitsanalyse der aufgewachsenen MOFs belegt diese Aussage. Die Berechnung der Rauigkeiten (RMS-Werte) der ermittelten Bereiche belegt eine erhöhte Rauigkeit der SURMOFs, im Vergleich zum umgebenden SAM. Die SURMOF-Flächen haben gemittelt eine Rauigkeit von $28,9 \text{ nm} \pm 3,9 \text{ nm}$ und sind etwas rauer als der sie umgebene Oktadecanthiol-SAM, für den eine Rauigkeit von $24,3 \pm 3,1 \text{ nm}$ ermittelt werden konnte.

Auf den Graftingflächen kommt es zu Konglomeratbildung und Kristallwachstum von HKUST-1. Das würde für die höhere Rauigkeit sprechen und kann in Abbildung 71 b in der Topographie beobachtet werden.

Betrachtet man die Topographie des SURMOFs in Abbildung 71 b, so kann man eine Rauigkeit des Substrats von $22,4 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ um die rechteckige Graftingfläche messen, während für den SURMOF auf der Graftingfläche eine Rauigkeit von $25 \text{ nm} \pm 1,2 \text{ nm}$ gemessen werden konnte.

6.1.2.1. Zusammenfassung und Diskussion

MHDA eignet sich sehr gut für die Methode des Nanograftings und ist, im Vergleich zu Merkaptopropionsäure, das geeignetere Thiol für ein anschließendes selektives Wachstum von HKUST-1. Da MHDA einen dichten und gut geordneten SAM ausbildet, ist eine Hauptvoraussetzung zum Aufbau homogener und selektiver SURMOF-Strukturen gegeben^[29].

Da Liu et al. in ihrer Publikation des Nanograftings von einer besseren SAM-Formierung und einem SAM mit weniger Fehlstellen sprachen^[5], könnte die Methode des Nanograftings eine Möglichkeit bieten, besser geordnete SAMs und damit Grundlagen für das MOF-Wachstum zu bieten. Es konnte eine Höhendifferenz der selektiv aufgewachsenen SURMOFs zum Oktadecanthiol-SAM von fast 63,1 nm \pm 6 nm gemessen werden. Das entspricht, bei einer Zyklenzahl von 25, einem Wachstum von 2,5 nm pro Sprühzyklus. AFM-Messungen zeigten bereits im Vorfeld, dass der SURMOF ca. 1,3 nm pro Zyklus anwächst^[78] (allerdings in der Pumpenanordnung). Der SURMOF wächst schneller in der Sprühapparatur, was die Effektivität des Sprühverfahrens unterstützt und mit der Literatur übereinstimmt^[81].

In einem größeren Scanbereich scheinen die SURMOFs sehr homogen und ortsselektiv gerichtet aufgewachsen zu sein. Eine Vergrößerung dieser Strukturen belegt jedoch ein polykristallines Wachstum, das entweder auf den basierenden SAM oder auf die Herstellungsmethode des SURMOFs zurückzuführen sein könnte. Die Herstellung des SURMOFs erfolgte mit der automatischen Sprühapparatur, wodurch benutzerdefinierte Fehler während des Aufbaus bereits umgangen werden. Das selektive Wachstum der aufwachsenden Strukturen konnte in diesem Kapitel jedoch belegt werden. Um die Ordnung der Strukturen eingehender bewerten zu können, müssten ortsaufgelöste Röntgendiffraktogramme der Probe aufgenommen werden. Erste Messungen an strukturierten Substraten werden in Kapitel 7 vorgestellt und diskutiert. Bisher konnten noch keine Diffraktogramme an nm-/bzw. μ m-strukturierten (Grafting) SURMOF-Substraten erhalten werden.

6.2. Nanoshaving von lateral strukturierten SURMOFs

6.2.1. Nanoshaving am Beispiel selektiv aufgewachsener HKUST-1 Strukturen auf funktionalisierten Oberflächen

Metall-organische Gerüststrukturen stellen eine neue Klasse poröser Materialien dar. Im Fokus der Wissenschaft spielt die Definierbarkeit der Porengröße eine entscheidende Rolle. Pulver-MOFs zeigen statistisch verteilt auf der Oberfläche alle Orientierungen, die das Material haben kann. SURMOFs hingegen werden auf Oberflächen aufgebaut und zeichnen sich, im Vergleich zu partikulären MOFs, durch eine einheitliche Orientierung der Kristallstruktur relativ zur Oberfläche aus.

Dabei wäre es für Anwendungen im Bereich der Speicherung oder der Filtration von Gasen von Vorteil, unterschiedlich große Poren auf der Oberfläche aufzubauen und Eigenschaften unterschiedlicher SURMOFs zu kombinieren. Großflächig kann das bereits während des Aufbaus dieser SURMOFs erfolgen, jedoch ergeben sich damit unterschiedliche horizontale Schichten^[150]. Benötigt man jedoch eine abweichende Porengröße, umgeben von einer anderen in einer Ebene, zum Beispiel für den Einsatz der Einlagerung verschiedener Stoffe oder auch im Bereich der Sensorik oder Pharmazie (*Drug release*), so kann das mit Nanoshaving gezielt und im Nanomaßstab bzw. Submicromaßstab generiert werden.

6.2.1.1. AFM- und FT-IR-ATR Charakterisierung vor dem Nanoshaving

Abbildung 72 zeigt exemplarisch die Topographie einer Stempelfläche mit einem selektiv aufgewachsenen SURMOF, auf gestempelten MHDA-SAMs. Dabei wuchs der SURMOF HKUST-1 auf dem Carboxy-terminiertem SAM (MHDA) auf, der mittels Mikrokontakt-Stempel-Technik (vergleiche Kapitel 2.4.1), in den Dimensionen von 50 µm x 50 µm über eine Probenoberfläche von 500 µm x 500 µm, strukturiert auf das Goldsubstrat aufgebracht wurde. Abbildung 72 zeigt einen SURMOF auf einer einzelnen Stempelfläche (MHDA) in der umgebenden SAM-Matrix (Dekanthiol). Der SURMOF setzt sich klar, durch eine homogene und einheitlich hellere Fläche, von dem ihn umgebenden Dekanthiol-SAM ab. Anhand des Höhenprofils kann für HKUST-1 eine Höhe von 43,1 nm ± 3 nm bei 50 Zyklen bestimmt werden. Die Rauigkeit des SURMOFs beträgt 28,5 nm ± 0,9 nm, die des umgebenden SAMs 16,6 nm ± 1 nm.

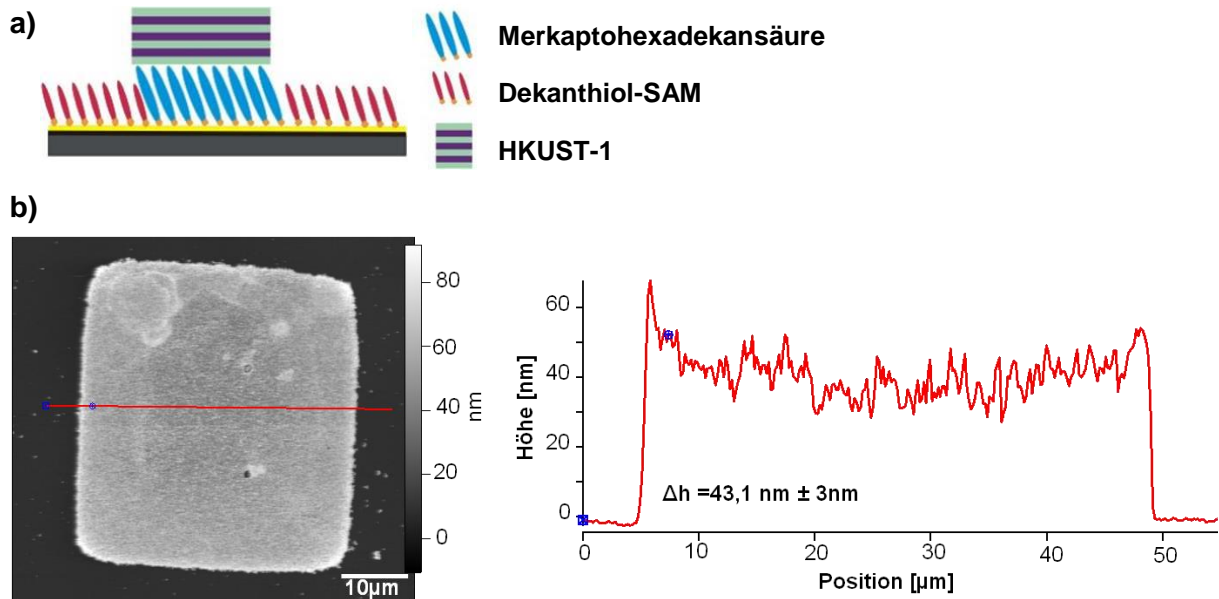


Abbildung 72 AFM Topographiebild eines selektiv aufgewachsenen HKUST-1 SURMOFs auf einem großflächig lateral strukturierten MHDA-SAM (b), mit dem entsprechenden Höhenprofil (gemittelt über 10 Scanlinien) zur Bestimmung der Höhe der aufgewachsenen Strukturen(c). a) zeigt die zugehörige Schemazeichnung.

Um nachzuweisen, dass sich MOF-Material auf der Stempelfläche befindet, wurde neben der topographischen Information die Methode des FT-IR-ATR-imagings hinzugezogen. Mit dieser Mikroskopiemethode ist es möglich, ortsselektiv chemische Informationen über die Probenoberfläche zu erhalten (vergleiche Abbildung 73, FT-IR-ATR-imaging). Dabei wird der im Mikroskop sichtbare Oberflächenbereich in einzelne Pixel unterteilt, von denen simultan jeweils ein komplettes FT-IR-Spektrum aufgenommen wird. Im Anschluss kann dann eine Verteilung bestimmter Schwingungsmoden, über den untersuchten Oberflächenbereich, dargestellt und somit die Verteilung z.B. einer bestimmten chemischen Spezies auf der Oberfläche untersucht werden.

Da HKUST-1 aus Kupferacetat und Benztricarbonsäure (BTC) hergestellt wird, bietet sich die Carbonylbande des MOFs (C=O-Schwingung der Säuregruppe) ideal zur Identifikation an.

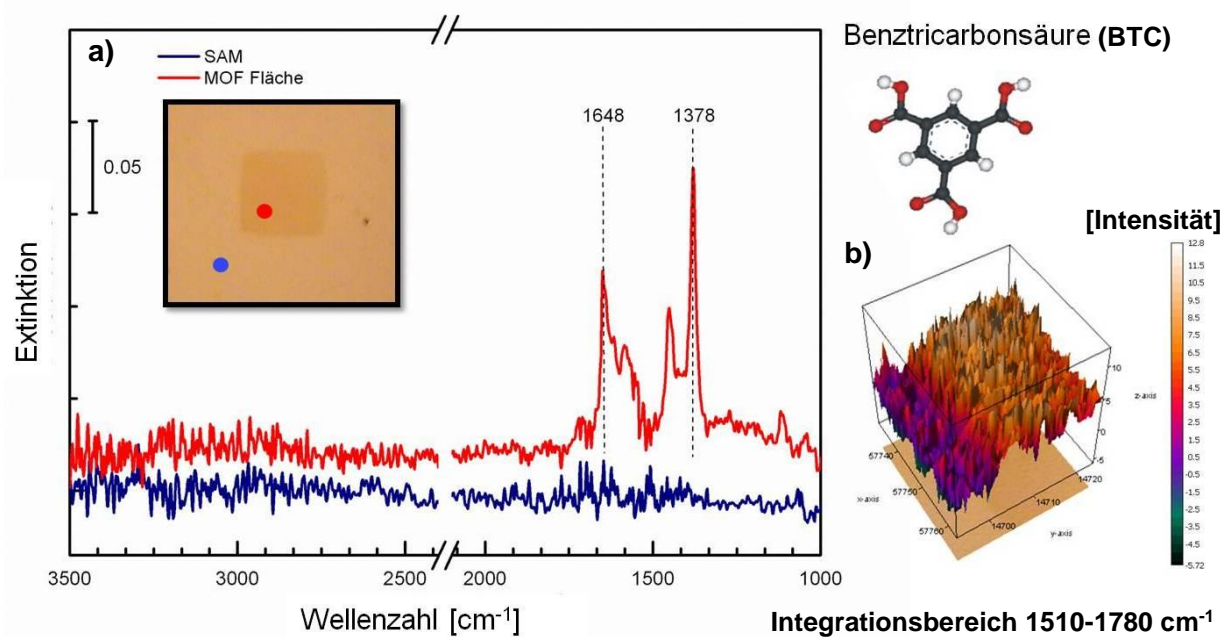


Abbildung 73 FT-IR-ATR Analyse der auf gestempelten SAMs aufgebauten MOF-Strukturen.

Tabelle 4 Zuordnungen der Banden in Abbildung 73.

Nr.	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung
1	1378 vs	C=O symmetrische Streckschwingung
2	1651 vs	C=O asymmetrische Streckschwingung

Die in Abbildung 73 b dargestellten FT-IR-ATR-imaging Daten zeigen die Verteilung der C=O-Bande (roter Punkt im Lichtmikroskopiebild, rotes Spektrum) als dreidimensionalen Plot über den betrachteten Oberflächenausschnitt (Lichtmikroskopiebild). Außerhalb der Stempelflächen und somit auf der reinen Dekanthiol-Matrix (blauer Punkt, blaues Spektrum) ist diese Bande nicht zu finden, wobei MHDA diese Bande aufweisen sollte (vergleiche Tabelle 4 Zuordnungen der Banden in Abbildung 73). Ursache hierfür ist die sehr geringe Schichtdicke des SAMs und die geringe Nachweisempfindlichkeit des Detektors. Diese Messung wurde als Referenzmessung durchgeführt um zu belegen, dass diese Methode als bildgebendes Nachweisverfahren zur chemischen Charakterisierung der SURMOFs auf -mittels μ CP lateral strukturierten MHDA Substrat- geeignet ist.

6.2.1.2. AFM- und FT-IR-ATR-Ergebnisse nach dem Nanoshaving

Nach dem SURMOF-Wachstum und der Charakterisierung mittels AFM, wurde mit der AFM-Spitze ortsselektiv Material von der MOF-Oberfläche abgetragen. Abbildung 74 a zeigt einen Teil des gestempelten und aufgewachsenen Bereichs im AFM-Topographiebild nach dem Nanoshaving.

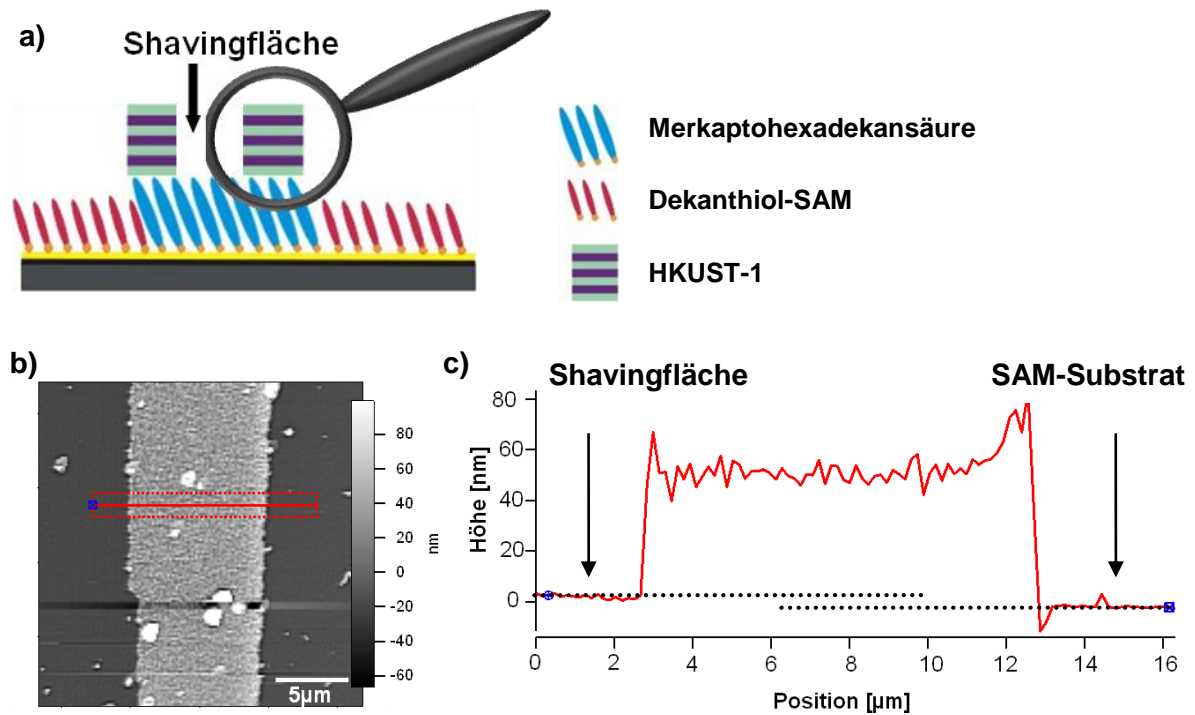


Abbildung 74 (AFM) Ausschnitt des ortsspezifisch aufgewachsenen SURMOFs nach dem Nanoshaving. a) Schemazeichnung, b) Topographische Aufnahme der Oberfläche nach dem Nanoshaving. c) zeigt das der Topographie entsprechende Höhenprofil. Die gestrichelten Linien verdeutlichen den geringen Höhenunterschied des SAM-Substrats und der Shavingfläche.

Es bleibt eine Wand aus HKUST-1 Material stehen, die im Linienscan genauer charakterisiert werden kann. Dabei ist zu beachten, dass das Material selektiv und in einer definierten Tiefe von der Oberfläche entfernt wurde. Somit wurde eine breite MOF-Fläche mit der Spitze des Cantilevers zu einer schmalen MOF-Mauer modifiziert, wobei das Substrat nicht beschädigt wurde. Die Höhendifferenz zwischen der Shaving-Fläche und dem Dekanthiol SAM beträgt etwa $0,6 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$, was in etwa dem theoretischen Höhenunterschied von Dekanthiol zu Merkptohexadekansäure von ca. $0,8 \text{ nm}$ entspricht, wenn man die Moleküllängen und den Neigungswinkel der SAM-Moleküle berücksichtigt. Der experimentell ermittelte Wert entspricht der theoretischen Berechnung, was für ein Shaving exakt bis auf den darunterliegenden MHDA-SAM spricht.

Bezieht man nun das Phasenbild in die Analyse mit ein, so bekommt man weitere Informationen über die Shavingfläche. Abbildung 75 stellt die Informationen der Oberflächenbeschaffenheit im Topographie- und Phasenbild gegenüber.

Während die Topographie der mittels Shaving hergestellten Fläche sehr homogen erscheint, zeigt das Phasenprofil ein eindeutiges Linienmuster, dass auf die Scanrichtung der Probe parallel zur Längsachse des Cantilevers während des Shaving zurückzuführen ist. Da die Spitze des Cantilevers die MOF-Strukturen nicht flächig abtragen kann, und die Linienbreite während des Shavings nicht zu dicht eingestellt wurde, ergeben sich Nanostrukturen, die in dem Phasenprofil zu erkennen sind. Auf der

Oberfläche sind noch geringe Materialunterschiede detektierbar (siehe Phasenkontrast der Shavingfläche).

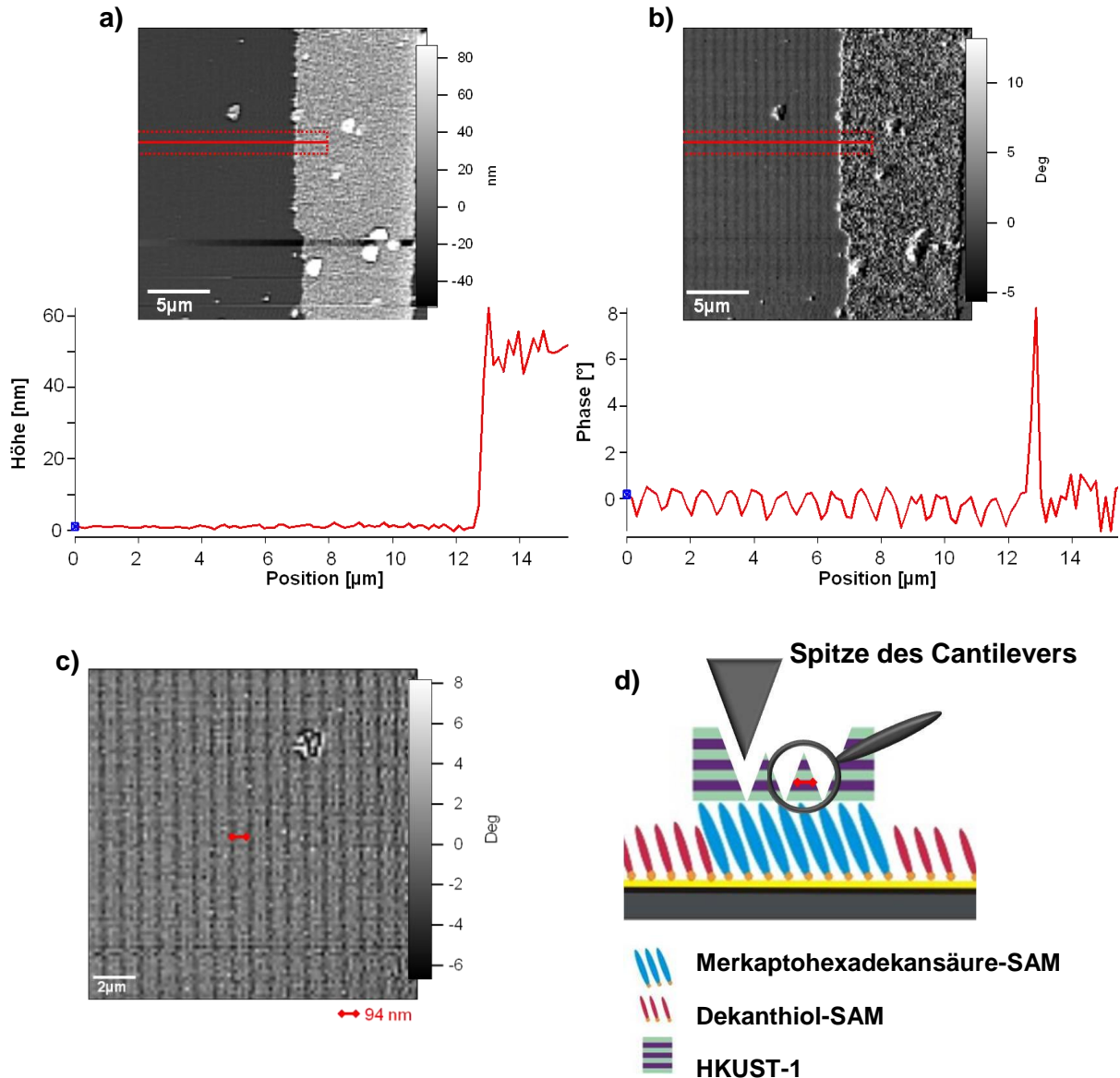


Abbildung 75 a) Topographiebild (AFM) mit entsprechendem Höhenprofil. b) zeigt die Phaseninformation (AFM) mit entsprechendem Phasenbild der mittels Shaving modifizierten SURMOF-Struktur. c) zeigt einen Zoom in die Shavingfläche mit der Identifikation der Linienbreite und d) verdeutlicht als Schemazeichnung die abgebildeten Strukturen.

Die lichtmikroskopischen und rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass mittels Shaving ortsselektiv MOF-Material an den gewünschten Stellen abgetragen werden konnte.

Bei einer Liniendichte von 256 Linien auf 25 μm ergibt sich eine Linienbreite von 97 nm, pro Scan der Spitze des Cantilevers, für den Shavingprozess. Die Kalibrierung des Cantilevers ergab eine Federkonstante von 35,62 nN/nm. Verrechnet mit der Biegung des Cantilevers und dem verwendeten Setpoint ergibt sich eine Kraft von 6,34 μN, mit der die MOF-Strukturen manipuliert wurden.

Um nachzuweisen, dass sich kein oder nur noch sehr wenig MOF-Material im inneren der Stempelfläche befindet, wurde nochmals die Methode des FT-IR-imagings hinzugezogen. Da in vorangegangenen Messungen (vergleiche Abbildung 73 und Tabelle 4) die Carbonylschwingungen auf der MOF-Fläche detektiert werden konnten, sollte diese Bande im Shavingbereich (vergleiche Abbildung 76 a, Lichtmikroskopiebild, blauer Punkt, blaues Spektrum) nicht mehr zu finden sein, da der MOF großflächig und ortsselektiv entfernt wurde. Das blaue IRRA-Spektrum zeigt in diesem Bereich keine spezifischen Carbonylbanden des Liganden Benztricarbonsäure, wie sie im roten Spektrum zu finden sind (vergleiche Tabelle 5).

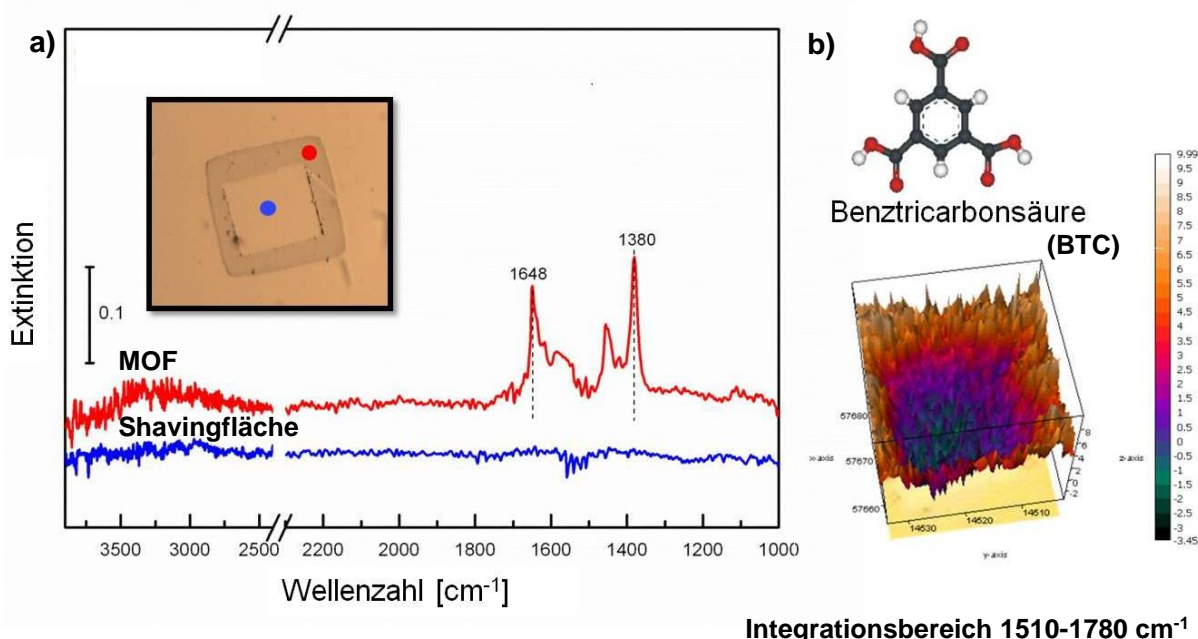


Abbildung 76 FT-IR-ATR-Analyse der Shavingfläche eines SURMOFs, der mittels Nanoshaving von der Oberfläche entfernt wurde. a) Das Lichtmikroskopiebild zeigt die Messstellen auf der Shavingfläche (blauer Punkt) und des selektiv aufgewachsenen SURMOFs (roter Punkt) mit den entsprechenden IRRA-Spektren. b) zeigt die Intensität der Carbonylschwingung des Liganden (BTC), als dreidimensionalen Plot, lateral verteilt auf der Oberfläche.

Tabelle 5 Zuordnungen der Banden in Abbildung 76.

Nr.	Wellenzahl [cm^{-1}]	Bandenzuordnung
1	1648	C=O asymmetrische Streckschwingung
2	1380-1440	C=O symmetrische Streckschwingung

Die Carbonylbande des MOFs (1648 cm^{-1}) ist innerhalb der Shavingfläche im FT-IR imaging nicht erkennbar. Mittels Shaving konnte selektiv MOF entfernt und im FT-IR Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden. Die verbleibenden Reste auf der Oberfläche sind so gering, dass diese zwar mittels AFM detektiert werden konnten, aber im FT-IR unterhalb der Empfindlichkeit des eingesetzten Detektors liegen.

Da sich die SURMOFs mittels FT-IR imaging mit dem ATR Kristall (siehe Kapitel 3.2.3) von der Oberfläche ablösen ließen, wurde für die weiteren Ergebnisse eine neue Probe mittels μ CP lateral strukturiert und HKUST-1 auf den gestempelten Bereichen synthetisiert. Dabei sind die chemische Zusammensetzung und die Herstellungsweise identisch mit denen der vorher dargestellten Ergebnisse, die Schichtdicke des MOFs ist jedoch abweichend.

Eine weitere Probe wurde durch Nanoshaving so manipuliert, dass nicht das gesamte Material innerhalb der Stempelfläche abgetragen wurde, sondern nur ein Teil. Dazu wurde HKUST-1 mit 40 Zyklen auf der lateral strukturierten Oberfläche aufgebaut, um die selektiv aufgewachsenen SURMOF-Strukturen an sich zu modifizieren.

Abbildung 77 zeigt die Topographie eines selektiv aufgewachsenen HKUST-1 SURMOFs nach dem Nanoshaving. Der Linienscan (b) und der Kontrast im Topographiemodus (a) zeigen dabei eindeutig den Abtrag von Material mittels Nanoshaving auf den Stempelflächen.

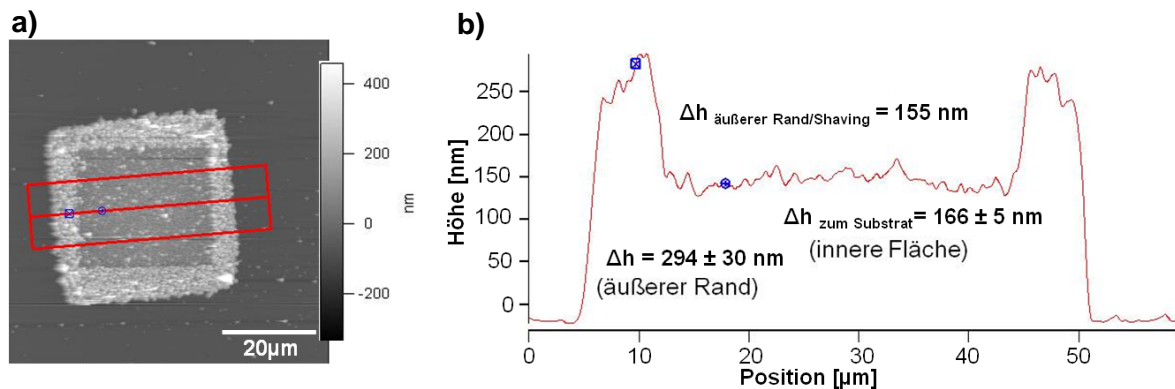


Abbildung 77 (a) Topographiebild des, auf MHDA selektiv aufgewachsenen, SURMOFs nach dem Nanoshaving mit dem zugehörigen Höhenprofil (b), über den in (a) rot gekennzeichneten Bereich.

Der SURMOF wurde auf einer mit MHDA vorstrukturierten Fläche von $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ aufgewachsen, und innerhalb dieser Strukturen über eine Fläche von ca. $30 \mu\text{m}$ entfernt. Dabei wurden nur die oberen Lagen des SURMOFs abgetragen, sodass ein Rand der Strukturen als Referenz stehen blieb. Somit ergab sich ein Höhenunterschied zum äußeren Rand der Strukturen von $294 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$. Mittels Shaving wurden 155 nm MOF abgetragen.

6.2.1.3. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde das Nanoshaving an selektiv aufgewachsenen SURMOFs vorgestellt. Zur Entfernung des SURMOF-Materials von der Oberfläche wurde ein Cantilever gewählt, der einen Spitzendurchmesser von 25 nm besitzt, um möglichst viel Material von der Oberfläche großzügig abzuschaben. Nach dem Nanoshaving wurde die Shavingfläche mittels Rasterkraftmikroskopie noch einmal genauer charakterisiert. Es konnten Nanostrukturen detektiert werden, die auf die

Bewegungsrichtung des Cantilevers während des Shavings zurückzuführen sind. Dabei wurden linienförmige Nanostrukturen von 94 nm Breite ermittelt, die in Relation zur Liniendichte und der eingesetzten Spitze stehen. Tulpar et al. berichten in ihrer Veröffentlichung^[180] ebenfalls von beobachteten Nanostrukturen. Dabei beschreiben sie Linien im Bereich von 25 nm die in Korrelation zur Geometrie der eingesetzten Spitzen stehen.

Um daher noch gezielter und definierter SURMOF-Material von der Oberfläche abzutragen, hätte eine höhere Liniendichte eingesetzt werden müssen, da Nanometerstrukturen von HKUST-1 auf der Oberfläche verblieben. Aufgrund der Spitzengeometrie des verwendeten Cantilevers blieben nur geringe Reste des MOFs auf der Oberfläche zurück, die mittels FT-IR-ATR-Spektroskopie nicht detektierbar waren. Dazu kommt ebenfalls, dass der ATR-Kristall während der FT-IR-Spektroskopie zur Messung direkten Kontakt mit der Oberfläche haben muss. Die verbleibenden großen SURMOF-Wände am Rande der Shavingflächen auf dem Substrat verhinderten sterisch einen direkten Kontakt zur Shavingfläche innerhalb der 50 µm x 50 µm SURMOFs, sodass im FT-IR-ATR-Spektrum diese spezifischen Banden nicht auftraten.

Die eingesetzte Kraft der Spitze auf die Oberfläche betrug 6,34 µN und ist, verglichen mit der Kraft zur Nanostrukturierung von SAMs auf Oberflächen (10 nN)^[180], extrem hoch. Allerdings ist hier zu berücksichtigen, dass sich das Material ebenfalls extrem unterscheidet. Während Tulpar et al. mit relativ kurzen Thiolmolekülen gearbeitet hat, stellt ein SURMOF auf der Oberfläche ein mechanisch sehr stabiles System dar, mit einem Young-Modul von etwa 10 GPa^[181], weshalb auch eine erhöhte Kraft zum Entfernen des Materials aus der SURMOF-Oberfläche benötigt wird.

6.2.2. Nanoshaving zur Kombination von MOFs in einer homogenen MOF-Schicht

Die folgenden Experimente wurden bereits durchgeführt, müssen aber in Folgeversuchen eingehender charakterisiert und verifiziert werden. Daher wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben, was möglich ist und möglich sein könnte.

Ziel des folgenden Projektes ist es, Material innerhalb bestehender MOF-Strukturen mittels AFM-Spitze zu entfernen, und diese „Löcher“ mit einem neuen MOF-Material aufzufüllen. Somit können in die existierenden MOF-Schichten Gerüststrukturen mit anderen Eigenschaften (z.B. Porengrößen) integriert werden, in denen spezifisch Moleküle gebunden und miteinander wechselwirken können. Abbildung 78 zeigt die schematische Vorgehensweise des Versuches. Zuerst wurde eine homogene MOF-Schicht des [Cu(ndc)(dabco)_{0,5}] Netzwerkes mit der Pumpenanordnung auf einer SAM-funktionalisierten Goldoberfläche aufgebaut und die Ordnung der Strukturen mittels XRD überprüft.

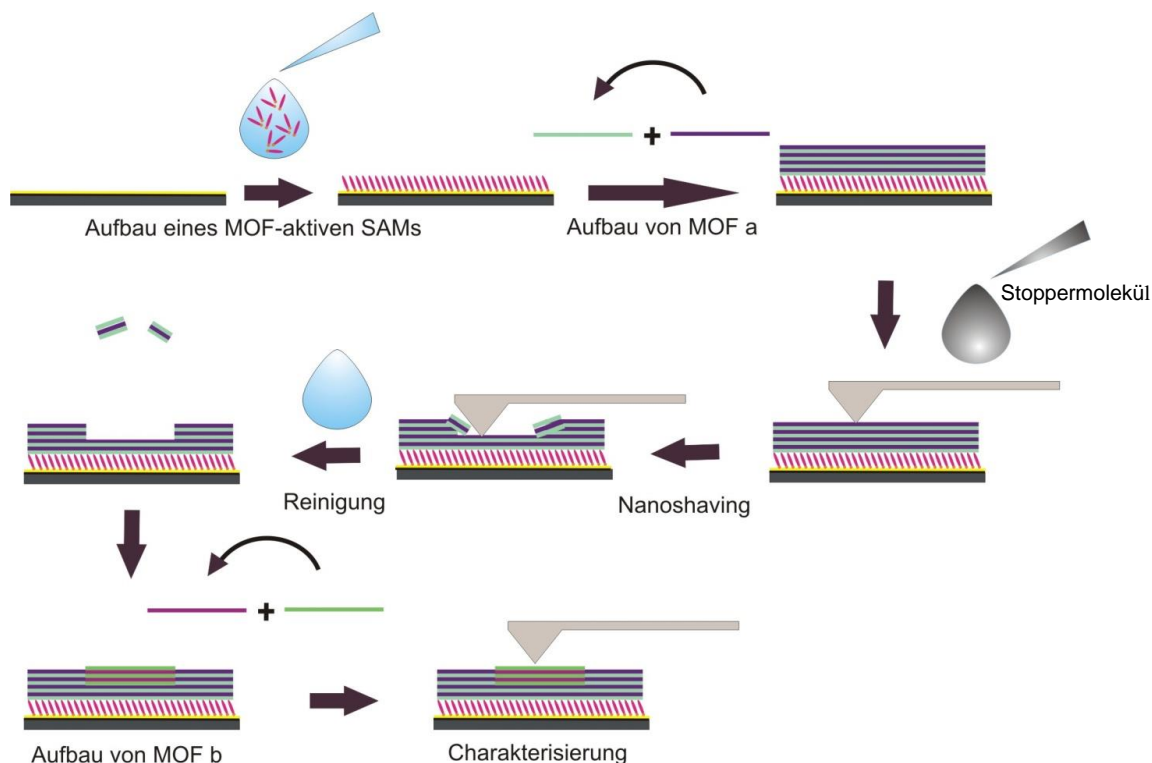


Abbildung 78 Schematische Vorgehensweise zum Aufbau neuen MOF-Materials in den, durch Shaving freigelegten, MOF-Gerüsten.

Um den Aufbau weiterer MOF-Schichten, außerhalb des späteren Shaving-Bereichs zu vermeiden, wurde die MOF Oberfläche mittels einer Funktionalisierung -eine Art Stoppermolekül (DMAP-Dimethylaminopyridin)- gegenüber weiterem MOF-Wachstum passiviert. Dazu wurde die frisch präparierte MOF-Schicht in eine Lösung aus Essigsäureanhydrid und Dimethylaminopyridin in DMF eingelegt, um diese chemisch zu passivieren und erst im Anschluss mit dem Rasterkraftmikroskop bearbeitet, um frische, reaktive MOF-Schichten während des Shavings zu erhalten, die weiter aufwachsen können. Die Wirksamkeit des „Stoppers“ wurde mittels QCM überprüft und als positiv nachgewiesen. Der Einsatz des Stoppermoleküls ist bei diesem Versuch essentiell, da die mit der Shavingmethode abgetragenen MOF-Schichten in-situ wieder aufgefüllt werden sollen. Die MOF-Matrix um den strukturierten Bereich soll dabei keinesfalls weiter aufgebaut werden, da die gewollt entstandene Lücke im MOF sonst nicht zu schließen ist und im Topographiemodus des AFMs kein reduzierter Höhenunterschied feststellbar sein wird.

Der Aufbau der $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0,5}]$ -Schichten (vergleiche Abbildung 78 (MOF a)) im Rasterkraftmikroskop wurde analog zum bisherigen Aufbau in der Pumpenanordnung durchgeführt. Dazu wurden nacheinander Lösungen aus Cu^{2+} -Ionen und ein Gemisch aus ndc (Naphthalindicarboxylat) und dabco (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) in Ethanol in die Flusszelle, mit jeweils unterschiedlichen Inkubationszeiten, injiziert. Die Oberfläche in der Flusszelle wurde zwischen

den Inkubationszeiten jeweils mit Ethanol gespült, um ein „Layer-by-Layer-Wachstum“ zu gewährleisten und überschüssige Moleküle aus der Zelle zu entfernen.

6.2.2.1. Ergebnisse

Abbildung 79 zeigt eine behandelte MOF-Schicht, bestehend aus $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ auf einem funktionalisierten SAM. Die Oberfläche ist homogen mit MOF bewachsen und bereits mit dem Stopper (DMAP) belegt. Abbildung 79 a zeigt die unbearbeitete $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ -Oberfläche vor dem Nanoshaving. XRD Ergebnisse (hier nicht gezeigt) belegten, dass die MOF-Schichten geordnet auf der Oberfläche vorliegen. Die geringe Rauigkeit der MOF-Oberfläche von 11,8 nm unterstützt die Annahme geordneter MOF-Schichten.

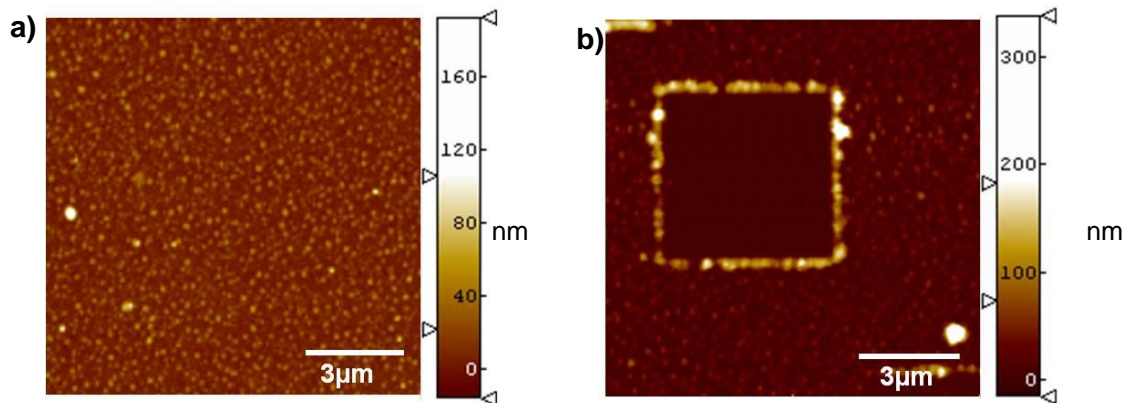


Abbildung 79 Topographische AFM-Aufnahmen der homogenen MOF-Schicht $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ im direkten Vergleich vor (a) und nach (b) dem Nanoshaving.

Mit einer erhöhten Kraft auf den Cantilever, der fast ausschließlich zur topographischen Abbildung eingesetzt wurde, konnten im Kontakt-Modus des Rasterkraftmikroskops Schichten des $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ aus der Oberfläche entfernt werden (siehe Abbildung 79 b). Nach dem Shaving konnte eine Höhendifferenz von 11,1 nm in der Topographie des AFMs ermittelt werden.

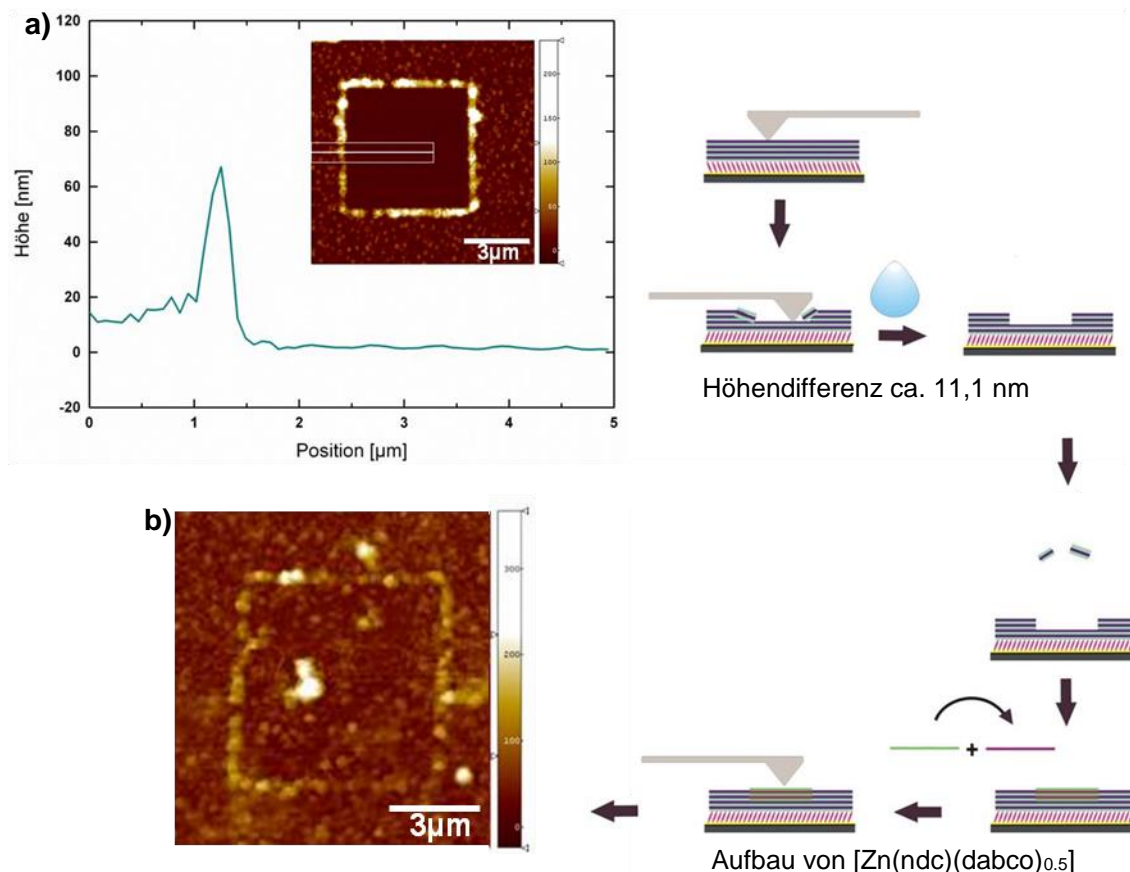


Abbildung 80 Shavingfläche der $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ -Oberfläche vor dem Auffüllen mit $\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}$ (a) und nach dem Aufbau des Zink-basierten MOFs innerhalb der Shavingfläche (b). Die schematischen Teilprozesse werden rechts im Bild dargestellt.

Abbildung 80 b zeigt eine AFM-Topographieaufnahme der Oberfläche nach dem Wiederaufbau der MOF-Oberfläche, diesmal jedoch mit dem Zink-basierten $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$. Dabei handelt es sich um exakt die gleiche Stelle auf der Probenoberfläche.

Es wird deutlich, dass die mittels Shaving modifizierte Oberfläche erneut aufgefüllt werden konnte und der eingesetzte Stopper auf der umgebenden MOF-Fläche, ein Weiterwachsen des Netzwerkes verhinderte. Die Shavingfläche selbst kann nur noch durch die Kante von der umgebenden MOF-Matrix identifiziert werden.

6.2.2.2. Zusammenfassung und Diskussion

Das Nanoshaving von SURMOFs kann zur Kombination von MOFs und somit einer Variation der Eigenschaften, z. B. der Porengröße, ortsselektiv und im Mikro- bzw. Nanometermaßstab, innerhalb der Gerüststrukturen genutzt werden. So kann die Shavingfläche, in der der MOF entfernt wurde, beispielsweise mit einem zweiten MOF anderer Porengröße oder Komponenten aufgefüllt und innerhalb der Gerüststrukturen eingelagert werden. Interessant wäre diese Form der Anordnung für die Einlagerung und Separation von Gasen.

Bisher war es lediglich möglich homogene SURMOF-Schichten horizontal auf dem Substrat aufwachsen zu lassen, und diese nicht innerhalb einer Lage in der Ebene zu kombinieren^[79]. Shekhah et al. zeigen in ihrer Veröffentlichung der MOF – auf MOF Heteroepitaxie das $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ geordnet und kontrolliert auf $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ synthetisiert werden kann. Mittels Nanoshaving kann jedoch in einem bestehenden $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ -SURMOF ein anderer MOF mit Zink als Metallion eingefügt werden und ermöglicht somit die Variation und Kombination von Eigenschaften zweier MOFs innerhalb einer Ebene.

Da nachgewiesen ein bestimmter Bereich aus einer geordneten MOF-Schicht entfernt und aufgefüllt werden kann, bieten sich nun neue Möglichkeiten der MOF-Synthese, wobei dieser Vorgang in Zukunft weiter und genauer charakterisiert werden muss. Der Nachweis über das Auffüllen der Shavinglücke mit einem zweiten MOF sollte mittels TOF-SIMS erfolgen.

6.3. Biologische Anwendungen

hGBP1 gehört zu den Interferon-induzierten GTPasen mit katalytischer Aktivität bei der Hydrolyse von Guanosintriphosphat (GTP) zu Guanosindiphosphat (GDP) und Guanosinmonophosphat (GMP).

In diesem Projekt wurde die Struktur und Aktivität des immobilisierten humanen Guanylat-bindenden Proteins (hGBP1) als Modellsystem auf Oberflächen mit verschiedenen Oberflächentechniken untersucht. Dabei ist die Aktivität des Proteins abhängig von der Orientierung relativ zum Substrat. Für das immobilisierte hGBP1 werden verschiedene Orientierungen (aufrecht oder liegend, vergleiche Abbildung 81) auf der Oberfläche vermutet.

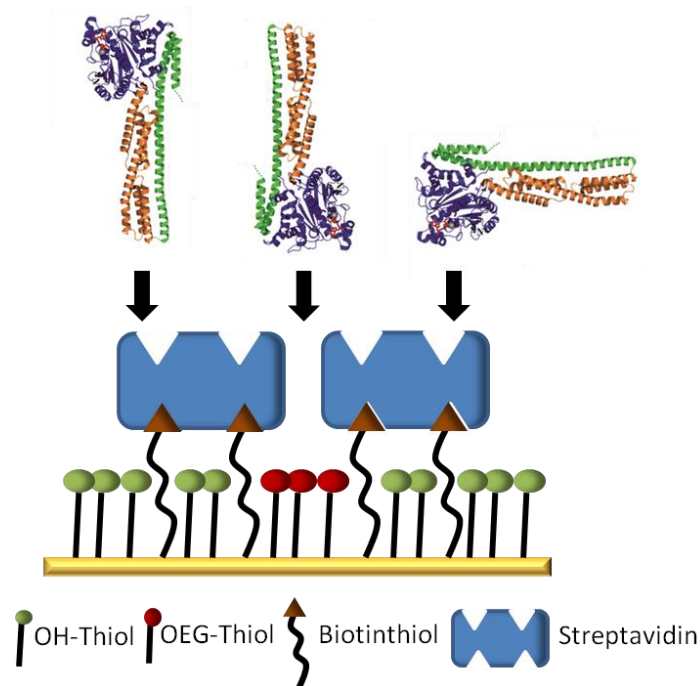


Abbildung 81 Vermutete Orientierungen des hGBP1 auf der Oberfläche.

Die Rasterkraftmikroskopie stellt mit den Methoden des Shavings und Graftings zwei besondere Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation dar und dient damit der Strukturaufklärung hinsichtlich der geometrischen Orientierung des immobilisierten Proteins auf der Oberfläche.

Immobilisiert wurden verschiedene Mutanten des Proteins auf einer biotinylierten Oberfläche mit variierenden Biotinankern, nachdem sie an Streptavidin gebunden wurden, um die Orientierung des Proteins auf der Oberfläche zu bestimmen. Neben der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (engl. Surface plasmon resonance spectroscopy, SPR) zur kinetischen Bestimmung der Protein-Protein-Interaktionen an Oberflächen wurden weitere Verfahren, wie die Rasterkraftmikroskopie oder die Quarzkristall-Mikrowaage, zur Bestimmung der Schichtdicke und der Aktivität auf der Oberfläche hinzugezogen^[28]. In dieser Arbeit wird sich lediglich auf die geometrische Orientierung des Proteins mittels Rasterkraftmikroskopie beschränkt und diese Vorgehensweise der

Strukturaufklärung genauer beschreiben. Die SPR- und QCM-Daten können ergänzend, in der aus diesen Ergebnissen resultierenden Veröffentlichung, eingesehen werden^[28].

6.3.1. Nanoshaving der homogen belegten Proteinoberfläche zur Strukturaufklärung von immobilisierten Proteinen (top-down Verfahren)

6.3.1.1. AFM-Nanoshaving

Bei einer Oberfläche, die homogen mit den Komponenten (SAM, Biotinthiol/OH-Thiol, Streptavidin und einzel- bzw. doppelbiotinylierter Mutante des hGBP1) bedeckt wurde, konnte ein Shaving mit dem Rasterkraftmikroskop durchgeführt werden. Abbildung 82 zeigt die Ergebnisse des Shavings homogen bedeckter Oberflächen. Dabei wurde auf einem Biotinthiol-SAM Streptavidin angekoppelt und daran die Einzelmutante Q577C und die Doppelmutante Q577C/K485C immobilisiert (siehe Kapitel 2.3.4.2). Die AFM Aufnahmen in Abbildung 82 zeigen eine geschlossene homogen-dichte Bedeckung der Oberfläche für beide mutierten Proteine. Mittels Nanoshaving wurde ein „Loch“ in die homogene Oberfläche gekratzt, das in den Topographiebildern dunkel dargestellt ist.

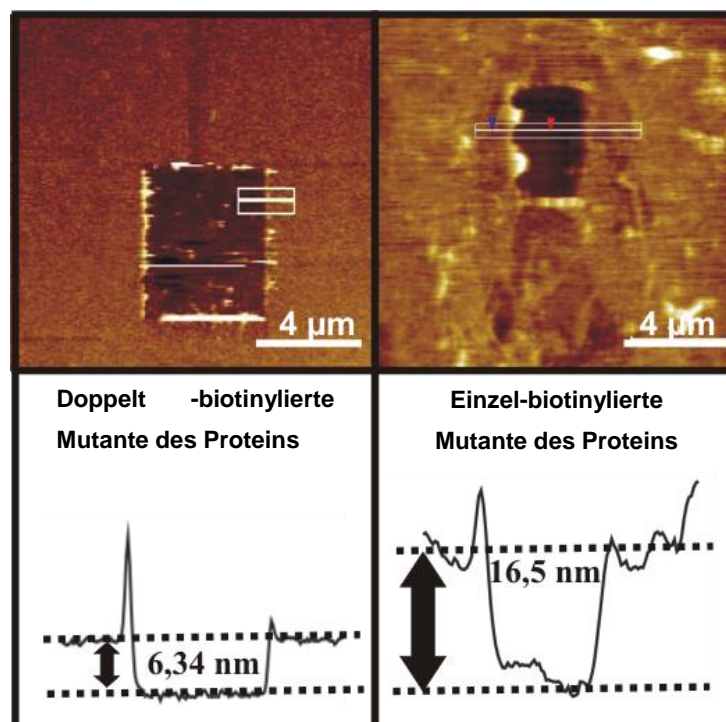


Abbildung 82 AFM Topographiebild nach dem Shaving der immobilisierten hGBP1 Mutanten auf der homogen bedeckten Streptavidin-/Biotinoberfläche, mit den entsprechenden Höhenprofilen im Linienscan.

Allgemein konnte dem Multikomponentensystem von Streptavidin mit hGBP1 mittels Shaving die obere Proteinlage abgenommen werden. Dafür ergab sich eine Höhendifferenz von $165 \pm 10 \text{ \AA}$ für die einfach-biotinylierte Mutante (Q577C) und $63,4 \pm 10 \text{ \AA}$ für die zweifach-biotinylierte Mutante des hGBP1. In vorherigen Studien^[18,182] und im Referenzsystem des Streptavidins auf lateral strukturierten

Oberflächen konnte für das immobilisierte Streptavidin eine Höhe von $42,2 \pm 10 \text{ \AA}$ ermittelt werden. Subtrahiert man diese Höhe von den experimentell ermittelten AFM-Daten, so ergeben sich Schichtdicken von $21,2 \pm 10 \text{ \AA}$ für die Doppelmutante und $122,8 \pm 10 \text{ \AA}$ für die Einzelmutante Q577C des hGBP1.

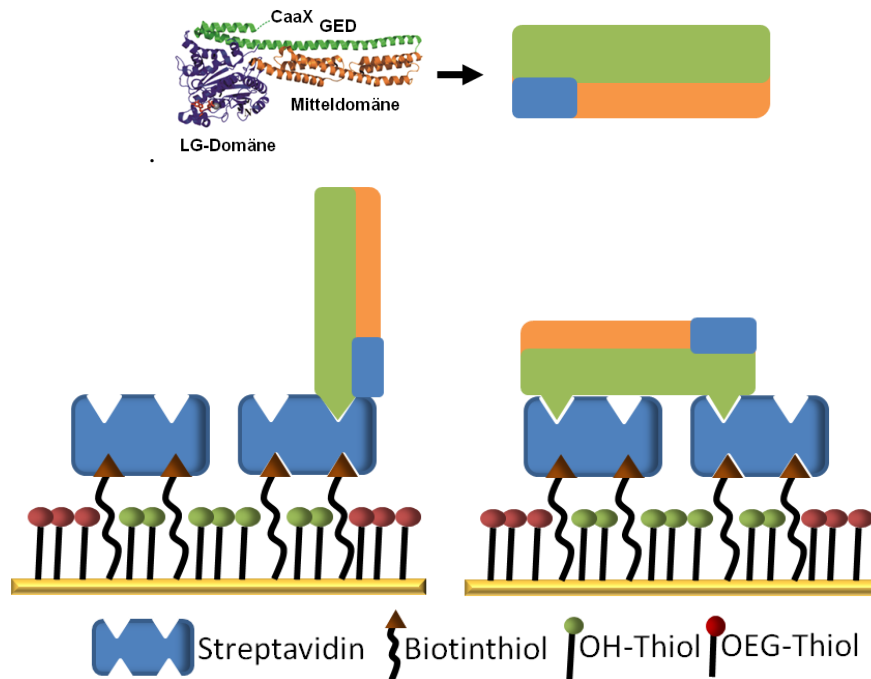


Abbildung 83 Orientierungen der immobilisierten Mutanten des hGBP1 auf der Streptavidinoberfläche.

Vergleicht man die Shavingergebnisse dieser immobilisierten Proteinlagen mit den Dimensionen des sowohl einfach- als auch doppelt-biotinylierten hGBP1 (Abbildung 82), so entsprechen die praktisch ermittelten Dimensionen den theoretischen Dimensionen der Länge ($120\text{-}130 \text{ \AA}$) und der Breite ($30\text{-}40 \text{ \AA}$) des Proteins und den mittels μCP hergestellten Referenzsystemen.

Mit diesen Werten und den ebenfalls durchgeführten SPR-Messungen, die eine Belegung der Oberflächen mit den Komponenten darstellen (die Daten sind hier nicht gezeigt, es wird verwiesen auf^[28]), kann für die einfach-biotinylierte Mutante eine aufrechte Orientierung und für die doppelt-biotinylierte Mutante des hGBP1 eine liegende Orientierung bei der Immobilisation auf Oberflächen gefolgert werden^[28].

Da nicht bestätigt werden kann, dass mittels Shaving die Proteinlage des Systems einheitlich von der Oberfläche entfernt und die Höhen richtig interpretiert wurden, bietet die Methode des μCP mit dem proteophoben Oligoethylenglykol (OEG-Thiol)^[16,18,93] als Referenzsystem, eine Möglichkeit der Validierung der vorher diskutierten Ergebnisse.

6.3.1.2. Referenzhöhenbestimmung mittel μ CP

Abbildung 84 zeigt AFM-Aufnahmen (z-Range von 20 nm) der mit dem proteophoben OEG-Thiol lateral strukturierten Oberfläche, wobei die tiefer liegenden, dunkel dargestellten Flächen mit den Dimensionen $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$, die gestempelten OEG-SAMs darstellen. Da auf diesem SAM in der Regel kein Protein gebunden wird, dienen die OEG-SAMs als Referenzsysteme bei der Höhenbestimmung der immobilisierten Proteine. Nach dem Stempeln des OEG-Thiols wurde die Probe in einer Lösung mit Biotinthiol inkubiert, daher erscheinen die Bereiche um die gestempelten Strukturen hell (erhaben). Über das Biotin können so das Streptavidin (Abbildung 84 a) und darauf wiederum die biotinylierten Proteine (die Doppelmutante, Abbildung 84 b und die Einzelmutante des hGBP1 Abbildung 84 c) selektiv immobilisiert werden. Da das OEG-Thiol als Referenzsystem für die Immobilisierung der einzelnen Proteine auf der Oberfläche herangezogen werden kann, wurde durch die Auswertung der Höhenprofile (rechts jeweils neben dem Topographiebild), über die in den Topographiebildern gekennzeichneten Bereichen, die Höhe der immobilisierten Proteine ermittelt.

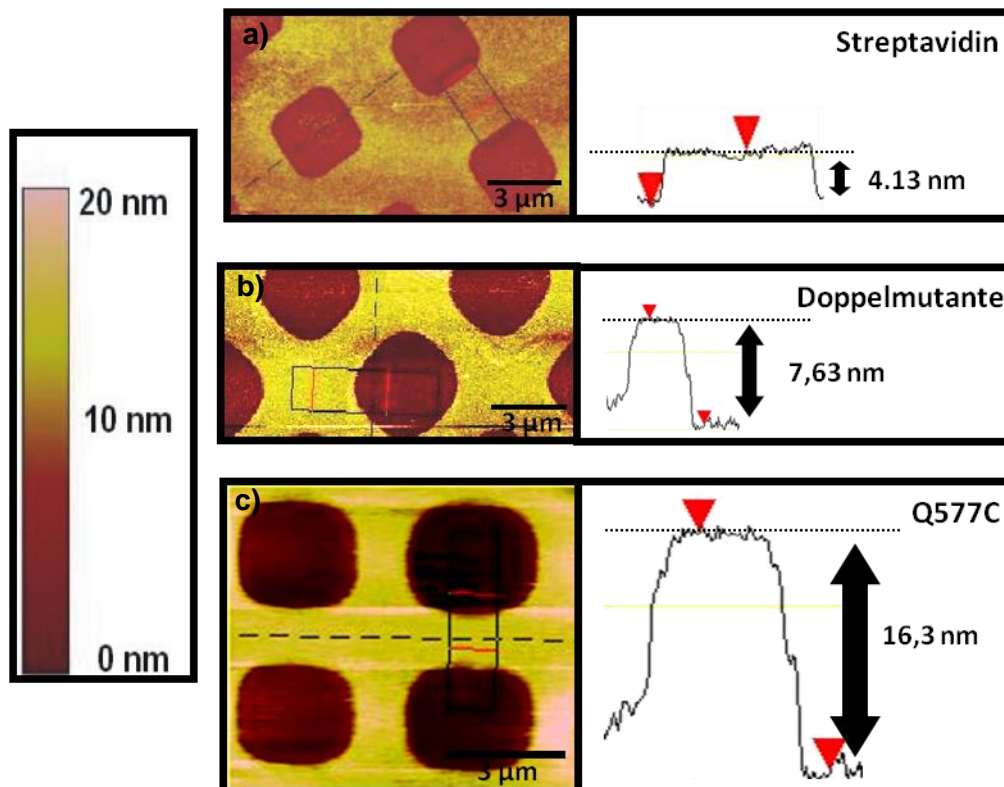


Abbildung 84 Referenzmessungen der mit OEG-Thiol lateral strukturierten Proteinsysteme. a) Streptavidin, b) immobilisierte Doppelmutante des hGBP1 und c) immobilisierte einfach-biotinylierte Mutante des hGBP1 auf einem Biotinthiol-SAM, mit den jeweiligen Höhenprofilen zum Referenz-SAM OEG-Thiol (jeweils rechts im Bild).

Für Streptavidin konnte somit auf Biotinthiol, relativ zum OEG-Thiol, ein positiver Höhenunterschied von $41,3 \pm 10\ \text{\AA}$ gemessen werden (a). Für die Doppelmutante Q577/K485C des hGBP1 wurde eine Höhe von $76,3 \pm 10\ \text{\AA}$ ermittelt. Für die Einzelmutante Q577C konnte eine Höhendifferenz von $163 \pm 10\ \text{\AA}$ relativ zum OEG-SAM ermittelt werden. Die eigentliche Höhe der immobilisierten Proteine auf dem Substrat errechnet sich durch Subtraktion der Höhe des Streptavidins, das als Ankerfunktion

ebenfalls noch auf dem Biotinthiol kovalent gebunden wurde. Somit ergibt sich relativ zum Streptavidin eine Höhendifferenz von $35 \pm 10 \text{ \AA}$ für die immobilisierte Doppelmutante und $121,7 \pm 10 \text{ \AA}$ für die Einfachmutante Q577C.

In einer separaten Messung wurde die Schichtdicke für die Einfachmutante K485C ebenfalls mit dem AFM ermittelt (siehe Abbildung 85b). Als Referenz zum OEG-Thiol wurde auf den $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ lateral strukturierten Substraten zuerst die Höhe des Streptavidins bestimmt (Abbildung 85 a). Diese entspricht ungefähr den ermittelten Daten der anderen Schichtdickenbestimmung, der vorher diskutierten Probe.

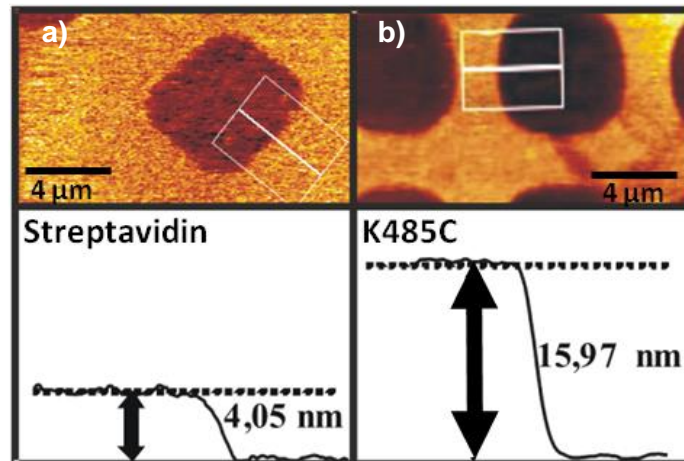


Abbildung 85 AFM-Topographiebilder nach der Inkubation mit Streptavidin (links) und anschließender Inkubation mit der einzel-biotinylierten hGBP1-Mutante K485C (rechts). Die jeweiligen Höhenprofile, über die mit weiß gekennzeichneten Bereiche, sind unter den Topographiebildern dargestellt^[28].

Nach Inkubation mit der biotinylierten hGBP1-Mutante (K485C) konnte eine Höhendifferenz von $159,7 \pm 10 \text{ \AA}$ gemessen werden. Bei Beachtung der darunter gebundenen Streptavidin-Monolage, ergibt sich so eine Höhe für diese immobilisierte Mutante von $119,2 \pm 10 \text{ \AA}$ ^[28].

6.3.1.3. Zusammenfassung und Diskussion

OEG-SAMs besitzen proteophobe Eigenschaften und es konnte keine Adsorption von Proteinen auf den Stempelflächen beobachtet werden. In der Topographie der AFM-Messungen sind die OEG-SAMs homogen. Das Höhenprofil der OEG-SAM/Streptavidin-Strukturen entspricht ebenfalls den erwarteten Literaturwerten. Für Streptavidin stimmen diese ermittelten Höhen mit den Referenzhöhen und den Kristallstrukturen des Proteins überein^[28,93]. Da das Streptavidin eine Struktur mit den Dimensionen von $45 \times 45 \times 53 \text{ \AA}$ aufweist entspricht die, mit dem AFM ermittelte, Höhendifferenz von 4,05 nm bis 4,13 nm fast genau diesem Wert. Die geringe Abweichung kann durch die Kompression des Streptavidins während der Messung mit dem Cantilever, bzw. an den Messbedingungen in Flüssigkeit erklärt werden.

Die Methode des Nanoshavings bietet im Vergleich zum μ CP ebenfalls eine sehr genaue Methode zur Bestimmung der Orientierung immobilisierter Proteine, bietet aber den Vorteil, dass die Systeme homogen und großflächig auf Oberflächen aufgebaut werden können. Der Probenmorphologie zugrundeliegendes Auftreten von Proteinkonglomeraten, während des Aufbau eines Mehrkomponentensystems, kann ausgeschlossen werden, d.h. es liegen keine Stufenkanten auf der Oberfläche vor, an denen evtl. mehr Protein oder größenabhängig auch weniger Protein adsorbieren könnte. Durch die Variation des Shavingbereichs könnte untersucht werden, ob für das zu immobilisierende Protein eine bestimmte Konzentration an Bindungsstellen im Substrat vorhanden sein muss, oder es können direkt mehrere Komponenten in-situ untersucht werden.

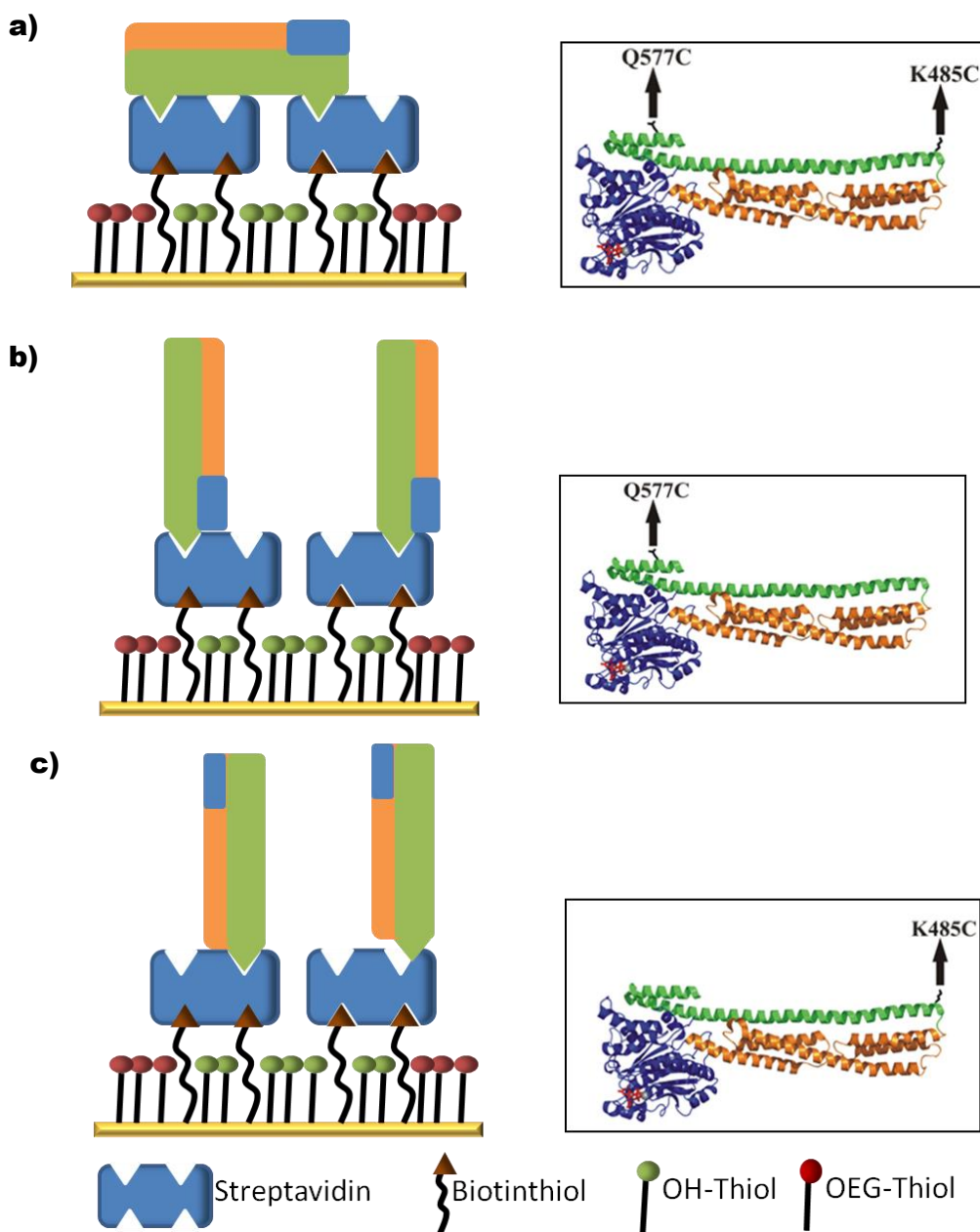


Abbildung 86 Schematische Orientierung der immobilisierten (a) einfach-biotinylierten und der (b, c) doppelt-biotinylierten Mutanten des hGBP1, auf den untersuchten Streptavidin/Biotin-thiol-Oberflächen[9].

Zusammenfassend konnte mit diesen Methoden gezeigt werden, dass die einzel- bzw. doppelt-biotinylierten Mutanten des hGBP1 in unterschiedlichen Orientierungen an das Streptavidin binden und demnach ein unterschiedliches Bindungsverhalten besitzen. Abbildung 86 zeigt zusammenfassend schematisch die Orientierungen der einzelnen immobilisierten Mutanten. Dabei konnte für die doppelt-biotinylierte Mutante (a) eine horizontale Orientierung relativ zum Substrat nachgewiesen werden, für die Einzelmutanten (b und c) eine orthogonale Orientierung.

6.3.2. Nanoshaving der lateral strukturierten Proteinoberfläche

6.3.2.1. AFM-Ergebnisse der Shavingfläche

Neben homogen bedeckten Oberflächen kann auch eine lateral strukturierte Oberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop modifiziert werden. Dabei wurde die Dimerisierung des hGBP1 auf Oberflächen untersucht. Das System wurde auf einer $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ strukturierten OEG(6)-Thiol Fläche aufgebaut. Abbildung 87 zeigt die AFM-Ergebnisse der Topographie der lateral strukturierten Oberfläche, auf denen die tieferliegenden OEG-SAMs mit den Dimensionen $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ dunkel und die höhere Proteinlage hell dargestellt sind (vergleiche Abbildung 87 a). Mit erhöhter Kraft der Spitze auf die Oberfläche konnten die oberen Proteinlagen auf den Stegen (doppelt-biotinylierte Mutante des hGBP1 und der Wildtyp des Proteins) in einem Bereich von $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ selektiv abgetragen werden und bilden in der Mitte des AFM-Bildes ein dunkel gefärbtes Quadrat. Das Shaving dient auch hier der Aufklärung der Schichtstruktur, wobei die unter der Proteinschicht lateral strukturierten SAMs (OEG-SAMs zusammen mit dem Biotinthiol/OH-Thiol-SAM), als feste Referenzflächen direkt auf der Oberfläche dienen.

Ein Höhenprofil über den modifizierten Bereich (Abbildung 87 c) verdeutlicht eine Höhendifferenz von ca. 9,2 nm, was der Abtragung der kompletten Proteinschicht (Streptavidin, hGBP1-Mutante, hGBP1 Wildtyp), auf dem mit Biotinthiol beschichteten SAM entsprechen müsste (Abbildung 87 b). Die Dimerisierung von hGBP1 erfolgt über die G-Domäne und entspricht der in (b) schematisch dargestellten Struktur.

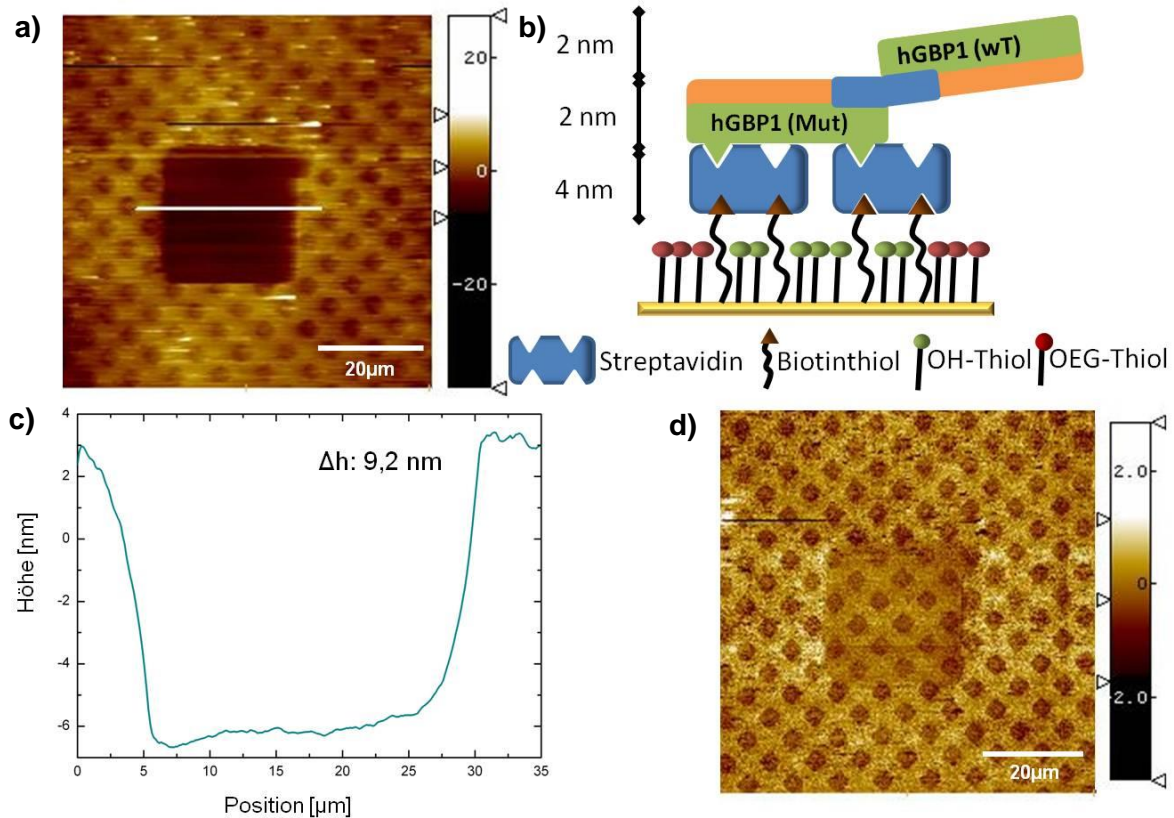


Abbildung 87 Homogen aufgebracht System der Mutanten des Proteins auf einer mit 3 µm x 3 µm Quadraten lateral strukturierten OEG-Thiol Oberfläche. a) Das Topographiebild der Rasterkraftmikroskopie zeigt den Shavingbereich von 20 µm x 20 µm und die mittels µCP lateral strukturierte OEG-Oberfläche mit den Proteinen auf den Stegen. b) zeigt den schematischen Aufbau aller Komponenten auf der Oberfläche. c) verdeutlicht das Höhenprofil über die Shavingfläche und d) das dem Topographiebild entsprechende Phasenbild.

Abbildung 87 d zeigt das Phasenbild der Oberfläche und verdeutlicht die laterale Struktur auf der Oberfläche. Der Shavingbereich ist durch einen etwas schwächeren Kontrast in der Mitte des Bildes zu erkennen.

Abbildung 88 a zeigt das Topographiebild der mit OEG-Thiol lateral strukturierten Oberfläche, wobei der Shavingbereich von 20 µm x 20 µm mittig im Bild durch einen leicht schwächeren Kontrast deutlich erkennbar ist. Die Matrix besteht aus einem 9 µm² mit OEG(6)-Thiol lateral strukturierten SAM, dessen Zwischenräume mit 10%igen Biotinthiol/OH-Thiol für die definierte Proteinadsorption aufgefüllt wurden. Die Messungen, die in Abbildung 87 und Abbildung 88 dargestellten AFM-Bilder, wurden in Puffer durchgeführt. Daher sollten die immobilisierten Proteine auf der Oberfläche nicht denaturiert vorliegen. Die Probenoberfläche wurde im empfindlichen Tapping-Modus untersucht, damit die Proteinschicht nicht ungewollt, durch die Kraft der Spitze auf die Oberfläche, abgetragen wird.

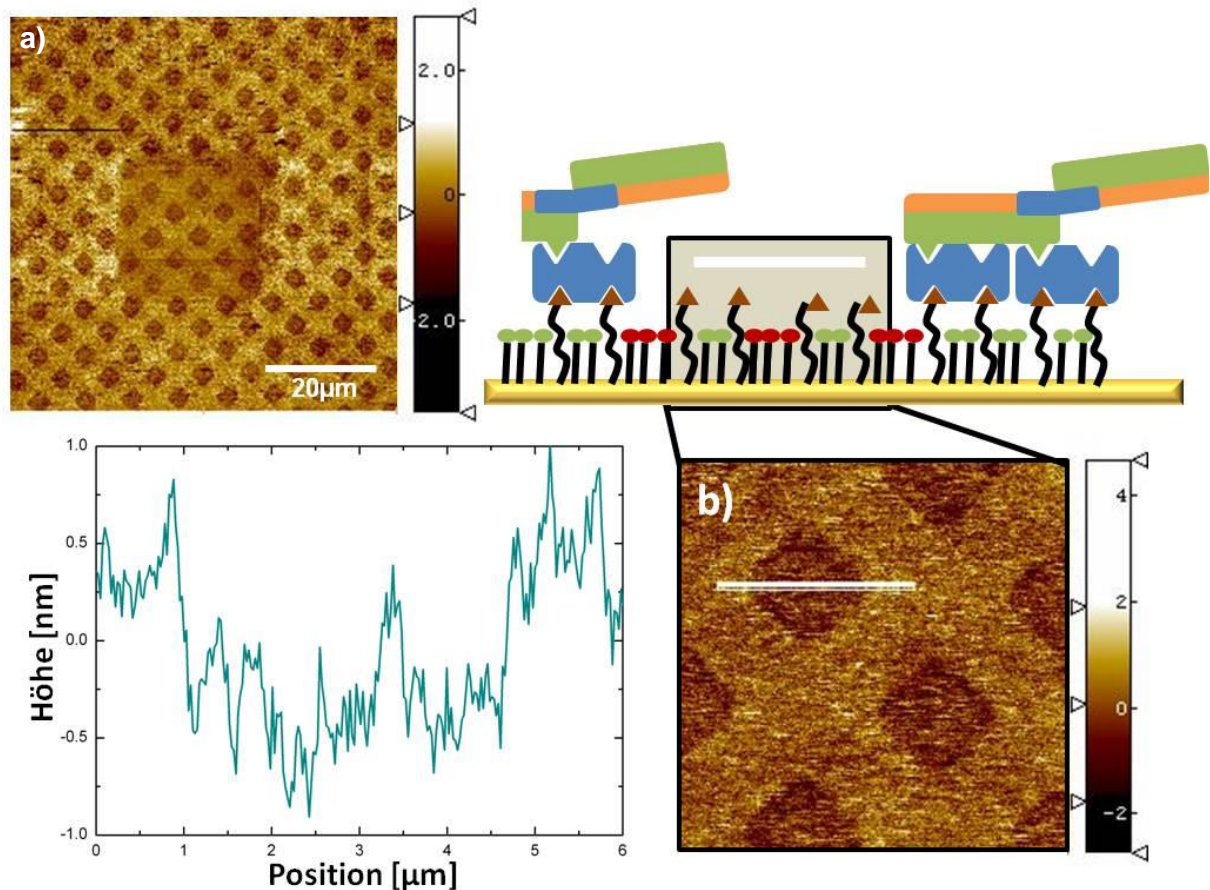


Abbildung 88 Shaving der vollständig aufgebauten Proteinoberfläche in einem Bereich von $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$.

a) Das Phasenbild der Rasterkraftmikroskopie zeigt den Shavingbereich von $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ und die mittels μCP lateral strukturierte $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ gestempelte OEG(6)Thiol-Oberfläche, mit den immobilisierten Proteinen auf den Stegen. b) zeigt eine Vergrößerung der Shavingfläche (grauer Kasten in der Schemazeichnung). Der lateral strukturierte SAM aus OEG(6)- und Biotinthiol ist in der Phase gut zu differenzieren.

Da unterschiedliche Materialien, bzw. unterschiedliche SAMs anhand des Phasenkontrastes im Rasterkraftmikroskop unterschieden werden können, ist die gestempelte Struktur der Oberfläche im Shavingbereich deutlich zu erkennen. Es lassen sich die beiden SAMs erkennen, da die laterale Strukturierung der OEG-Quadrate mit den Biotinthiol/OH-Thiol-Bereichen in der Phaseninformation, auch nach dem Shaving, immer noch sichtbar ist. Ein Zoom in diesen Bereich zeigt deutlich die Strukturierung der beiden Basis-SAMs. Da die Messungen in Flüssigkeit und im Tapping-Modus, mit einer sehr geringen Kraft auf die Oberfläche, durchgeführt wurden, konnte innerhalb der Shavingfläche ein Höhenkontrast der beiden Thiole gemessen werden, der in Abbildung 88 als Höhenprofil dargestellt ist. Das Höhenprofil, über die in Abbildung 88 b gezeigten Strukturen (weißer Balken), zeigt nur minimale Höhendifferenzen von $0,5\ \text{nm} \pm 0,1\ \text{nm}$, wie es bei diesem System zu erwarten ist.

6.3.2.2. Zusammenfassung und Diskussion

In der Publikation von Kerstan et al. wurde die Dimerisierung von hGBP1 auf der Oberfläche untersucht und die Aktivität der immobilisierten Proteine geprüft. In dieser Arbeit wurde vermutet, dass sich der

Wildtyp des hGBP1 mit der LG-Domäne an die doppelt-biotinylierte Mutante (Cys5), in einem bestimmten Winkel zur Oberfläche, anlagert. Das entspricht einer Höhe von ca. 2 nm, entsprechend der Kristallstrukturen des hGBP1. Die Höhe der Doppelmutante Cys5 wurde bereits im vorangehenden Kapitel diskutiert. Mittels Shaving und μ CP konnte eine Höhe der immobilisierten Doppelmutante von $35 \pm 10 \text{ \AA}$ gemessen werden. Addiert man diese drei Höhen der Proteine, dann ergibt sich ungefähr die Höhendifferenz der Shavingfläche. Die Phase zeigt innerhalb der Shavingfläche die beiden Basis-SAMs, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das gesamte Proteinmaterial von der Oberfläche entfernt werden konnte. Das Höhenprofil unterstützt diese Annahme.

Durch den strukturierten Basis-SAM kann auf ein Referenzsystem für das Shaving verzichtet werden. Wenn dieser in der Phase erkennbar wird und die Topographie innerhalb der Shavingfläche mit den theoretischen Werten übereinstimmt, kann dieser als Referenz hinzugezogen werden.

6.3.3. Nanografting von SAMs für biologische Anwendungen - TOP-DOWN

Verfahren - Nanografting des Streptavidin-Biotin-Systems

Da sich das Biotin-Streptavidin-System äußerst gut zur Immobilisierung von Proteinen für biologische Oberflächen bewährt hat, soll in diesem Projekt nun das Grafting für diese Komponenten eingesetzt werden. So können gezielt Moleküle in einer bereits bestehenden Matrix, an einer vorher definierten Stelle, eingelagert werden. Weiterführende Strukturen können definiert auf der Oberfläche aufgebaut und in-situ charakterisiert werden. Die Immobilisierung von Proteinen kann hier zur Strukturaufklärung, hinsichtlich der Orientierung immobilisierter Proteine und somit zur Untersuchung und Entwicklung von Assays, im Bereich der Grundlagenforschung, eingesetzt werden.

6.3.3.1. Ergebnisse des Nanograftings

Abbildung 89 zeigt die AFM-Topographiebilder (a) und (b), der mit OEG-Thiol homogen bedeckten Oberfläche, in die mittels Grafting der MixSAM aus Biotinthiol und Merkpto-1-undekanol eingearbeitet wurde. Die Topographieaufnahmen zeigen Momentaufnahmen zwischen den einzelnen Arbeitsschritten. Der OEG-SAM ist in den Topographiebildern hell gefärbt.

Die vier quadratischen Graftingflächen sind in Abbildung 89 a und b als dunkel gefärbte Quadrate mit den Kantenlängen von 3 μm x 3 μm zu erkennen. Sie bestehen aus einem MixSAM, bestehend aus Biotinthiol und OH-Thiol, und sind weniger hoch als die sie umgebende OEG-Thiol Matrix, was das Höhenprofil über die Graftingflächen bestätigt (d). Eigentlich sollten die Biotinthiolketten aus der Matrix des OEG-Thiols herausstehen und heller gefärbt sein als die OEG-SAM Matrix. Nach dem Grafting erschienen diese SAM-Flächen im Topographie-Modus jedoch dunkler, da der MixSAM der Kraft des Cantilevers während des Scans nachgab. Dieses „Plattdrücken“ des Mix-SAMs ist in Abbildung 89 c schematisch dargestellt.

Die langen Biotinketten wurden vom Cantilever nach unten, auf Höhe des stabileren OH-Thiols gedrückt, der als Spacer zwischen den Biotinketten fungierte^[16,18,28,93]. Ein Höhenunterschied des OEG-Thiol-SAMs zum geschriebenen MixSAM (OH-Thiol/Biotinthiol) von 1,2 nm \pm 0,1 nm konnte für zwei ausgewählte Graftingflächen bestimmt werden (siehe Höhenprofil in Abbildung 89 d).

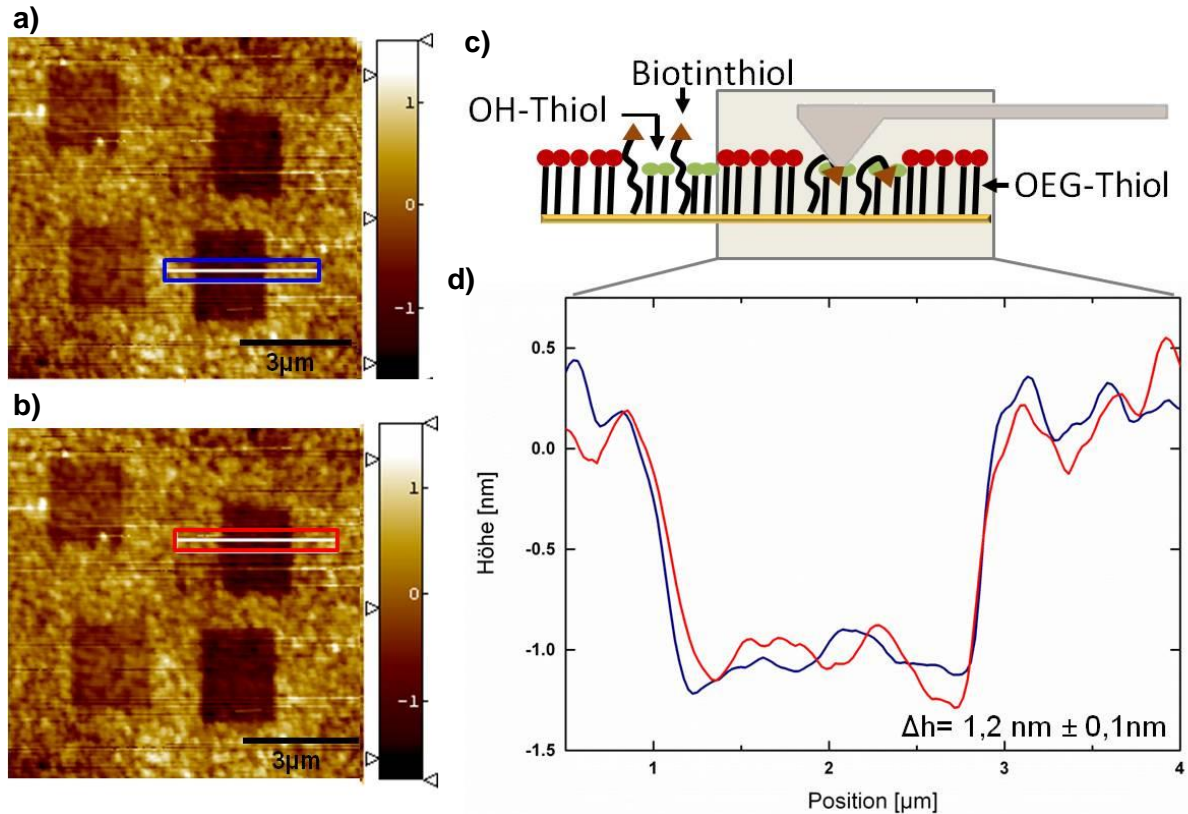


Abbildung 89 Nanoshaving von Biotinthiol in einem OEG-SAM. a) und b) zeigen die Topographie der Oberfläche nach dem Grafting des MixSAMs aus Biotinthiol und dem Spacer OH-Thiol. c) zeigt den schematischen Aufbau dieses Systems und die Höhenprofile (d) über die, in der Topographie farblich eingezeichneten, Bereiche.

6.3.3.2. Ergebnisse der Proteinimmobilisierung von Streptavidin auf den Graftingflächen

Dass es sich hierbei um ein erfolgreiches Grafting handelt, konnte erst durch die Anlagerung des Streptavidins, und somit auf eine erfolgreiche SAM-Formierung des Biotin-SAMs, zurückgeführt werden (siehe Abbildung 90). Die Biotinketten sollten in Pufferlösung ohne Krafteinwirkung des Cantilevers nach oben ausgerichtet sein, sodass Streptavidin daran binden kann (siehe Abbildung 90 c). Die folgenden AFM-Aufnahmen zeigen die Oberfläche nach der Inkubation mit dem Protein Streptavidin.

Abbildung 90 zeigt denselben Bereich der Probenoberfläche wie Abbildung 89, nur nach der Proteinimmobilisierung. Die vorher tieferliegenden Graftingflächen sind in den Topographiebildern nun heller dargestellt. Es sind nun herausragende Bereiche aus der umgebenden SAM-Matrix. An drei von vier Grafting-SAMs (bestehend aus Biotinthiol und OH-Thiol) konnte Streptavidin gebunden werden, was anhand des klaren Kontrastes der Graftingflächen zu dem umgebenden dunkel gefärbten -und damit tiefer liegenden- OEG-SAM zu erkennen ist (vergleiche Abbildung 90 a und b). Abbildung 90 c zeigt den schematischen Aufbau des Systems. Die Biotinthiolketten ragen aus der OEG-Matrix heraus und sind so für das Streptavidin, mit seinen Bindungstaschen, erreichbar. Abbildung 90 d zeigt die

Höhenprofile zweier Graftingflächen (aus (a) und (b)) und bestätigt ebenfalls das Grafting von Biotinthiol in Abbildung 89.

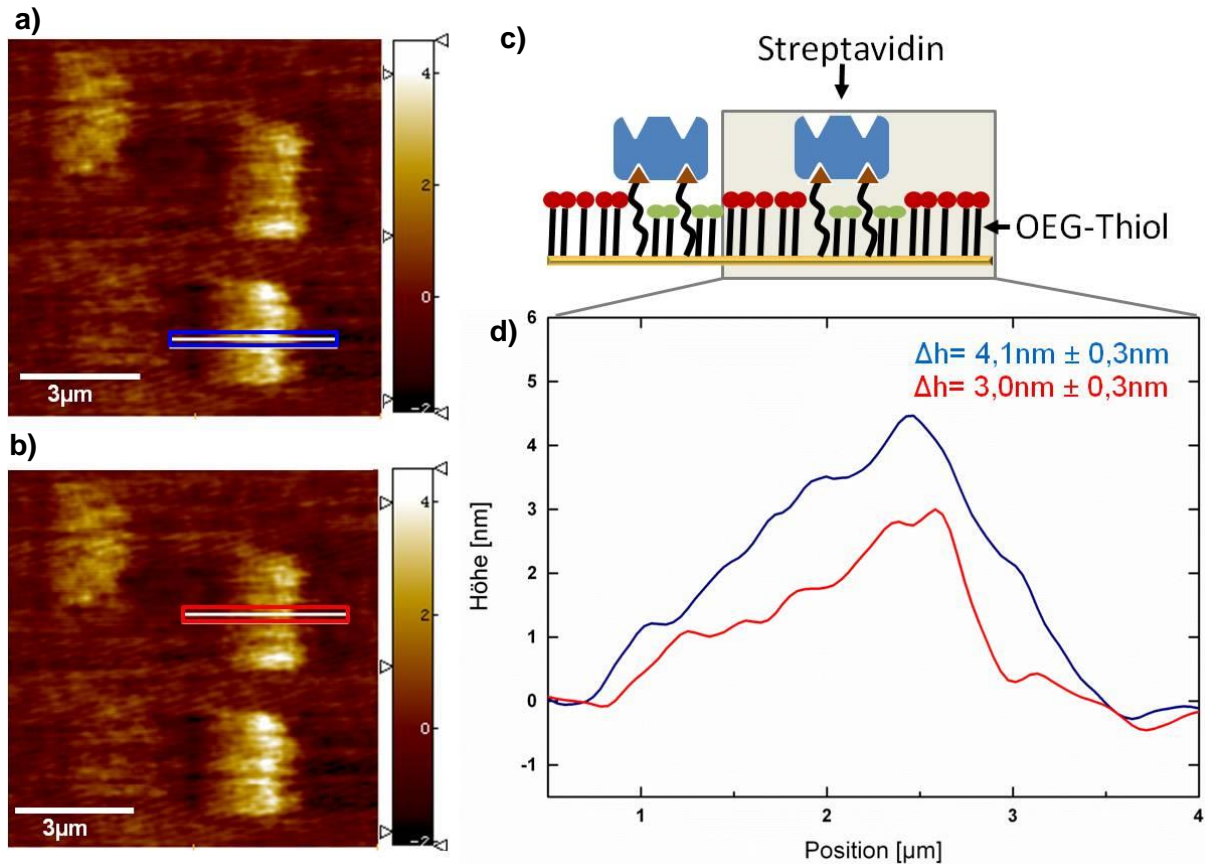


Abbildung 90 Anlagerung von Streptavidin an das, mittels Grafting, in den OEG-SAM geschriebene Biotinthiol. a) und b) zeigen die Topographie der Oberfläche nach der Immobilisierung von Streptavidin auf den Graftingflächen (AFM-Daten). c) zeigt den schematischen Aufbau dieses Systems und d) die Höhenprofile, über die in der Topographie eingezeichneten Bereiche.

Bei zwei Graftingflächen (identisch zu Abbildung 89) konnte, nach der Inkubation der Probenoberfläche mit Streptavidin, ein positiver Höhenunterschied von $4,1 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$, bzw. $3,0 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ gemessen werden, was der Höhe des Streptavidins in immobilisierter Form auf der Oberfläche entspricht.

An drei von vier Grafting-SAMs konnte Streptavidin gebunden werden. Auf der vierten Graftingfläche (in Abbildung 90 a und b, jeweils unten links) konnte kein Streptavidin immobilisiert werden, was entweder auf ein nicht erfolgreiches Grafting hindeutet, oder die Proteine wurden, durch die Kraft der Spitze des Cantilevers, von der Oberfläche entfernt. Die AFM-Aufnahmen wurden allgemein in Puffer und mit einer sehr geringen Kraft auf die Oberfläche durchgeführt. Jedoch ist es hier möglich, dass sehr wenig Protein an den Grafting-SAM gebunden hat, das bereits bei einer sehr geringen Kraft der Spitze abgelöst wurde.

6.3.3.3. Zusammenfassung und Diskussion

Die dargestellten Ergebnisse in Kapitel 6.3.3 zeigen, dass die Methode des Graftings auch für Immobilisierungsprozesse von Proteinen an Oberflächen zuverlässig eingesetzt werden kann. Somit können gezielt Bindungsstellen für Proteine in einer Oberfläche geschaffen werden, an die Proteine spezifisch immobilisiert und hinsichtlich ihrer Aktivität charakterisiert werden können.

Durch den Vergleich mit Literaturwerten kann die Methode des Graftings zur Strukturaufklärung von immobilisierten Proteinen auf Oberflächen genutzt werden, indem die Topographie des Proteins mit möglichen Bindungskonformationen verglichen wird. Darüber hinaus können durch die, mittels Grafting hergestellten, unterschiedlichen Bindungsstellen in einer proteophoben Matrix nebeneinander, Kinetikstudien oder Assayentwicklungen im Detail generiert und analysiert werden. Unterschiedliche Proteine können durch Inkubation in der Flüssigzelle in-situ charakterisiert werden und bieten weitere Möglichkeiten für detaillierte Studien der Protein- und Biochemie.

Der Literaturwert für das Protein ist in Flüssigkeit mit $4,5 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$ angegeben^[18,93] und entspricht fast genau den vorgestellten experimentellen Daten. Eine leichte Abweichung beschreibt Grunwald 2005 mit der Kompressibilität der empfindlichen Systeme während der Messung mit dem Rasterkraftmikroskop. Im Tapping-Modus werden die Kräfte der Spitze auf das zu messende System bereits deutlich reduziert, jedoch muss beachtet werden, dass das Grafting in Flüssigkeit und auf einer sehr kleinen Fläche durchgeführt wurde^[18]. Das Protein liegt in Flüssigkeit auf der Oberfläche in seiner natürlichen Konformation vor. Das heißt es ist durch Kristallwasser stabilisiert und besitzt seine komplexe Quartärstruktur. Durch leichten Druck auf die Oberfläche können hier schon geringe Änderungen der Höhe erreicht werden.

6.4. Nanografting von SAMs im Bereich der molekularen Elektronik

Der Fokus des Nanograftings liegt in diesem Kapitel auf dem Austausch nicht leitender Dekanthiole in einer Matrix aus leitfähigem Phenylanthracenthiole. Phenylanthracenthiole ist, aufgrund seiner delokalisierten Elektronenpaare, sehr gut leitfähig, während Dekanthiole als Isolator auf der Goldoberfläche fungiert.

Phenylanthracenthiole (siehe Kapitel 2.1.4, Abbildung 6) bildet auf Gold eine elektrisch leitfähige und geordnete Monolage aus und könnte im Bereich der molekularen Elektronik als organischer Halbleiter, der nur wenige Nanometer dick als Monolage auf der Oberfläche vorhanden ist, Anwendung finden. Eine Schlüsselrolle im Feld der molekularen Elektronik ist das Einleiten und der Transport von elektrischer Ladung durch einzelne Moleküle, oder innerhalb eines leitfähigen Materials. In den letzten Jahren wurden immer mehr experimentelle Techniken entwickelt, die das Prinzip des Ladungstransportes durch ein Molekül zwischen zwei Elektroden verdeutlichen sollten. Dabei stellt der Transport elektrischer Ladung durch ein Molekül lediglich einen Aspekt dar, denn der Ladungstransport über Nachbarmoleküle lateral, spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle. In der Regel ist der Ladungstransport in organischen Halbleitern durch einen „hopping transport“ gewährleistet. Der Bandtransport findet nur in äußerst geordneten, hoch reinen Materialien statt^[30]. Da für die Forschung und Entwicklung von Dünnschichttransistoren oder organischen Feldeffekttransistoren hoch geordnete, sehr reine und makroskopisch große Einkristalle erforderlich sind um den Leitwert des Materials zu bestimmen, besteht die Herausforderung bereits in der Herstellung und Beschaffung dieser Materialien, die diesen Anforderungen gerecht werden^[187].

Ein homogen gebildeter SAM könnte hier eine geeignete Alternative bieten. Er ist einfach herstellbar und sollte ohne Verunreinigungen und Fehlstellen auf der Goldoberfläche vorliegen. Durch das Nanografting können in diesem SAM unterschiedlich dimensionierte Bereiche und dementsprechend unterschiedlich viele Moleküle leitfähigen Thiols auf der Oberfläche in einer isolierenden SAM-Matrix definiert werden. Somit kann die Leitfähigkeit, unterschiedlich großer SAM-Inseln auf der Oberfläche, bestimmt werden. Die Leitfähigkeit kann in-situ mit der Topographie, mit dem Rasterkraftmikroskop, charakterisiert werden. Dabei wird neben einem spezieller Cantilever, ausgestattet mit einer leitfähigen Spitze, die sowohl die Topographie als auch die Leitfähigkeit auf der Oberfläche wiedergeben kann (cAFM), eine elektrische Spannung angelegt.

Die Motivation, Phenylanthracenthiole-Inseln mittels Nanografting in einem SAM zu generieren und diese Thiole-Inseln mittels cAFM zu charakterisieren, entstand durch die Beobachtung einer spontanen SAM-Bildung des Phenylanthracenthiole. Diese wurde nach simpler Inkubation eines Dekanthiole-SAMs in der ethanolischen Phenylanthracenthiole-Lösung beobachtet. Mittels STM wurden leitende Phenylanthracenthiole-Inseln, unterschiedlicher lateraler Ausdehnung, in einer an sich isolierenden SAM-Matrix untersucht. Diese wiesen in Abhängigkeit ihres Durchmessers unterschiedliche Höhen auf, obwohl es sich in allen Fällen um Inseln aus Phenylanthracenthiole handelte. Da der Tunnelstrom bei den

STM Untersuchungen der Inseln konstant gehalten wurde, konnten die mittels STM bestimmten unterschiedlichen Höhen nur durch unterschiedliche Leitfähigkeiten, der im Durchmesser variierenden Inseln erklärt werden. Mittels cAFM sollten sowohl die Topographie und laterale Ausdehnung, als auch die elektrische Leitfähigkeit der Anthracenthiole-Inseln genauer charakterisiert werden, um so die Hypothese der Abhängigkeit zwischen Inselgröße und Leitfähigkeit zu bestätigen.

Im Folgenden wird die Charakterisierung des Phenylanthracenthiole-SAMs mittels NEXAFS und STM vorgestellt, sowie die vorausgegangenen STM-Untersuchungen in Kooperation mit dem MPI Düsseldorf, bei denen das spontane Inselwachstum beobachtet wurde.

6.4.1. Analyse und Charakterisierung des Phenylanthracenthiole-SAMs auf der Goldoberfläche

Um ein Nanografting mit Phenylanthracenthiole durchführen zu können, muss der SAM des Phenylanthracenthioles im Vorfeld charakterisiert werden. Über Dekanthiole, im Zusammenhang mit Nanografting, wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen berichtet^[6,55-57], allerdings ist der Einsatz von Phenylanthracenthiole in diesem Zusammenhang noch weitgehend unbekannt.

Zur Bestimmung des genauen Höhenunterschieds der beiden Thiole auf der Oberfläche wurden NEXAFS-Messungen am BESSY in Berlin durchgeführt. Durch diese Methode sollte sichergestellt werden, dass der SAM auf der Goldoberfläche überhaupt vorliegt und ob die Thiole aufrecht oder liegend auf der Oberfläche orientiert sind. Die reine Strukturformel der Thiole lässt vermuten, dass Phenylanthracenthiole, bedingt durch die Kettenlänge, einen höheren SAM ausbildet als Dekanthiole. Jedoch handelt es sich nicht um ein einfaches Alkanthiole, sondern enthält eine Phenyl- und eine Anthracengruppe, die die Orientierung im SAM beeinflussen könnten.

Die NEXAFS Messungen ergaben -bedingt durch die Wechselwirkungen der π - Systeme im SAM^[30] - einen von Alkanthiole abweichenden Neigungswinkel des planaren Phenylanthracenthiolemoleküls zur Oberflächennormalen. Daher bildet das Phenylanthracenthiole einen niedrigeren SAM auf der Oberfläche aus als Dekanthiole.

Abbildung 91 und Abbildung 92 zeigen die Ergebnisse der NEXAFS-Messungen. Gemessen wurde ein SAM bestehend aus Phenylanthracenthiole auf goldbeschichteten Siliziumwafern. Dabei wurde die Probe in verschiedenen Winkeln des einfallenden E-Felds zur Oberflächennormalen gemessen (siehe Abbildung 91 a). Aus dem daraus resultierenden Dichroismus der Spektren kann die mittlere Orientierung der Thiole im SAM bestimmt werden.

Für Phenylanthracenthiole konnten typische Resonanzbanden bei 285 eV gemessen werden, die der Anregung des C1s-Elektrons in dicht-gepackten unbesetzten π^* -Orbitalen zugeordnet werden können. Die breite Resonanzbande um 293,5 eV kann der Anregung des σ^* -Orbitals zugeordnet werden und

findet sich ebenfalls in der Literatur wieder^[30,183,184]. Diese Anregungen entsprechen der charakteristischen Anthracen-Gruppe des Thiols.

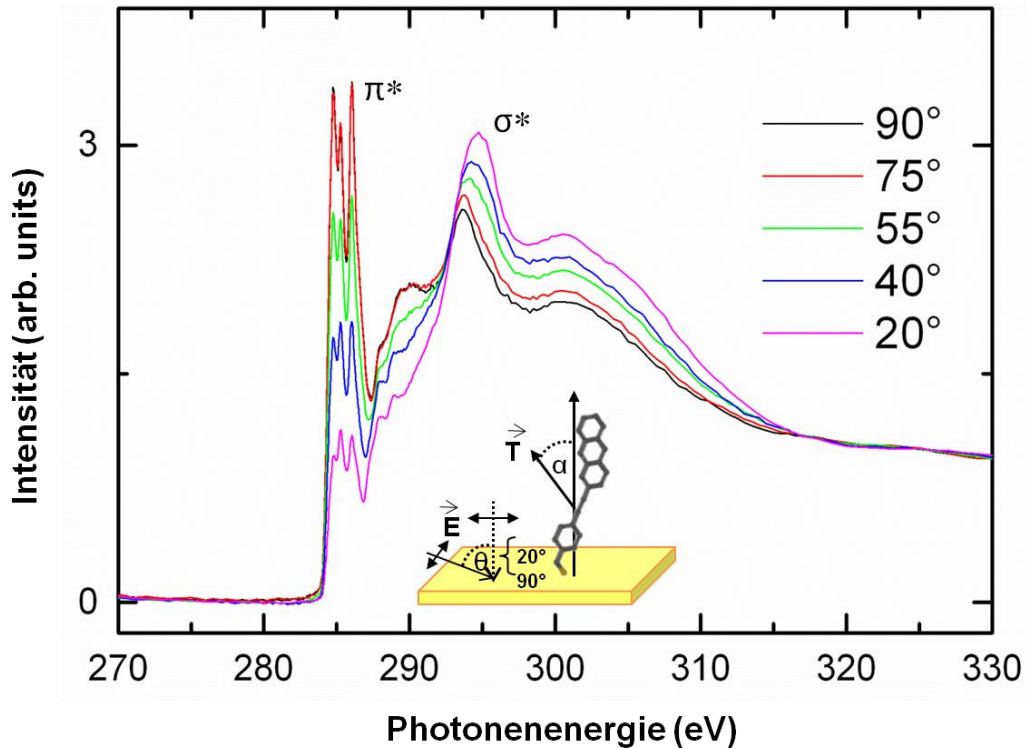


Abbildung 91 Winkelabhängige NEXAFS Messungen des Phenylanthracenthiole-SAMs auf Gold, zur Bestimmung der Orientierung des Thiols auf der Oberfläche.

Mit folgender Gleichung konnten, aus den experimentellen Daten, zwei Werte für den Winkel α berechnet werden.

$$I \propto P \cos^2 \theta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \right) + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \quad (6.1)$$

Dabei ist P eine Konstante, die der Polarisation der Synchrotronstrahlung entspricht, I die Intensitäten der experimentellen Werte bei unterschiedlichen Winkeln für die jeweilige Einheit (Phenyl, bzw. Anthracen) und α der Winkel des Moleküls zur Oberfläche.

Der Fit des Phenyl- und des Anthracenanteils im Molekül, bei einem Einfallswinkel des E-Feldes von 73° und bei 80°, würde einem Neigungswinkel von ca. 55-60° des Thiols auf der Oberfläche entsprechen.

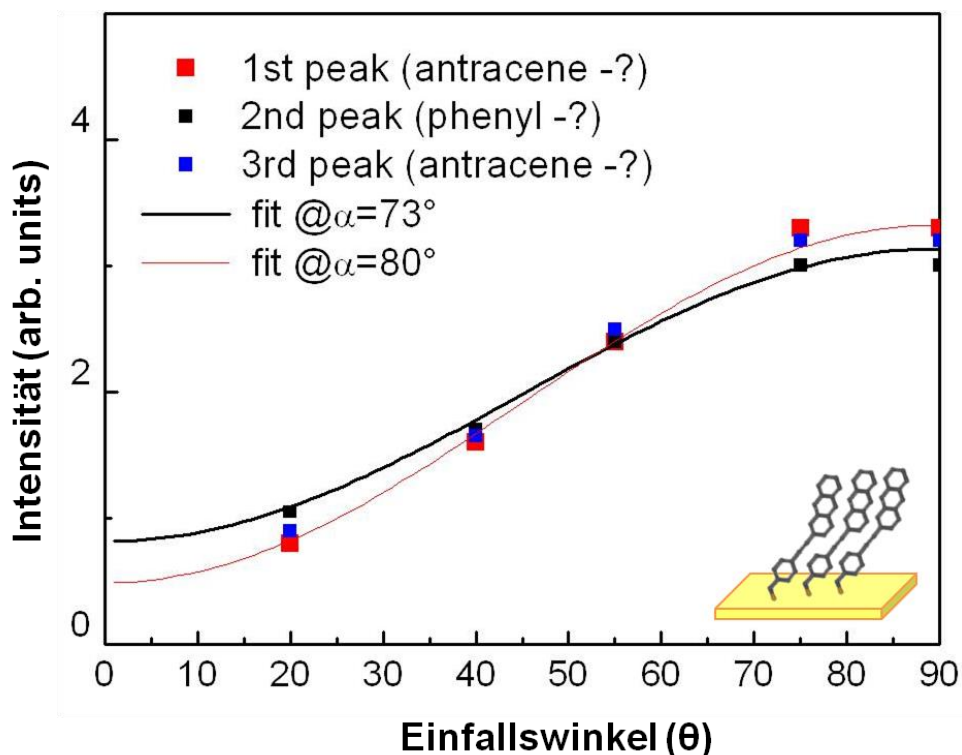


Abbildung 92 NEXAFS Messungen des Phenylanthracenthiole-SAMs zur Bestimmung der Orientierung der Moleküle auf der Goldoberfläche.

Anhand dieser Werte ergeben sich zwei unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten. Entweder könnte das Molekül gerade auf der Oberfläche (73° zur Oberfläche) stehen und die Anthraceneinheit ist nach oben ausgerichtet (80° zur Oberfläche), oder das Molekül könnte in einem Winkel von 60° zur Oberfläche stehen und der Phenylring bzw. die Anthraceneinheit sind gegeneinander verdreht. Eine eindeutige Aussage zur Orientierung ist nicht ohne Weiteres möglich, jedoch wurde der SAM dieses Thiols auf der Oberfläche nachgewiesen.

Weitere Charakterisierungsmethoden wie IRRA-Spektroskopie, ATR-Spektroskopie und eine, mittels Gaussian als Referenz dienende, theoretische Berechnung der Schwingungen im Molekül wurden ebenfalls durchgeführt. Die resultierenden Spektren werden in Abbildung 93 zusammenfassend dargestellt. Eine Zuordnung der gemessenen Banden erfolgt in Tabelle 6.

Vergleicht man das experimentelle IRRA-Spektrum des SAMs (a) mit dem ATR-Spektrum der Rohsubstanz (b) und dem theoretisch berechneten Spektrum (c), so kann man Verunreinigungen im SAM, durch das Ausbleiben von zusätzlichen Banden, ausschließen. Die theoretisch berechneten Banden des Phenylanthracenthiole finden sich sowohl im IRRA-Spektrum als auch im ATR-Spektrum der Rohsubstanz.

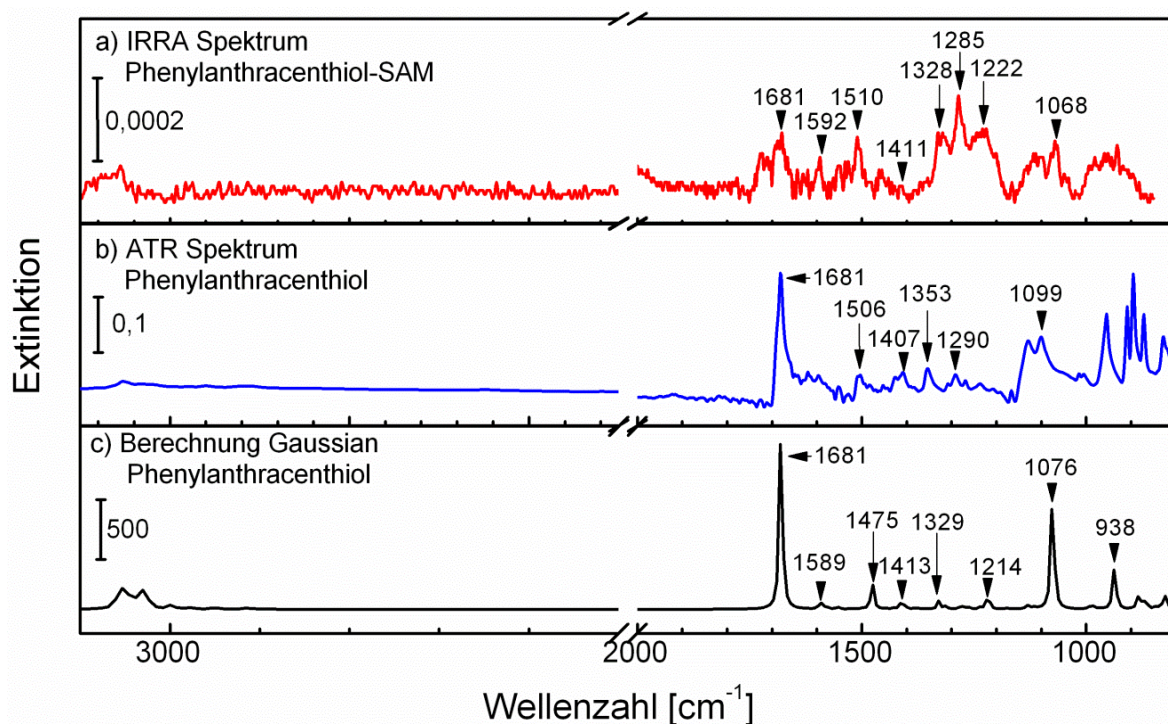


Abbildung 93 Mit Gaussian berechnetes IR-Spektrum für Phenylanthracenthiole (c) im Vergleich mit dem gemessenen ATR-Spektrum (b) und dem IRRA-Spektrum des SAMs (a).

Tabelle 6 Zuordnungen der Banden in Abbildung 93.

Nr.	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung
1	1681	ν C=O (Schutzgruppe), bzw. ν C=C-(Streckschwingung) (s)
2	1589-1592	ν C=C (Gerüstschwingungen) (v)
3	1510,1506,1475	C-C-C bending (aromatische Gerüstschwingung) (m)
4	1407,1413	δ CH ₃
5	1353	δ Ringschwingungen des Anthracens
6	1328/1329	δ aromatische Gerüstschwingungen
7	1285/1290	aromatische Gerüstschwingungen (rocking)
8	1214/1222	CH ₂ -Schwingungen (wagging)
9	1076/1099	CH ₃ -Schwingungen (wagging)
10	938	aromatische Gerüstschwingungen (out of plane)

Das ATR- und das theoretische Spektrum zeigen eine sehr scharfe Absorptionsbande bei 1681 cm⁻¹ (Schwingung Nr. 1), welche der C=O-Schwingung der Schutzgruppe der Rohsubstanz entspricht (siehe Abbildung 94, roter Kasten). Diese C=O-Gruppe sollte jedoch bei der Bindung des Anthracens mit der Abgangsgruppe entfernt werden und nicht mehr auf der Oberfläche detektierbar sein. Sie tritt aber ebenfalls im IRRA-Spektrum des SAMs auf und kann daher auch zusätzlich der C=C-Schwingung innerhalb des aromatischen Systems zugeordnet werden. Die typischen aromatischen

Gerüstschwingungen (Nr. 2, 3, 5, 6, 7 und 10) sind auf die Anthraceneinheit und den Phenylring (siehe Abbildung 94, blauer Kasten) zurückzuführen und in allen drei Spektren vorhanden.

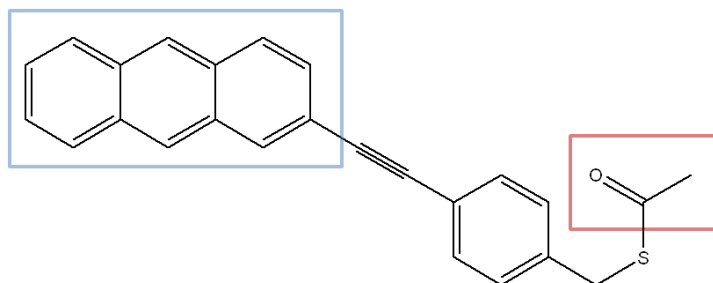


Abbildung 94 Strukturformel des Phenylanthracenthiole (Rohsubstanz) mit der Schutzgruppe (Thioester-rot) und der Anthraceneinheit (blau).

Ein Vergleich der drei Spektren zeigt Verschiebungen der Banden, die bereits von Arnold beschrieben wurden^[185], da in der Rohsubstanz (vorliegend als Pulver) und dem SAM unterschiedliche Wechselwirkungen vorliegen. So kann ebenfalls Wasser in der Substanz gebunden und gemessen worden sein, dass im berechneten Spektrum nicht berücksichtigt wird^[185,186].

Zusammenfassend kann von einer intakten Rohsubstanz und einer daraus resultierend erfolgreichen SAM-Bildung ausgegangen werden. Das Phenylanthracenthiole bildet auf der Goldoberfläche eine weitgehend aufrecht orientierte Monolage aus, die mittels Grafting für die Nachahmung der spontanen Inselformation genutzt werden kann.

6.4.2. Ergebnisse STM

In vorausgegangenen Experimenten wurde in Kooperation mit Dr. A. Bashir (MPI Düsseldorf) die SAM-Bildung des Phenylanthracenthiole auf der Goldoberfläche genauer untersucht.

Abbildung 95 zeigt die STM-Ergebnisse in einer Übersicht. Die STM-Aufnahmen zeigen die SAM-Bildung des Phenylanthracenthiole auf der atomar glatten Goldoberfläche (Au (111)). Der sich bildende SAM hebt sich durch eine deutlich hellere Farbgebung von dem einheitlich glatten, dunkler gefärbten Goldsubstrat ab. Ein leichter Kontrast in der Farbgebung des Substrates kommt durch die atomaren Goldstufen der Gold (111)-Oberfläche zustande und kann in den Aufnahmen beobachtet werden.

Dabei konnte gezeigt werden, dass sich der SAM über kleinere Nukleationszentren in einer blattartigen Struktur bildet. Bereits nach einer Minute sind kleine Phenylanthracenthiole-Inseln im STM-Modus zu beobachten, die nach 10 Minuten bereits zusammenwachsen und größer werden. Nach 35 Minuten sind bereits sehr viele kleine blattartige Inseln über die gesamte Goldoberfläche, in unterschiedlichen Dimensionen, verteilt und bilden nach bereits 60 Minuten einen annähernd flächendeckenden SAM aus.

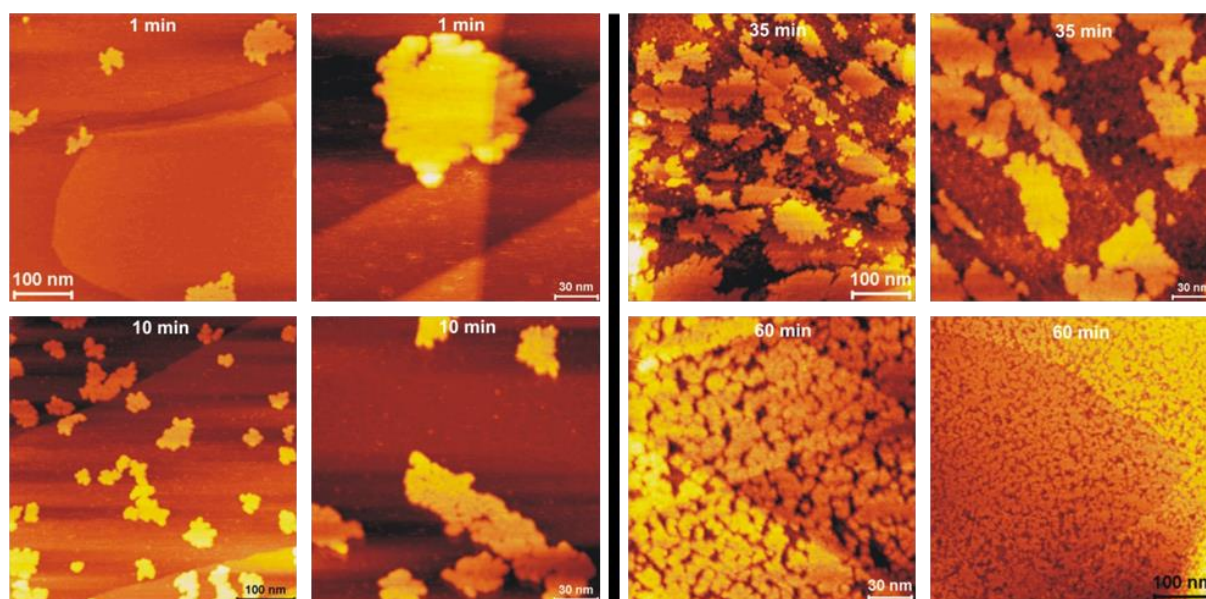


Abbildung 95 Ergebnisse der Topographie der STM-Messungen zur SAM-Bildung von Phenylanthracenthiole auf der reinen Goldoberfläche, in verschiedenen Vergrößerungen und unterschiedlichen Inkubationszeiten. Dabei wurde die Goldoberfläche nach Inkubationszeiten von 1 Minute, 10, 35 und 60 Minuten jeweils mit dem STM untersucht (Daten erhalten in Kooperation mit A. Bashir, MPI Düsseldorf). Dargestellt sind jeweils Topographiebilder, die einen Überblick der Oberfläche zeigen und eine Vergrößerung der abgebildeten Phenylanthracenthiole-Inseln.

Zur Kontrolle der SAM-Bildung wurden, in Kooperation mit Dr. A. Bashir, weitere STM-Untersuchungen an homogenen Phenylanthracenthiole-SAMs durchgeführt, um die Struktur des SAMs auf der Oberfläche weiter zu charakterisieren. Das Phenylanthracenthiole bildet auf der Oberfläche einen geschlossenen homogenen SAM aus, dessen Struktur in weiteren Vergrößerungen im Detail sichtbar wird.

Abbildung 96 zeigt die Ergebnisse, die an Luft in unterschiedlichen Vergrößerungen von ca. 150 nm, 15 nm und 8 nm erhalten wurden. Die STM-Aufnahmen zeigen die SAM-Bildung des Phenylanthracenthiole auf der atomar glatten Goldoberfläche (Au (111)). Fehlstellen im SAM sind in Abbildung 96 a als dunklere Flecken dargestellt. Abbildung 96 b zeigt die einzelnen Domänen innerhalb des SAMs, die in verschiedene Richtungen orientiert sind. Diese Aufnahmen des Phenylanthracenthiole-SAMs decken sich mit den Aufnahmen, die Käfer et al. in ihrer Publikation über Anthracenthiole auf Gold zeigten^[30]. Die Aufnahmen zeigen, ebenso wie Abbildung 96 b, das Vorhandensein von Substratinseln und einzelnen Domänen im SAM. Die Bildung von Substrat-Inseln wurde bereits von anderen Gruppen für aromatische SAMs auf Gold beschrieben und scheint charakteristisch für diese SAMs zu sein, dessen aromatische Einheiten direkt an die Thiolefunktion gebunden sind^[30]. Da die Anthraceneinheit jedoch über einen Phenylring mit einer Alkylgruppe an das Thiole gebunden ist, bestehen hier Ähnlichkeiten zum Anthracenthiole aus der Publikation von Käfer et al., die zu diesen Ergebnissen führen^[30].

Die Moleküle ordnen sich im bestehenden SAM in Reihen an und sind innerhalb einer Domäne eindeutig ausgerichtet. Es ist ein Muster zu erkennen, dass sich durch zwei helle Reihen und einer dunkleren Reihe auszeichnet.

Eine hoch-auflösende STM-Aufnahme der SAM-Oberfläche ist in Abbildung 96 c dargestellt. Eine Bestimmung der Einheitszelle (siehe eingezeichnetes Parallelogramm) ist daran möglich. Aus dem Höhenprofil in Abbildung 96 d, entlang der in (c) eingezeichneten Strecken, können die Dimensionen der Einheitszelle ermittelt werden. Diese besteht aus 4 Molekülen für eine einzelne Domäne mit der Struktur $(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$.

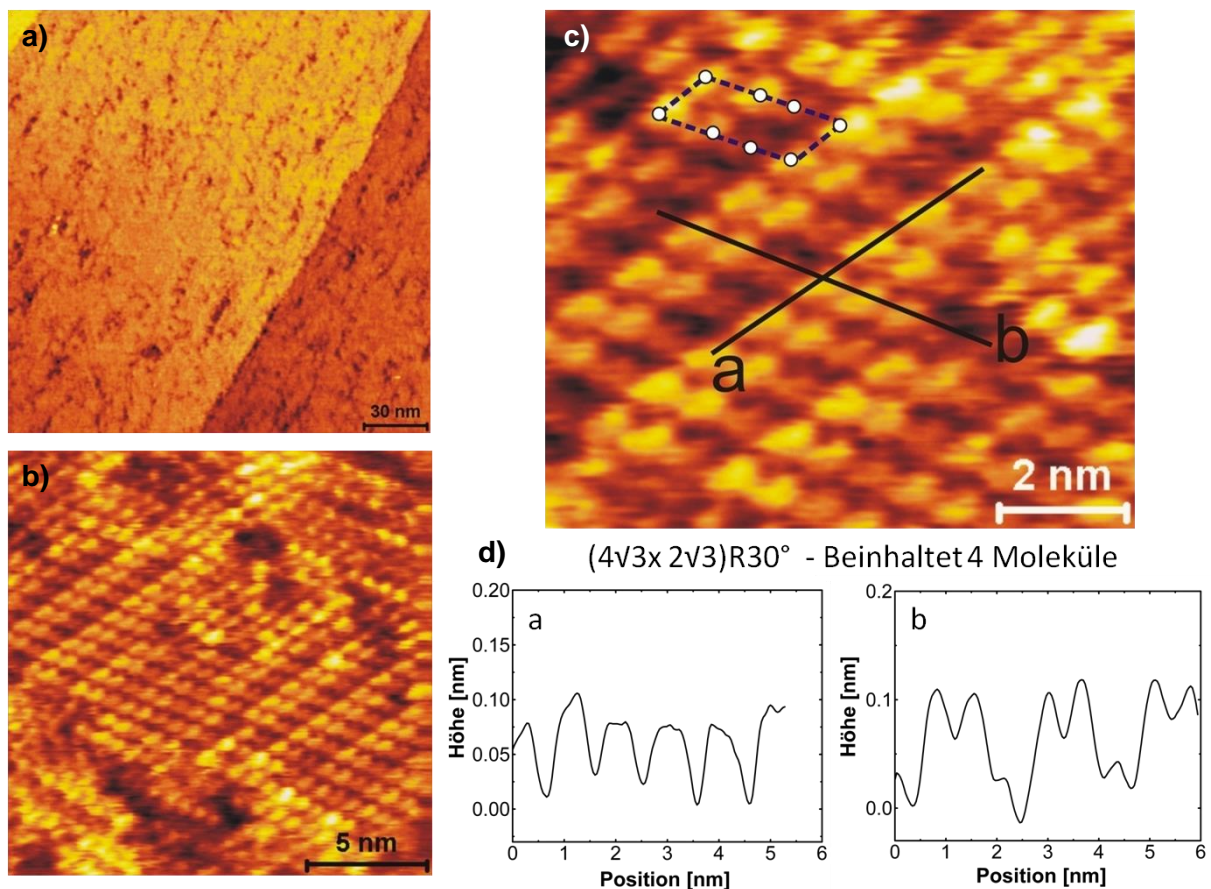


Abbildung 96 STM-Aufnahmen des Phenylanthracenthiole-SAMs auf Gold in verschiedenen Vergrößerungen, die die molekulare Struktur des SAMs beschreiben. Die Einheitszelle wird in (c) als Parallelogramm markiert und besteht aus 4 Molekülen für eine einzelne Domäne mit der Struktur $(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$. Die Höhenprofile der in (c) eingezeichneten Bereiche sind in (d) abgebildet (STM Daten erhalten in Kooperation mit A.Bashir, MPI Düsseldorf).

In vorausgegangenen STM-Experimenten konnte bereits gezeigt werden, dass die Inkubation von Dekanthiol, in einer ethanolschen Lösung aus Phenylanthracenthiole, zu einem spontanen Austausch des Matrixthiols führt. Diese Phenylanthracenthiole-Inseln weisen, bei der Untersuchung mit dem Rastertunnelmikroskop (siehe Abbildung 97), eine von der Inselgröße abhängige Höhe auf. Abbildung 97 a zeigt das mit Gold bedampfte Glimmer-Substrat, auf dem dieses spontane Inselwachstum bewiesen werden konnte.

Diese Inseln wurden mittels Rastertunnelmikroskopie entdeckt und nachgewiesen (Abbildung 97 a und b) und in ihren Dimensionen ausgemessen (Abbildung 97 c und d). Um einen Trend der Abhängigkeit der Inselhöhe im STM von der Inselbreite beweisen zu können, wurden 200 Inseln statistisch vermessen (beispielhaft siehe Abbildung 97 d) und deren Höhe gegen die Breite der Inseln in Abbildung 97 c aufgetragen.

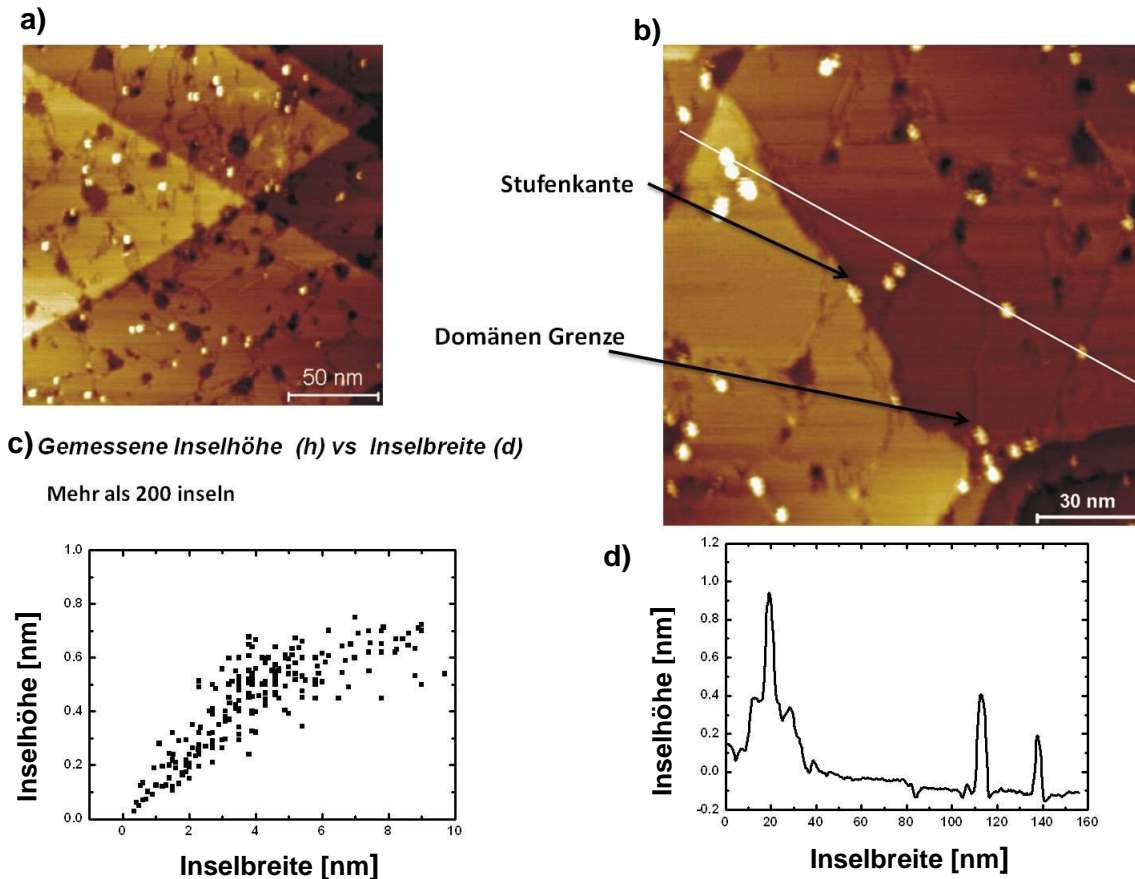


Abbildung 97 STM- Messungen der Phenylanthracenthiole-Inseln, die sich bei Inkubation eines Dekanthiole-SAMs in einer ethanologischen Lösung des Phenylanthracenthiole, spontan durch Austausch der Matrixthiole bilden. (a) und (b) zeigen die Topographie der Gold/Glimmer-Oberfläche im „constant-current“-Modus. Die Phenylanthracenthiole-Inseln sind als helle Inseln in der dunkler gefärbten Goldoberfläche zu erkennen. Ein leichter Kontrast in der Farbgebung des Substrates kommt durch die atomaren Goldstufen der Gold/Glimmer-Oberfläche zustande und kann in den Aufnahmen beobachtet werden, wobei die Stufenkanten und die Domänenengrenze beispielhaft in (b) markiert wurden. (d) zeigt das ermittelte Höhenprofil über den in (b), durch eine weiße Linie, markierten Bereich. (c) zeigt die statistische Auswertung der vermessenen Inselhöhen, in Abhängigkeit von der Inselbreite in nm (STM Daten in Kooperation mit A.Bashir, MPI Düsseldorf erhalten).

Da im STM elektronische Zustandsdichten gemessen und diese im „constant current“-Modus zu einem Höhenprofil umgerechnet wurden, ergab sich für jede Insel eine unterschiedliche Höhe, die nicht real sein kann. Da es sich bei jeder Insel um Phenylanthracenthiole handelt, würde man eine immer identische Höhe der Inseln erwarten, unabhängig vom Durchmesser.

Abbildung 98 zeigt schematisch die zu erwartenden Höhenprofile, zusammen mit den experimentell ermittelten Höhen der AFM- (wahre Topographie), cAFM- (Leitfähigkeit) und STM-Messungen (elektronische Zustandsdichten), im Überblick. Abbildung 98 a zeigt die mittels Grafting erzeugten Phenylanthracenthiole-Inseln. Die Höhendifferenz der Topographie ist bei schmalen und breiten Inseln

identisch, da die geometrische Höhe der Thiole auf der Oberfläche unabhängig vom Inseldurchmesser ist.

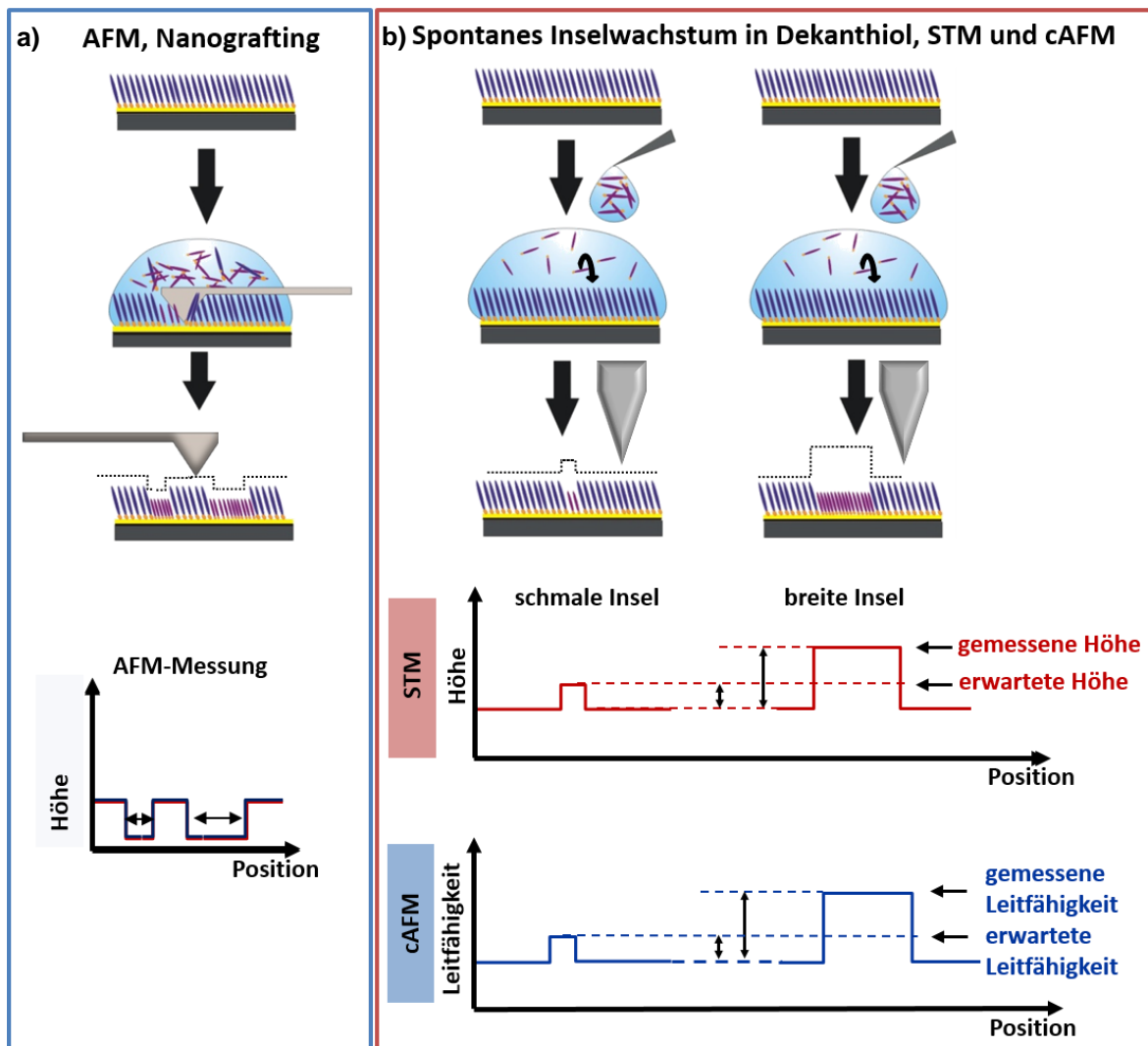


Abbildung 98 Schematische Darstellung der zu erwartenden Höhenprofile in vereinfachter Darstellung.

a) Schematische Darstellung zur Erzeugung der Phenylanthracenthiole-Inseln durch Ausschneiden aus der eigenen Matrix auf Gold, mittels Nanografiting von Dekanthiol, sowie die im AFM zu erwartenden Höhenprofile, beim Scan mit dem Cantilever, über die erzeugten Inselbereiche, die in der Topographie, unabhängig von der Inselbreite, gleich bleiben.

b) Darstellung der erwarteten Höhenprofile, der STM-Messungen und cAFM-Messungen, über die durch Austausch erzeugten Phenylanthracenthiole-Inseln. Eine kleine Phenylanthracenthiole-Insel müsste genauso hoch dargestellt werden wie eine kleinere Insel. Jedoch zeigten die experimentellen Daten hier Unterschiede in der Höhe. Auch die cAFM-Daten sollten eine unterschiedliche Leitfähigkeit zeigen.

Abbildung 98 b zeigt exemplarisch eine schmale und eine breite Insel, die durch die Austauschreaktion der beiden Thiole entstehen könnte.

Dabei sind die erwarteten Höhendifferenzen der STM-Messungen und die gemessenen Höhenprofile, in Abhängigkeit der Inselbreite, für beide Inseln in rot gezeigt. Die Leitfähigkeiten der cAFM-Messungen sind in blau abgebildet. Es wurde beobachtet, dass Inseln mit größerem Durchmesser im STM höher dargestellt werden als Inseln mit geringerem Durchmesser, obwohl man eine identische Höhe erwarten

würde. Die cAFM-Messungen verhalten sich ähnlich. Während man eine identische Leitfähigkeit des Anthracenthiois erwarten würde, zeigten die experimentellen Daten eine erhöhte Leitfähigkeit größerer Phenylanthracenthiois-Inseln. Diese Beobachtung kann mittels Grafting genauer untersucht und mit cAFM eingehend charakterisiert werden.

Mittels Grafting kann das spontane Inselwachstum nachgestellt werden, wobei der Höhenunterschied zwischen Phenylanthracenthiois und Dekanthiois unabhängig von der Inselgröße sein sollte, während die Leitfähigkeit variiert.

Der Unterschied in der variierenden Höhe der Inseln in den STM-Bildern kommt durch die unterschiedliche Leitfähigkeit dieser SAM-Inseln zustande. Während der Widerstand des Alkanthiois-SAMs sehr viel höher ist als der des Phenylanthracenthiois-SAMs, muss die STM-Spitze näher an das Substrat geführt werden, um denselben Tunnelstrom zu erhalten. Bei gleicher Dicke des SAMs und unterschiedlicher Leitfähigkeit kann dieses Phänomen der variierenden Höhendifferenz anhand des Modells der lateralen Leitfähigkeit erklärt werden. Setzt man voraus, dass es nur die Stromleitung durch das Molekül gibt, dann würde man keinen Unterschied mit der Größe der Inseln erwarten. Das Unerwartete ist jedoch, dass es noch eine laterale Stromleitung gibt. Diese ist abhängig von der Inselgröße und der Zahl der beteiligten Thiole. Eine kleine Phenylanthracenthiois-Insel würde, aufgrund der Menge an leitenden Molekülen in einer sonst isolierenden Matrix (Dekanthiois-SAM), nur gering leitfähig und bei einer STM-Messung weniger hoch sein als große Inseln. Eine große Insel, bei der viele Moleküle den Strom leiten, ist jedoch stärker leitfähig und wird höher dargestellt.

Dieser Hypothese der lateralen Stromleitung kann mittels Nanografting nachgegangen werden. Somit ist eine genaue Definition von Phenylanthracenthiois-Inseln in ihren Dimensionen, in einen bereits bestehenden SAM, möglich. Die Bestimmung der Höhe dieser Inseln aus den AFM-Aufnahmen (Grafting) und die zusätzlichen Information der Leitfähigkeits-Messungen (cAFM), in Ergänzung zu den vorherigen STM-Untersuchungen, soll den Stromtransport innerhalb der Thiois-Inseln verdeutlichen. Gezeigt werden soll die Zu- bzw. Abnahme der Leitfähigkeit (cAFM) des Phenylanthracenthiois, in Abhängigkeit von der Inselgröße, in der umgebenden Dekanthiois-Matrix.

6.4.3. Grafting von Dekanthiois zur Erzeugung definierter Inseln aus Phenylanthracenthiois und daran durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen im Rasterkraftmikroskop

Abbildung 99 zeigt das Grafting von Dekanthiois in einer Matrix aus Phenylanthracenthiois in der Topographie und dem Leitfähigkeitsmodus. Die in das Lithographie-Programm eingelesene Struktur wird in Abbildung 99 c dargestellt. Dabei handelt es sich um quadratische Strukturen, die alternierend

kleiner werden, sodass man sie leicht, auf dem bereits stark eigenstrukturierten Glimmersubstrat, erkennen und vom Untergrund unterscheiden konnte.

Dabei besteht die größte Herausforderung im Wiederfinden der Strukturen nach dem Grafting. Aufgrund des sehr geringen Höhenunterschieds der Thiole (theoretisch 407 pm) und der Strukturierung des Goldsubstrates durch die Glimmerstufen, ist es einfacher die feinen Graftinglinien im Leitfähigkeitsmodus (Abbildung 99 b) zu erkennen, da hier der Unterschied in der Leitfähigkeit wesentlich ausgeprägter ist.

Abbildung 99 zeigt die Topographie der Probenoberfläche und die dazugehörigen Leitfähigkeitsmessungen. Es wird deutlich, dass man die geschriebene Struktur (c) wesentlich einfacher anhand des zweiten Meßmodus (Leitfähigkeit (b)) erkennen und charakterisieren kann. Abbildung 99 a zeigt das Topographiebild der Graftingfläche, in dem die Strukturen nur schwer erkennbar sind. Die Glimmerinseln dominieren den Kontrast der Abbildung, sodass die feinen Graftinglinien sich nicht von der Substratoberfläche abheben. Erst das Höhenprofil über die Graftinglinien zeigt die Graftinglinie, bestehend aus Dekanthiol, die aus der Phenylanthracenthiole-Matrix heraussteht. Die Höhendifferenz der beiden Thiole beträgt $342 \text{ pm} \pm 81 \text{ pm}$ und entspricht dem theoretischen Höhenunterschied von ca. 407 pm. Im Leitfähigkeitsbild in Abbildung 99b sind die Graftinglinien sehr viel besser durch einen ausgeprägten hell-dunkel Kontrast zu erkennen, wobei das Dekanthiol durch eine dunklere Färbung und einer somit geringeren Leitfähigkeit, im Gegensatz zum Phenylanthracenthiole-SAM (Matrix Thiol), zu erkennen ist.

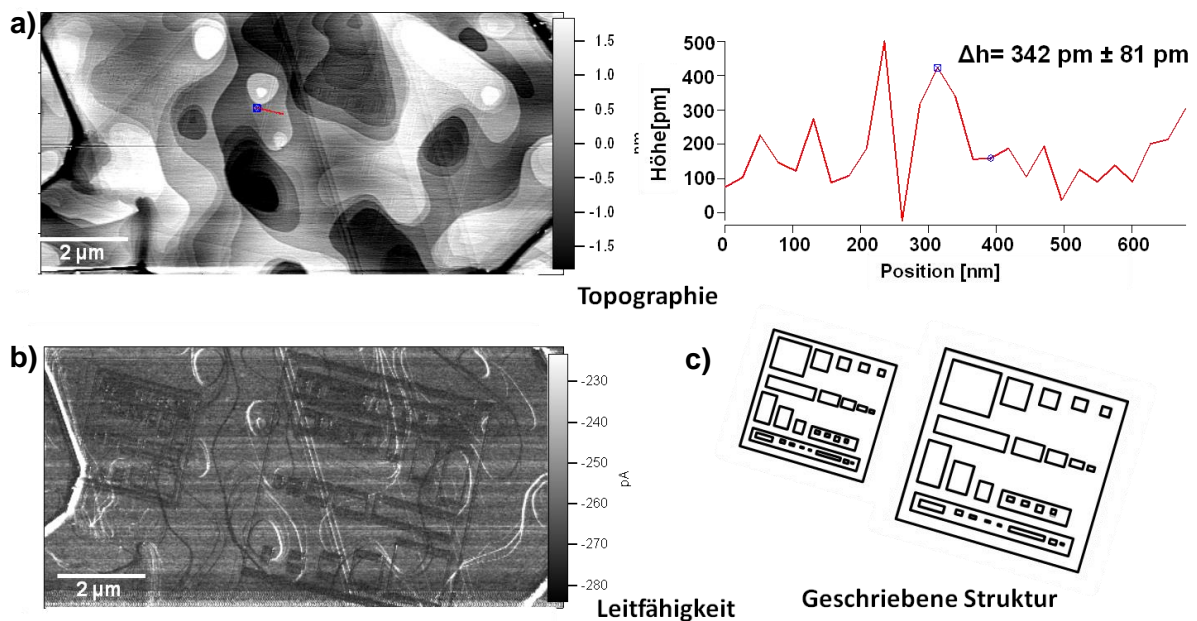


Abbildung 99 Nanografting von Dekanthiol in einer Matrix aus Phenylanthracenthiole, zur Generation von unterschiedlich großen Phenylanthracenthiole-Inseln. a) zeigt die Topographie der Graftingstrukturen, in denen das Dekanthiol aus der Phenylanthracenthiole-Matrix hervorsteht. Das entsprechende Höhenprofil zeigt eine Höhendifferenz der Graftingstrukturen von $342 \text{ pm} \pm 81 \text{ pm}$. b) zeigt das entsprechende Leitfähigkeitsbild, indem die Graftinglinien wesentlich besser zu erkennen sind, da das Dekanthiol aufgrund seiner geringen Leitfähigkeit als dunklere Linien zu erkennen ist. c) zeigt die geschriebenen Strukturen schematisch.

Eine Vergrößerung dieser Strukturen zeigt Abbildung 100. Diese Aufnahmen der Graftingflächen wurden im Leitfähigkeitsmeßmodus des AFMs (an Luft) durchgeführt, wobei der Cantilever im Kontakt-Modus die topographische Information aufnimmt.

Abbildung 100 zeigt eine Höhendifferenz von $150 \text{ pm} \pm 4 \text{ pm}$. Die Leitfähigkeit der Probenoberfläche an dieser Stelle beträgt $8,82 \text{ pA} \pm 1 \text{ pA}$. Das Diagramm zeigt die Topographie und die Leitfähigkeit in der Übersicht. Dabei wurden an einer Stelle das Höhenprofil und das entsprechende Leitfähigkeitsprofil übereinander gelegt. Das Dekanthiol ist als erhöhte Struktur in der Topographie (rotes Profil) durch eine helle Linie dargestellt, während die Probenoberfläche an dieser Stelle nicht leitfähig ist (blaues Leitfähigkeitsprofil), da das Dekanthiol als Isolator in der leitfähigen Phenylanthracenthiole-Matrix fungiert.

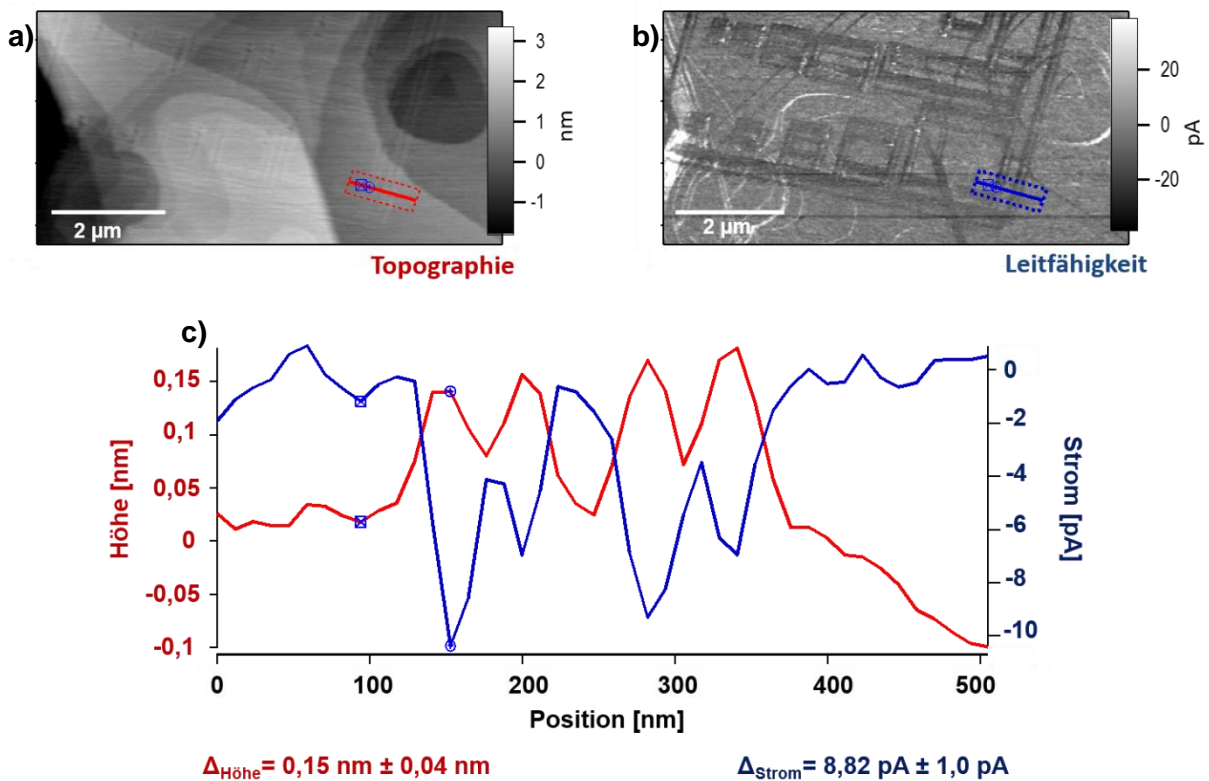


Abbildung 100 Vergrößerung der Graftingstrukturen.

a) zeigt das Topographiebild und b) zeigt die Leitfähigkeit der Strukturen. Das Diagramm (c) kombiniert das Höhenprofil der Topographie (rot) mit dem gemessenen Stromprofil (blau) der entsprechenden Leitfähigkeit über die in (a) und (b) eingezeichneten Bereiche. Es wird deutlich, dass die Graftinglinien des Dekanthiols aus der Phenylanthracenthiole-Matrix hervorstehen und die Leitfähigkeit an dieser Stelle stark abnimmt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass ein Grafting des Dekanthiol-SAMs in einer Matrix aus Phenylanthracenthiole möglich war und mittels cAFM charakterisiert werden konnte. Es konnte mit dieser Messung generell gezeigt werden, dass das Dekanthiol aus der Phenylanthracenthiole-Matrix hervorsticht, diese Strukturen in der Topographie abgebildet werden können und nicht leitfähig sind.

In weiteren Ergebnissen geht es um die Herstellung kleinerer Strukturen, an denen die Hypothese der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Inselgröße belegt werden kann.

Abbildung 101 zeigt beispielhaft die Leitfähigkeit unterschiedlich großer Inseln, einer anderen identisch hergestellten Probe von Phenylanthracenthiole, die durch das Grafting von Dekanthiol geschaffen wurden. Dabei wurden diese Inseln mit Dekanthiol so umrandet, dass jeweils eine unterschiedlich große Fläche des ursprünglichen Phenylanthracenthiole-SAMs stehen blieb. Die gelben Bereiche markieren Areale besonders hoher Leitfähigkeit, während die blauen Bereiche das isolierende Dekanthiol auf der Oberfläche darstellen. Sie weisen eine äußerst geringe Leitfähigkeit auf. Es wird ein Trend der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Inselgröße deutlich. Große Inseln weisen eine besonders hohe Leitfähigkeit auf, kleinere Inseln oder Randbereiche eine sehr geringe. Somit variiert die Leitfähigkeit des Phenylanthracenthiole auf der Oberfläche (im gezeigten Beispiel, und bei dieser Messung) zwischen 13,5 nA und 3,9 nA.

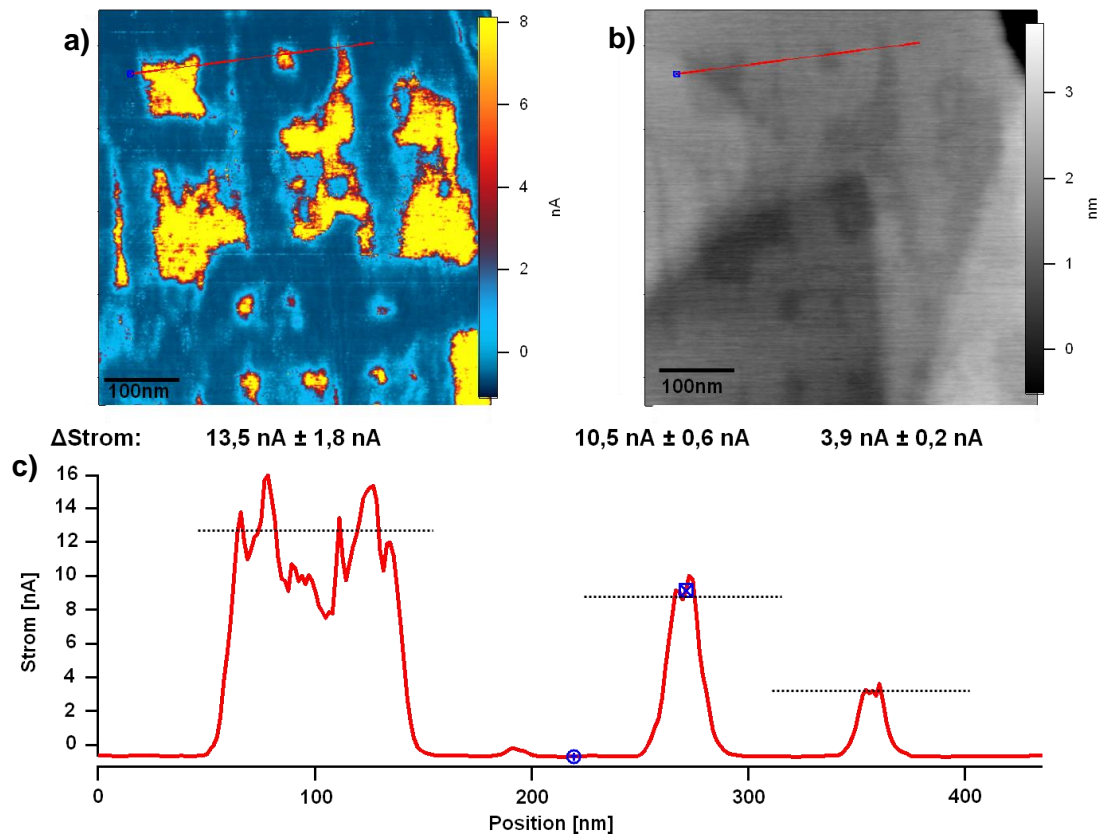


Abbildung 101 Leitfähigkeitsmessungen mit dem AFM an unterschiedlich großen Phenylanthracenthiole-Inseln, die aus einem bestehenden SAM, durch das Nanografting von Dekanthiol, hergestellt wurden. a) Leitfähigkeitsbild (leitfähige Bereiche sind im Bild hell gelb dargestellt, nicht leitende Bereiche blau); b) Topographiebild der Oberfläche und c) Leitfähigkeitsprofil über die in (a) rot eingezeichnete Linie.

Die Topographie der Oberfläche ist in Abbildung 101 b dargestellt, wobei die Position des Leitfähigkeitsprofils (c) durch eine rote Linie ebenfalls in der Topographie gezeigt wird. Auf die Abbildung des Höhenprofils wurde verzichtet, da hier ein Fokus auf der Darstellung der Leitfähigkeit

liegt. Es soll lediglich gezeigt werden, dass in der Topographie ebenfalls die Höhenunterschiede der Graftingstrukturen durch hellere Bereiche sichtbar sind.

Ein Zoom in kleinere Inseln des Phenylanthracenthiois, im Vergleich mit der korrespondierenden Topographie, belegt die obigen Ergebnisse.

Abbildung 102 zeigt die Topographie der geschriebenen Strukturen und die jeweils gemessene Leitfähigkeit an diesen Stellen. Während das geschriebene Dekanthiol aus der Matrix hervorsteht, und im Topographiemodus durch einen helleren Kontrast erkennbar ist, ist das Phenylanthracenthiois durch einen dunkleren Kontrast in der Topographie gekennzeichnet. Die Leitfähigkeit ist invers zur beobachteten Topographie. Während für das auf der Oberfläche höhere Dekanthiol keine Leitfähigkeit gemessen werden konnte (Isolator, blaue Färbung, blaue Kurve), konnte für den bestehenden, auf der Oberfläche tiefer liegenden, Phenylanthracen-SAM eine äußerst gute Leitfähigkeit (max. 18,1 nA, rote Kurve) gemessen werden. Der theoretisch ermittelte Höhenunterschied der Topographie von Phenylanthracenthiois und Dekanthiol auf der Oberfläche liegt bei 407 pm. Die gemessenen Werte entsprechen diesen äußerst gut ($407 \text{ pm} \pm 32 \text{ pm}$). Somit kann von einem erfolgreichen Grafting ausgegangen werden.

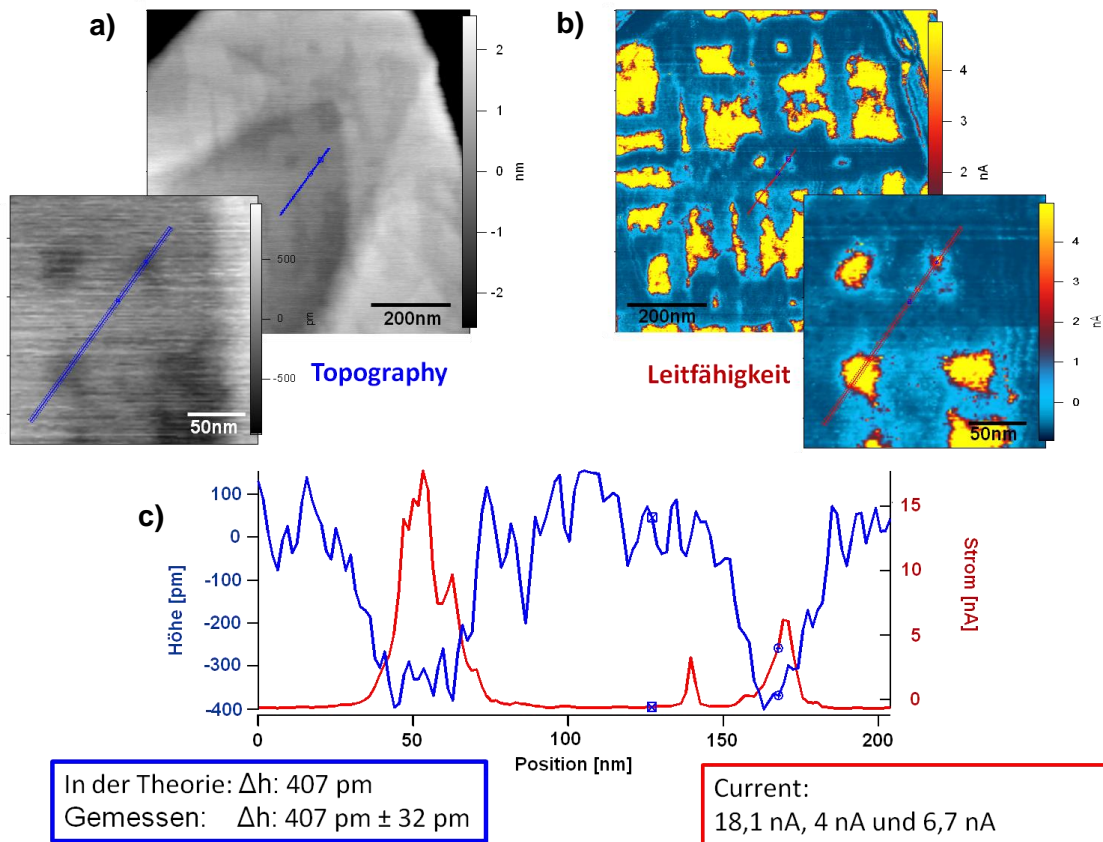


Abbildung 102 AFM Leitfähigkeitsmessungen mit Überlagerung der Topographie der Oberfläche. a) Topographiebild mit Vergrößerung der Messstelle des Linienprofils und b) Leitfähigkeitsbild (cAFM) mit Vergrößerung der Messstelle des Linienprofils. c) zeigt die Auftragung des gemessenen Stroms, bzw. der Höhe gegen die Position auf der Probe.

Eine Variation der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Inselgröße kann hier ebenfalls beobachtet werden. Die folgenden Diagramme beweisen die vorher aufgestellte Hypothese. Um eine statistische Auswertung durchführen zu können, wurden 180 Inseln in ihren lateralen Dimensionen vermessen und deren Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Inseldurchmessers aufgetragen. Es kann beobachtet werden, dass die Leitfähigkeit mit der Inselgröße zunimmt. Kleine PhenylanthracenthioI-Inseln sind weniger leitfähig als größere. Der aus diesen Daten mittels Ohmschen Gesetz ($R=U/I$) errechnete Widerstand zeigt einen abnehmenden Trend bei größeren Inseldurchmessern, was zu erwarten war.

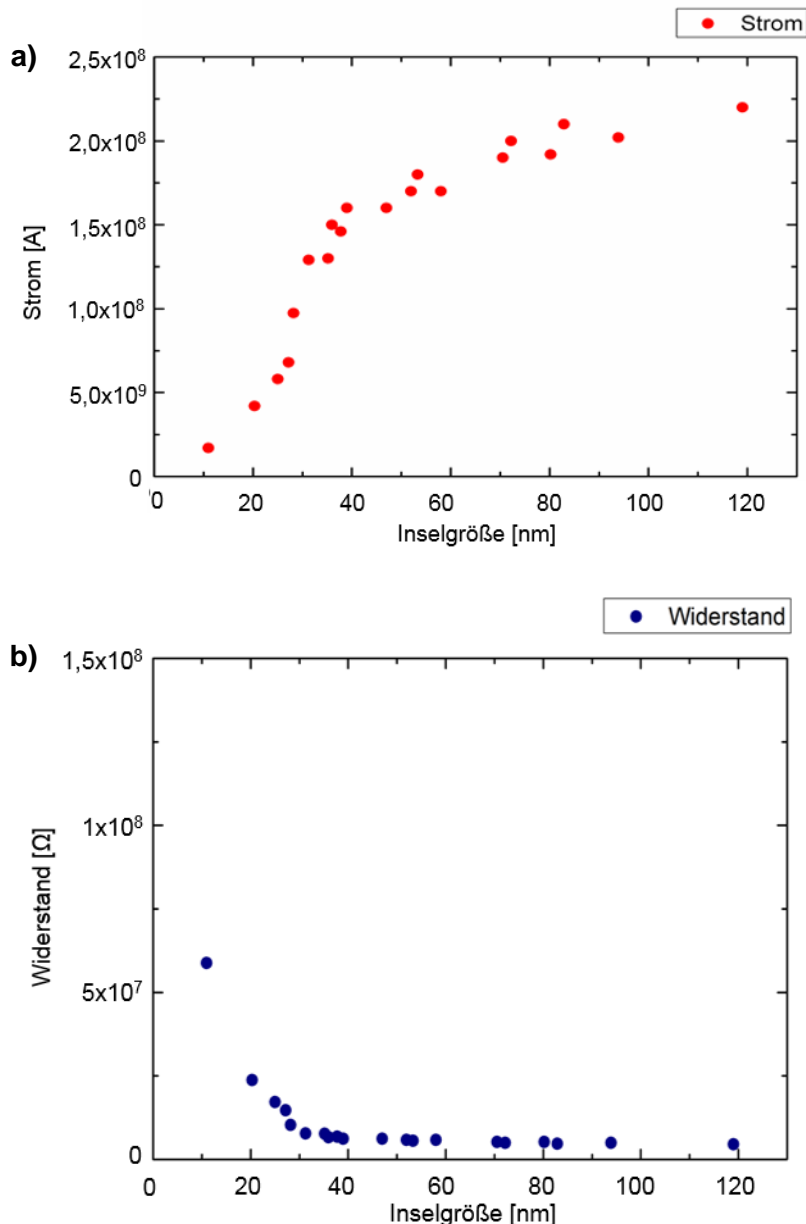


Abbildung 103 Übersicht der vermessenen Inseln: a) Abhängigkeit der experimentell ermittelten Leitfähigkeit von der jeweiligen Inselbreite. b) Abhängigkeit des aus (a) berechneten Widerstands (Ohmsches Gesetz) von der Inselgröße der geschriebenen PhenylanthracenthioI-SAMs.

Erklärt werden kann diese Beobachtung durch das folgende theoretische Modell, das in Abbildung 104 dargestellt wird und bereits in vorhergehenden Publikationen ähnlich beschrieben wurde^[187]. Während

innerhalb eines Thiols der Widerstand sehr groß ist, kann hier eine geringere Leitfähigkeit beobachtet werden.

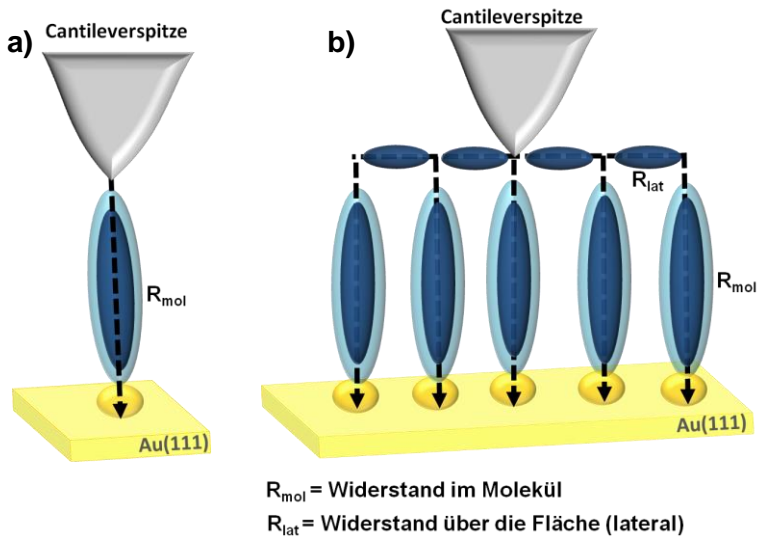


Abbildung 104 Modell der Widerstände im SAM des Phenylanthracenthiois auf Gold.

a) Einfaches Modell des Widerstandes innerhalb eines Thiols auf der Goldoberfläche.

b) Modell des Stromtransfers innerhalb eines bestehenden SAMs. Dabei ist die Anzahl der Widerstände lateral von der Inselgröße abhängig.

Das Phenylanthracenthiois ist schematisch in hell blau mit der SH-Ankergruppe (gelb) auf einer Goldoberfläche (Gold 111) dargestellt, während die jeweiligen Widerstände (in dunkel blau) lateral und innerhalb des Thiols dargestellt werden.

Für ein Thiol in der umgebenden Dekanthiol-Matrix ergibt sich der Widerstand lediglich aus dem Molekülwiderstand des Thiols selbst, da die Lücke zwischen AFM-Spitze und Molekül im Kontakt-Modus während der Messung so klein sein sollte, dass diese vernachlässigbar ist.

Für die Phenylanthracenthiois-Inseln muss jedoch der laterale Ladungstransport, und damit die Nachbarthiole innerhalb der Insel, berücksichtigt werden. Damit gilt die allgemeine Regel, dass bei parallel geschalteten Widerständen, wie es innerhalb eines SAMs der Fall sein könnte, die Leitfähigkeit zunimmt, da der Gesamtwiderstand in der Parallelschaltung kleiner ist als der Einzelwiderstand.

Der Gesamtstrom steigt an und zeigt sich in einer höheren Leitfähigkeit der Phenylanthracenthiois-Inseln, was eine Verkleinerung des Gesamtwiderstands innerhalb der Insel von Phenylanthracenthiois zur Folge hat^[187].

$$\frac{1}{R_{netw}} = \frac{1}{R_{mol}} + \frac{1}{R_{lat} + R_{mol}} + \frac{1}{R_{lat} + R_{mol}} + \frac{1}{2R_{lat} + R_{mol}} + \frac{1}{2R_{lat} + R_{mol}} + \frac{1}{3R_{lat} + R_{mol}} \dots \quad 6.2$$

(2 Terme für ein hinzukommendes Thiol-Molekül, 3 für rechte und linke Nachbarthiole, entsprechend der Einheitszelle des SAMs)

R_{net} = Widerstand der Insel des Phenylanthracenthiois

R_{lat} = lateraler Widerstand

R_{mol} = molekularer Widerstand des Phenylanthracenthiois (siehe Abbildung 104)

Für das leitfähige Phenylanthracenthiois gilt also neben dem Ladungstransport durch das einzelne Molekül und dem Einzelwiderstand R_{mol} , unter Berücksichtigung der lateralen Leitfähigkeit der Insel R_{lat} und dem daraus resultierenden Widerstand R_{netw} ^[187]:

$$R_{net} = \frac{R_{mol} \left(R_{mol} + \frac{n}{3} R_{lat} \right)}{\frac{n}{3} R_{lat} + R_{mol} (n+1)} \quad 6.3$$

wobei n als Quotient der Durchmesser der Insel in der 2D-Matrix und 0,5 nm angenommen wurde. Da in vorausgegangenen Arbeiten immer mit dem STM gearbeitet wurde und die Lücke zwischen Spitze und SAM mit berücksichtigt werden musste, ist diese im Kontakt Modus des cAFMs vernachlässigbar und in den Gleichungen als Widerstand nicht mit berücksichtigt worden.

Somit ergibt sich aus diesen Berechnungen ein molekularer Widerstand, des einzelnen Phenylanthracenthiois innerhalb einer Insel von $5,5 \cdot 10^8 \Omega$. Der Widerstand R_{mol} des Phenylanthracenthiois in der Dekanthiol-Matrix konnte in diesen Berechnungen somit auf 1,1 G Ω bestimmt werden, und ist kleiner als der Widerstand des HBC-Thiois, beschrieben von Käfer et. al ($R_{HBC} = 13,3 \text{ G}\Omega$)^[187] und ebenfalls kleiner als der Widerstand rein aliphatischer Thiole, eventuell bedingt durch das konjugierte π -System der Anthracen-Einheit und des Phenylrings. In der Literatur werden reine aliphatische Thiole (z. B. Dodekanthiol) von Jäckel et al.^[188] und Cygan et al.^[189] mit einem molekularen Widerstand von 50 G Ω (STM-Messungen) angegeben. Für rein aromatische SAMs werden in der Literatur Widerstände von 55,5 M Ω angegeben (aromatischer TP1-SAM^[190]), wobei der Widerstand des Phenylanthracenthiois ähnlich bestimmt wurde. Da das Phenylanthracenthiois nicht rein aromatisch ist, ist der abweichende Widerstand erklärbar. Der laterale Widerstand beträgt innerhalb der Phenylanthracenthioisinseln zwischen zwei Phenylanthracenthiois $R_{lat} = 1,5 \text{ M}\Omega$.

Mit Formel 6.3 kann also für eine Insel bestehend aus 20 Molekülen Phenylanthracenthiois, eine laterale Leitfähigkeit von ca. $5,3 \cdot 10^7 \Omega$ berechnet werden, für eine Insel bestehend aus 80 Molekülen $1,4 \cdot 10^7 \Omega$. Vergleicht man diese berechneten Daten mit Abbildung 103 b, decken sich ungefähr die Ergebnisse der experimentellen Daten, wobei ein Moleküldurchmesser von 0,5 nm berücksichtigt werden muss.

Aus der theoretischen Berechnung der Widerstände kann der Widerstand der Moleküle innerhalb einer Phenylanthracenthiois-Insel, in einer isolierenden Dekanthiol-Matrix, als Funktion des (eindimensionalen) Inseldurchmessers für n Moleküle dargestellt werden (siehe Abbildung 105).

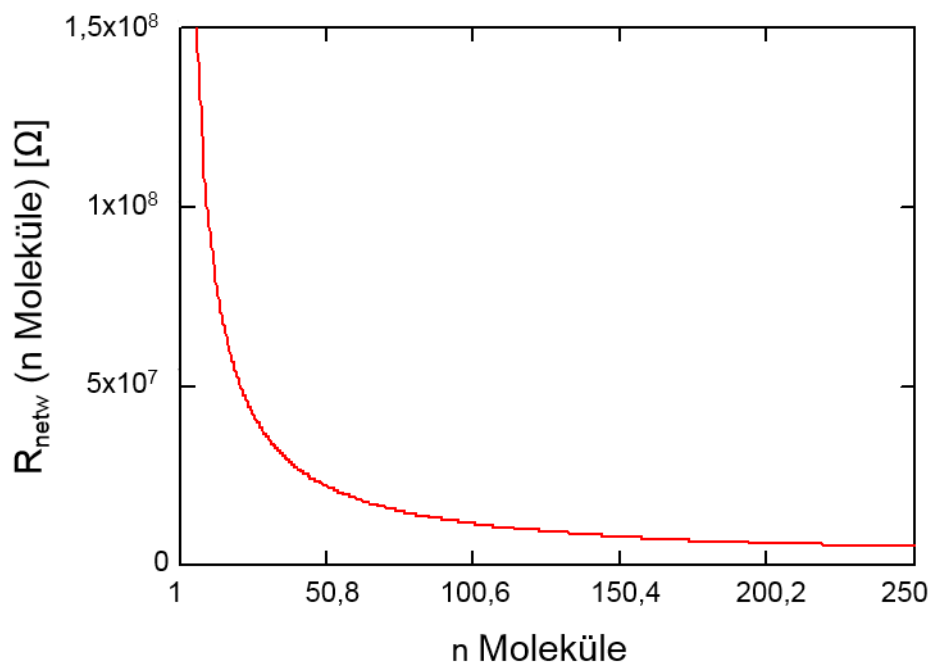


Abbildung 105 Widerstand als Funktion des (eindimensionalen) Inseldurchmessers für n Moleküle.

Je mehr Phenylanthracenthiole-Moleküle innerhalb einer Insel existieren, desto geringer ist der Widerstand dieser Insel, es steigt die Leitfähigkeit. Durch den lateralen Widerstand zwischen den einzelnen Phenylanthracenthiole-Molekülen verringert sich der Einzelwiderstand des Moleküls innerhalb der Insel. Allgemein kann man festhalten, dass mit jedem weiteren Parallelwiderstand (im Modell, siehe Abbildung 104, entspricht dieser einem Thiol und ist als R_{lat} gekennzeichnet) der SAM besser leitet, es steigt der Leitwert G .

Dabei ist zu beachten, dass die angelegte Spannung überall gleich groß ist und bei dieser Parallelschaltung der Widerstände unterschiedliche Teilströme entstehen.

Vergleicht man die experimentellen Daten aus Abbildung 103 mit dem Fit aus Abbildung 105 so sind Übereinstimmungen der Tendenz der Leitfähigkeiten vorhanden. Mit steigender Inselgröße steigt die Leitfähigkeit der Phenylanthracenthioleinseln und der Widerstand innerhalb der Inseln nimmt ab. Da der Einzelwiderstand des Phenylanthracenthiole im Vergleich zu einer Insel dieses Thiols in einer isolierenden Matrix höher ist, kann von lateralem Ladungstransport, zusätzlich zum Ladungstransport über das einzelne Thiol innerhalb des geordneten SAMs, ausgegangen werden.

6.4.4. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, leitfähige Thiole mittels Nanografting in einem nicht-leitfähigen SAM aus Dekanthiol im Nanometermaßstab zu generieren.

Durch das Grafting zweier Thiole mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten (ein Thiol ist ein Isolator) konnten Oberflächenbereiche definierter Dimensionen in einem isolierenden SAM geschaffen werden. Die in-situ Charakterisierung im AFM konnte direkt zur Beurteilung der geschriebenen Strukturen herangezogen werden. Die Möglichkeit der Leitfähigkeitsmessungen mit dem MFP-3D Bio (Asylum Research) stellte eine weitere wichtige Untersuchungsmethode des Graftings und der Bestimmung der Leitfähigkeit, in direktem Vergleich mit der realen Topographie dar.

Die Abbildungen 99 und 100 weichen in der gemessenen Leitfähigkeit von den diskutierten Leitfähigkeiten in den folgenden Abbildungen 101 und 102 ab. Diese Abweichungen resultieren aus zwei unterschiedlichen Proben und zeitversetzten Messungen, in denen Parameter, wie der eingesetzte Cantilever oder der Anpressdruck der Spitze, geringfügig verändert wurden. In den Abbildungen 99 und 101 sollte großflächig der Einsatz des Graftings gezeigt werden und die Tatsache, dass das Dekanthiol als Graftingthiol und Isolator auf der Oberfläche eingesetzt werden kann. Direkte Vergleiche der Leitfähigkeit auf der Oberfläche, in Abhängigkeit von der Inselgröße, können nur innerhalb einer Messung mit konstanten Parametern durchgeführt werden. Es kann ebenfalls nur eine Diskussion relativer Leitfähigkeiten erfolgen. Eine abnehmende Tendenz der Abhängigkeit der Leitfähigkeit, von größeren zu kleineren Inseln, kann jedoch bei beiden Experimenten gezeigt werden.

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Daten, können Tendenzen der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom jeweiligen Inseldurchmesser gezeigt werden, jedoch können keine absoluten Werte diskutiert werden. Der Einfluss der Spitze ist hier, ebenfalls wie die Qualität des SAMs, ein entscheidender Parameter, der sich auf die Werte der gemessenen Leitfähigkeit auswirkt. Diese kann zwar theoretisch ideal berechnet (siehe Abbildung 105), aber nicht unter idealen Bedingungen experimentell gemessen werden (vergl. Abbildung 103).

Mit einem erhöhten Anpressdruck nimmt die Leitfähigkeit des Substrates zu, da entweder der SAM gestaucht und somit der Abstand zwischen Gold und Spitze geringer wird, oder die Spitze in direktem Kontakt mit dem Substrat ist, da sie durch den SAM geleitet wird, wobei auch hier eine erhöhte Leitfähigkeit gemessen werden könnte. Bei überhöhten Druck der Spitze auf die Oberfläche kann es sogar zu einer Verformung der Spitze, resultierend in einer erhöhten Fläche und somit einer Mittelung der Leitfähigkeit über die Substratfläche kommen, sodass die Spitze lateral ausgedehnt und nicht immer ideal vorliegt. Da während dieser Messungen nicht im Vakuum gearbeitet wurde, können auch Parameter wie Luftfeuchtigkeit oder Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse haben.

Die Polarität oder der Wert, der im Experiment eingesetzten Spannung sind weitere Parameter, die die Daten beeinflussen können. Bei einer Umkehr der Polarität sollte während der Messung ein Kontrastwechsel erfolgen, jedoch sollte die Differenz der gemessenen Werte der Leitfähigkeit gleich bleiben. Anders verhält sich der Wert der Spannung. Bei zu großen Spannungswerten kann eine

chemische Modifizierung der Moleküle auf der Oberfläche erfolgen, die wiederum die Werte der experimentell ermittelten Leitfähigkeit beeinflussen können.

Mit dem STM ist es zwar möglich, leitfähige Proben zu charakterisieren, allerdings entspricht die Topographie der Probenoberfläche nicht dem genauen Höhenprofil. Dieses errechnet sich entweder aus der Bewegung der Spitze zur Oberfläche zur Konstanthaltung des Tunnelstroms, oder resultiert aus der Stromvarianz des Tunnelstroms, in Abhängigkeit von der Oberflächentopographie. Dem Topographiebild im STM liegt also jeweils die elektronische Zustandsdichte der Probenoberfläche zu Grunde. Das AFM misst die Topographie annähernd genau, aufgrund der Auslenkung oder Torsion der Spitze des Cantilevers, in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Somit kann die Topographie in direktem Zusammenhang mit der jeweiligen Leitfähigkeit auf der Oberfläche gebracht werden.

Abweichungen zwischen den gemessenen Leitfähigkeiten der Phenylanthracenthiole-Inseln mit dem STM (vgl. Abb. 97 c) und den ermittelten Leitfähigkeiten der Phenylanthracenthiole-Inseln, die mittels Grafting erzeugt (vergl. Abb. 103 b) und mittels cAFM gemessen wurden, sind auf unterschiedliche Messbedingungen und unterschiedliche Spitzen, bzw. Spitzengeometrien und Materialien zurückzuführen. Die Daten der Höhe und Leitfähigkeit sind daher nicht direkt übertragbar.

Aufgrund der verschiedenen Neigungswinkel der eingesetzten Thiole auf der Oberfläche, ist der Höhenunterschied äußerst gering und die Strukturierung des Glimmer-Substrates macht es äußerst schwierig, die geschriebenen Strukturen wieder zu finden. Zur Kontrolle der mittels Grafting erzeugten Strukturen bietet sich der Einsatz von Leitfähigkeitsmessungen an. Nur so wurde erkannt, dass unterschiedlich große Phenylanthracenthiole-Inseln in einer isolierenden Matrix, jeweils eine identische Höhe aber unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen.

In den vorausgegangenen Versuchen wurde ein SAM aus Phenylanthracenthiole vorgelegt, um eine intakte, leitfähige und fehlerfreie SAM-Oberfläche zu gewährleisten. Mittels Grafting wurden aus dieser bestehenden Matrix Inseln unterschiedlicher Dimensionen, durch das Einfügen von nicht-leitfähigen Dekanthiole, generiert. Es konnte über das Grafting der beiden Thiole hinaus bewiesen werden, dass die Inselbreite des leitfähigen Phenylanthracenthioles Einfluss auf die Leitfähigkeit dieser Oberflächenbereiche hat. So konnte für kleinere Phenylanthracenthiole-Inseln eine geringere Leitfähigkeit gemessen werden als für größere Inseln. Diese Ergebnisse können im Bereich der molekularen Elektronik eine entscheidende Rolle spielen.

Vorausgehende Arbeiten konnten zeigen, dass der Transport elektrischer Ladung über Valenzbänder stark von der strukturellen Qualität des Materials abhängig ist. So nutzten Ishida et al. bereits die Kombination von STM und cAFM zur Kontrolle der Qualität des SAMs und der Möglichkeit elektrische Leitfähigkeiten in-situ zu bestimmen^[191] und auch Bumm et al. charakterisierten und diskutierten die Leitfähigkeit einzelner Moleküle, eingebettet in einer Matrix aus isolierenden Alkanthiole-SAMs, unter der Verwendung eines Rastertunnelmikroskops^[21]. Durch die Verwendung von SAMs und somit der

kovalenten Bindung zwischen Schwefel und Gold der Substratoberfläche, besteht ein guter Kontakt der Moleküle zum leitfähigen Substrat. Ishida et. al konnten in ihrer Publikation bereits geordnete, leitfähige SAM-Inseln, in einer an sich isolierenden 2D-Matrix aus Alkanthiolen, charakterisieren. Dabei zeigten sie, dass für ein einziges Molekül ein Ladungstransport von der Spitze des STM-Tips durch die Bindung des Moleküls in das Substrat stattfindet und der Widerstand des Moleküls von der Kettenlänge des verwendeten Moleküls abhängig ist^[191]. Wold und Frisbie nutzen ebenfalls die Methode der Bestimmung der Leitfähigkeit einzelner Moleküle (konjugierte Thiole und Alkanthiole) mittels cAFM und belegten durch Strom-Spannungs-Kurven einen exponentiellen Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Moleküllänge^[35,192,193].

Die im STM-Bild unterschiedlich hoch dargestellten Inseln konnten für das HBC-Thiol wie folgt erklärt werden^[187]. Es besteht eine π - π -Kopplung der Elektronen zwischen den Molekülen, die so einen intermolekularen Transport der elektrischen Ladung (lateral) innerhalb der Inseln erlaubt, resultierend in einer höheren Leitfähigkeit und einer im STM unterschiedlich hoch dargestellten Inselhöhe, abhängig von der Inselgröße^[187,190,191]. Dieses Phänomen der lateralen Stromleitung zeigten Käfer et al. in ihrer Publikation des HBC-Thiols auf Gold und kann ebenfalls für das Phenylanthracenthiole beobachtet werden. Auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Inselbreite konnte mit dem STM in dieser Studie gezeigt werden^[187].

7. Charakterisierung von lateral strukturierten SURMOFs mittels Synchrotronstrahlung

Um die aufgewachsenen MOF-Strukturen hinsichtlich ihrer Orientierung und einem gerichteten Wachstum zu untersuchen, sind XRD-Messungen unumgänglich. In der Literatur werden allerdings lediglich homogene, großflächige SURMOF-Schichten beschrieben, die mittels XRD charakterisiert wurden^[59,79,81]. Strukturierte HKUST-1 Substrate konnten, aufgrund der notwendigen Fokussierung der einfallenden Strahlung, bisher nur unzureichend charakterisiert werden. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse zeigen XRD-Messungen an mikrostrukturierten Substraten (50 μm x 50 μm), auf denen HKUST-1 selektiv synthetisiert werden konnte.

7.1. Ergebnisse

Die XRD Daten zeigen ein gerichtetes und geordnetes Wachstum von HKUST-1 auf homogenen MHDA-SAMs^[59,60,78] und auch Vorversuche mit μCP haben gezeigt, dass sich Merkaptohexadecansäure, in Kombination mit Oktadecanthiol, als System hervorragend für ein ortsselektives Wachstum dieser Strukturen eignet.

Abbildung 106 zeigt sehr deutlich das selektive Wachstum von HKUST-1 auf lateral strukturierten MHDA-SAMs. Die Topographie der Oberfläche ist in Abbildung 106 a dargestellt. Dabei wurde ein SURMOF-Quadrat mit einer Kantenlänge von 50 μm x 50 μm mit dem AFM, beispielhaft für die gesamte Oberfläche, charakterisiert. Der SURMOF auf dem lateral strukturierten MHDA-SAM ist selektiv aufgewachsen. Er wird durch eine hellere Farbgebung im Topographiebild dargestellt, da er aus der SAM-Matrix hervorragt. Die AFM-Aufnahmen der lateral strukturierten SURMOFs belegen eine annähernd homogene Oberfläche mit einer Stufenhöhe von $45,1 \pm 5,1$ nm (vergleiche Abbildung 106 c). Bei 50 Zyklen HKUST-1 entspricht das einem Lagenwachstum von ca. 1 nm pro Zyklus, was den Werten aus der Literatur entspricht^[78]. Das Phasenbild (Abbildung 106 b) zeigt durch den deutlichen Kontrast im Bild das Vorhandensein unterschiedlicher Materialien auf der Oberfläche, und belegt ebenfalls ein einheitlich, flächendeckendes Wachstum auf dem lateral strukturierten MHDA-SAM durch eine einheitliche Farbgebung innerhalb der SURMOF-Fläche. Härtere Materialien (HKUST-1) werden dabei in einer dunkleren Farbgebung abgebildet. Ein Kontrast in der Farbgebung beschreibt unterschiedliche Materialien, wobei heller dargestellte Bereiche weichere Materialien (SAM) darstellen. Die Rauigkeitsanalyse der MOF-Fläche ergab einen Wert von $25,7 \pm 2,1$ nm.

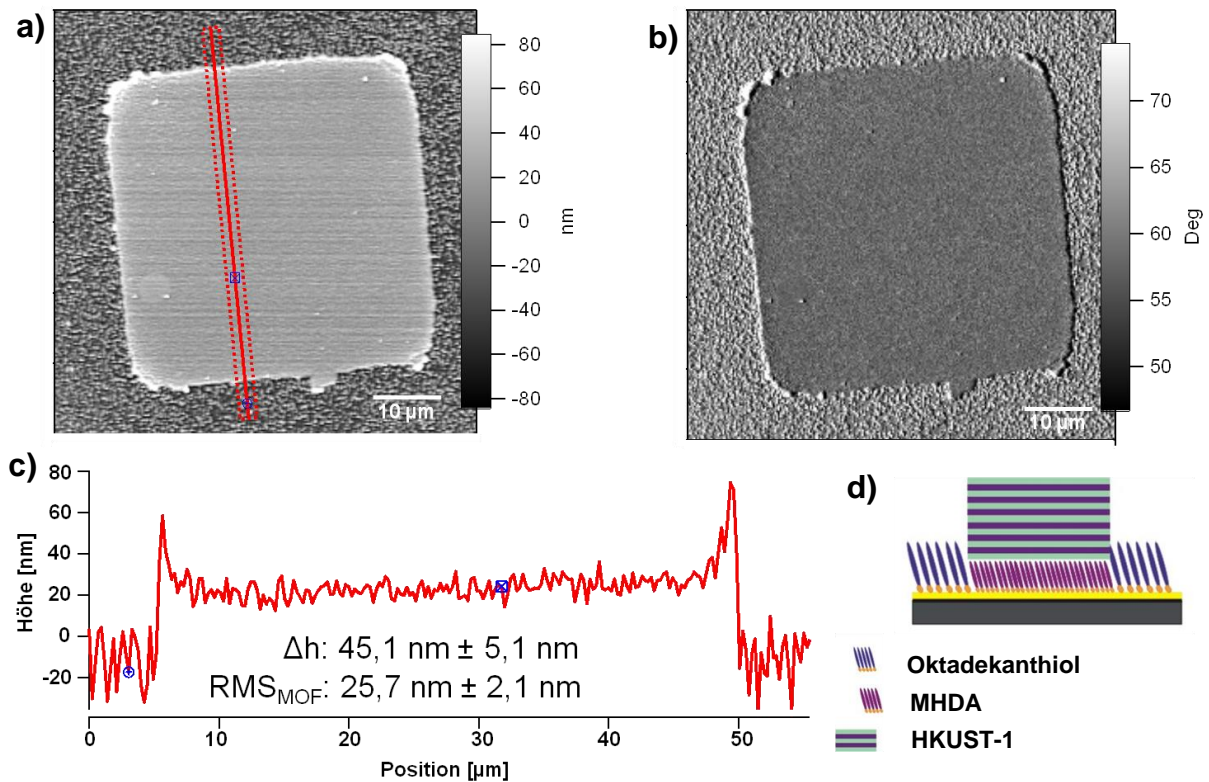


Abbildung 106 AFM Topographiebild (a) und Phasenbild (b, AFM) der lateral strukturierten SURMOFs (HKUST-1) mit dem zugehörigen Höhenprofil (c) und der schematischen Darstellung der Probe (d).

FT-IR-ATR-Untersuchungen belegen dass der SURMOF, auf den mittels μCP hergestellten MHDA-SAMs, selektiv vorliegt.

Abbildung 107 zeigt die ortsselektiven FT-IR-ATR-Spektren mit einer lichtmikroskopischen Aufnahme der Probenoberfläche, auf der ein SURMOF ortsselektiv, auf einem $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ gestempelten MHDA-SAM, aufgebaut wurde. Der SURMOF setzt sich eindeutig durch einen deutlichen Hell-Dunkel Kontrast von der umgebenden Dekanthiol-Matrix ab und ist klar umgrenzt. Die Kontaktfläche des ATR-Kristalls ist durch ein braun straffiertes Quadrat im lichtmikroskopischen Bild schematisch gekennzeichnet. Gemessen wurde das blaue Spektrum auf der SURMOF-Fläche. Das rote Spektrum wurde auf dem Okadecanthiol-SAM, der das SURMOF-Quadrat umgibt, aufgenommen.

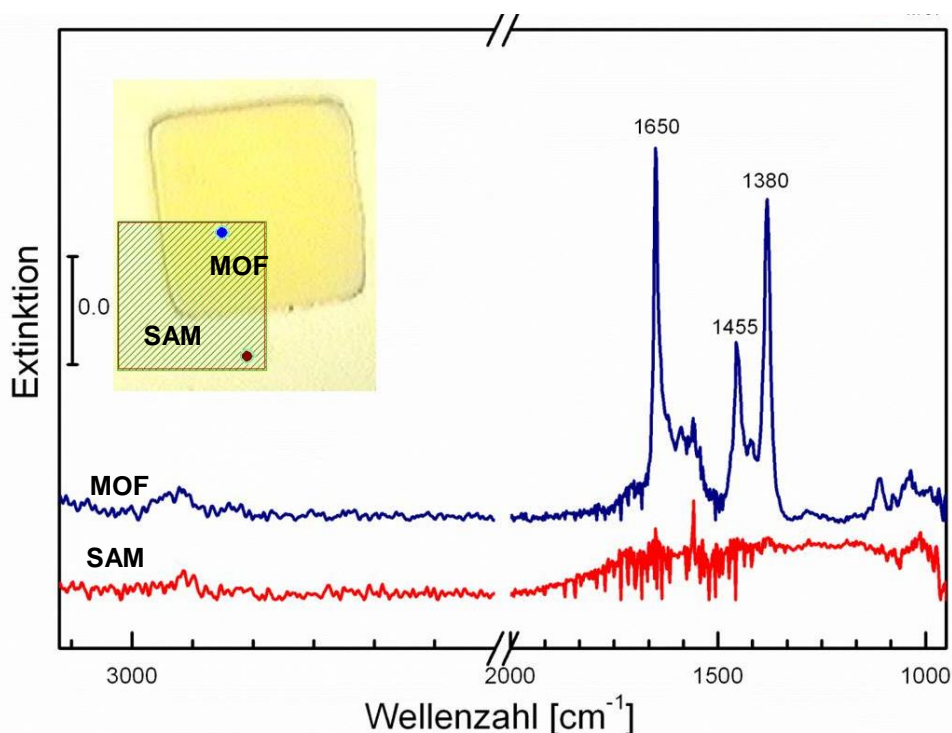


Abbildung 107 FT-IR-ATR-Spektren von HKUST-1 auf der selektiv aufgewachsenen SURMOF-Oberfläche (blauer Punkt, blaues Spektrum) und der umgebenden SAM-Matrix (rotes Punkt, rotes Spektrum). Das Lichtmikroskopiebild zeigt die Position des ATR-Kristalls während der Messung und die Position der ausgewerteten Spektren.

Tabelle 7 Zuordnungen der Banden in Abbildung 107.

Nr.	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung
1	1650	C=O asymmetrische Streckschwingung
2	1455 (1440-1378)	C=O symmetrische Streckschwingung
3	1380 (1440-1378)	δ sym. -CH ₃

Während die charakteristischen Banden des SURMOFs eindeutig im blauen Spektrum auftreten, sind diese Banden im roten Spektrum nicht vorhanden. Tabelle 7 zeigt die Zuordnung der Banden der FT-IR-ATR-Messungen in Abbildung 107. Der SURMOF HKUST-1 wird aus dem organischen Liganden Benztricarbonsäure und metallischem Kupfer synthetisiert. Die charakteristische Carbonylschwingung der Carboxylgruppe (Nr.1 und 2, siehe Tabelle 7) ist stark ausgeprägt. Das rote Spektrum zeigt an dieser Stelle nur Wasserbanden und keine charakteristischen Banden, was für Dekanthiol auch erwartet wurde.

Dieses System beweist sich, im Hinblick auf das selektive Wachstum von HKUST-1, als sehr gut geeignet, betrachtet man die μ CP-Versuche an denen AFM- und FT-IR-ATR-Messungen als auch lichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden, da sich kein oder nur vereinzelt MOF-Kristalle in den Zwischenräumen der Stempel abgelagert oder dort aufgewachsen ist (siehe lichtmikroskopisches Bild (d) in Abbildung 108).

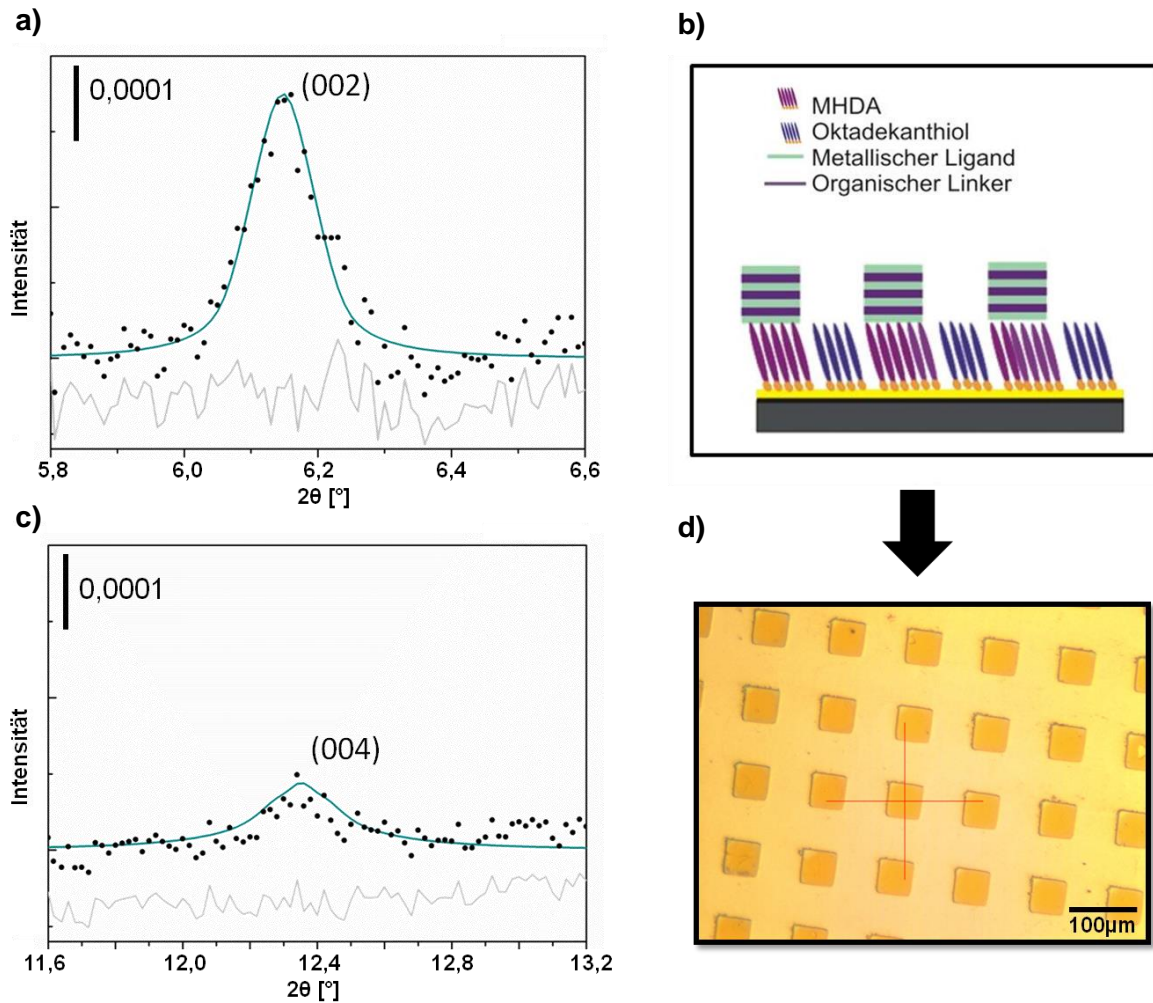


Abbildung 108 XRD-Messungen an einem mittels μCP strukturierten MHDAs-SAM mit anschließendem Aufbau von 50 Zyklen HKUST-1. Die Zwischenräume der Stempel wurden mit Oktadecanthal passiviert. a) und c) zeigen die Messungen der 2. und 4. Ordnung des (00l)-Reflexes. Die Messdaten sind als Punkte dargestellt, die durchgezogene Linie beschreibt den Einzellinienfit und die graue Linie die Differenz zwischen Messung und Fit. b) zeigt eine Schemazeichnung des Aufbaus der Probe. d) zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme der mikrostrukturierten HKUST-1-Oberfläche.

Abbildung 108 zeigt die Reflektionen der zweiten (a) und vierten Ordnung (c) des (00l)-Reflexes von selektiv aufgewachsenen HKUST-1 SURMOFs auf MHDAs-SAMs. Im nebenstehenden lichtmikroskopischen Bild (d) ist die Ausrichtung der Synchrotronstrahlung auf die strukturierte Oberfläche als rotes Fadenkreuz zu sehen. Die SURMOFs sind optisch alle homogen und der Oktadecanthal-SAM zwischen den Stempelflächen ist annähernd frei von physisorbierten MOF-Material. Der Unterschied in der Intensität der Reflexe erklärt sich durch das Verhältnis der bestrahlten Fläche, die sich in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Strahls auf die Oberfläche, von zweiter zu vierter Ordnung ($\theta=3,1^\circ$ und $6,2^\circ$) um die Hälfte reduziert. Da der Strahldurchmesser des Synchrotronstrahls mit einer Fokussierungseinheit auf 150 μm vertikaler und 250 μm horizontaler Länge eingegrenzt werden konnte, war es möglich auf einer sehr kleinen Fläche die Diffraktogramme aufzunehmen. Es wurden bei einem Winkel von $\theta=3,1^\circ$ (2. Ordnung) insgesamt 69 SURMOF-Quadrate und bei einem Einfallswinkel des Strahls von $6,2^\circ$ (4. Ordnung) ca. 34 SURMOF-Quadrate erfasst.

Die Tatsache, dass Reflexe der zweiten und vierten Ordnung des (001)-Reflexes detektiert werden konnten, lässt auf eine geordnete Struktur der SURMOFs, auf den mittels μ CP lateral strukturierten MHDA-SAMs, schließen.

7.2. Zusammenfassung und Diskussion

Fokussierte XRD-Messungen bewiesen ein orientiertes Wachstum in [001]-Richtung auf gestempelten Substraten. Die Rauigkeitsanalysen mit dem Rasterkraftmikroskop lassen ebenfalls ein homogenes, geordnetes Wachstum vermuten. In der Literatur wird HKUST-1 auf $-\text{COOH}$ -terminierten Substraten in [001]-Orientierung aufwachsend beschrieben.

Die Diffraktogramme in Abbildung 109 c zeigen Reflexe für HKUST-1 auf COOH-terminierten SAMs für *in plane* und *out of plane* Messungen und Pulver des MOFs als Referenz für die eben dargestellten Ergebnisse. Dabei wurde HKUST-1 ebenfalls mit der automatischen Sprühmethode auf MHDA-SAMs aufgebaut. Der Unterschied zwischen denen im Ergebnisteil gezeigten Messungen (a) und (b) und den hier zum Vergleich vorgestellten Daten^[81] liegt in der Zyklenzahl (Abbildung 109 a und b: 50 Zyklen, Abbildung 109 c: 20 Zyklen) und der Fläche, auf der der SURMOF aufgebaut wurde. Da die in Abbildung 109 c dargestellten Diffraktogramme auf einer SURMOF-Probe von mindestens $0,5\text{cm}^2$ mit einer Schichtdicke von 200 nm aufgenommen wurden, zeichnen sie sich durch eine hohe Intensität aus. Die in dieser Arbeit dargestellten Reflexe Abbildung 108 a und b der zweiten. und vierten Ordnung, der lateral strukturierten SURMOFs auf $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ MHDA-SAMs, besitzen eine sehr viel geringere Intensität, was auf die geringe Fläche der MOFs, die durch den Synchrotronstrahl erfasst werden und der daraus resultierenden Masse, zurückzuführen ist. Die Intensitäten der Signale sind aufgrund der eben beschriebenen Faktoren verschieden, jedoch stimmen die 2θ -Werte und damit die Positionen der Reflexe mit der Literatur überein. Da die Intensität von verschiedenen Parametern abhängig ist (siehe Kapitel 3.4, XRD) ist das Auftreten der Reflexe und der berechnete Netzebenenabstand wichtig für die Auswertung.

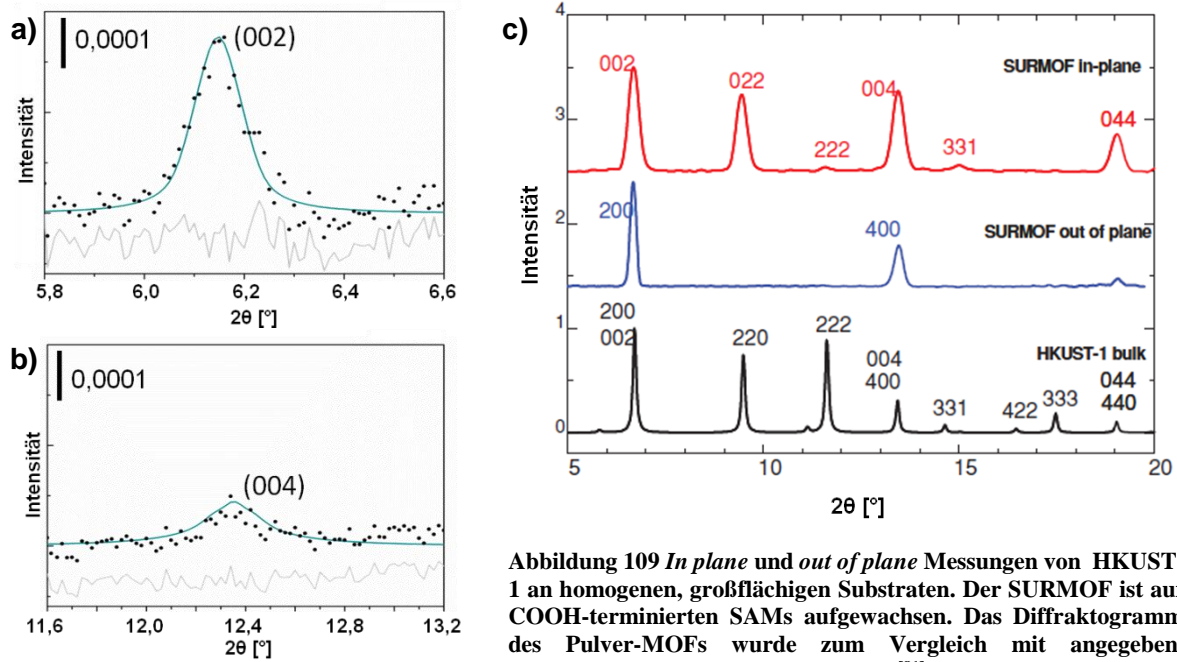


Abbildung 109 *In plane* und *out of plane* Messungen von HKUST-1 an homogenen, großflächigen Substraten. Der SURMOF ist auf COOH-terminierten SAMs aufgewachsen. Das Diffraktogramm des Pulver-MOFs wurde zum Vergleich mit angegeben. (Diffraktogramme (c) entnommen aus^[81]).

Der Netzebenenabstand d (001)-Ebene wurde mit der Bragg-Gleichung (Gleichung 3.8) aus dem Einfallswinkel Θ und der eingesetzten Wellenlänge (0,139 nm) berechnet. Er entspricht dem in der Literatur angegebenen Netzebenenabstand dieser Ebene von $26,34 \text{ \AA}$ ^[59,60,77,81,148].

Im Gegensatz zu den mittels μCP hergestellten mikrostrukturierten SURMOF-Substraten steht die XRD-Charakterisierung, der mittels Grafting hergestellten MOF-Substrate, noch aus. Auf Graftingsubstraten war die XRD-Messung aufgrund der flächenmäßig sehr geringen MOF-Masse auf der Oberfläche noch nicht möglich, sollte aber in Zukunft durchgeführt werden.

Da aber die Graftingsubstrate synchron mit den gestempelten Substraten in einer Probenhalterung eingespannt wurden und die MOF-Synthese damit für beide Proben identisch war, lässt sich lediglich vermuten, dass man von den XRD-Ergebnissen der lateral strukturierten Probe evtl. Rückschlüsse auf ein gerichtetes Wachstum der Grafting-SURMOFs ziehen könnte. Demnach müssten diese SURMOFs ebenfalls in [001]-Orientierung vorliegen, was aber noch kontrolliert und belegt werden muss.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Es gibt mehrere Gründe, warum das Nanografting als wirksame Methode im Bereich der Oberflächenmodifikation eingesetzt werden kann.

Um die Oberfläche zu modifizieren, ist keine besondere Cantileverspitze erforderlich und die Vorbereitungen beschränken sich auf die generellen Vorbereitungen einer AFM-Messung. Es wird keine Spitzen-Funktionalisierung benötigt, was den Einsatz von herkömmlichen Cantilevern ermöglicht. Der Cantilever kann zur Untersuchung und zur Modifikation der Oberfläche eingesetzt werden, da die erzeugten Strukturen in-situ charakterisiert werden können. Aufgrund der Tatsache, dass zwischen der Erzeugung und der Charakterisierung der Strukturen keine großen Zeitabstände liegen, können etwaige Veränderungen der Systeme (z.B. durch Oxidation oder Zerfall) umgangen oder annähernd ausgeschlossen werden.

Die Diffusion der Thiole über die Oberfläche, wie es beispielsweise bei der Methode des μ CP vorkommen kann, wird durch den umgebenden Matrix-SAM, der als Widerstand auf der Oberfläche fungiert, während des Nanograftings umgangen. Somit können sehr kleine, definierte und detaillierte Strukturen auf der Probenoberfläche generiert werden.

Das Shaving bietet die Möglichkeit, definierte Probenoberflächen im Mikrometer- bzw. Nanometermaßstab zu manipulieren und zu modifizieren. Diese Methode lässt sich sowohl im Hinblick auf die Strukturaufklärung von immobilisierten Proteinen, als auch auf die Oberflächenchemie für selbst-assemblierende Monolagen auf metallischen Oberflächen einsetzen. Dabei können einerseits Einzelkomponenten wie SAMs von der Oberfläche entfernt werden, um diese weiter zu bearbeiten oder weiterführende Bottom-up-Strukturen gezielt und definiert manipuliert oder selektiv aufgebaut werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit der Durchführung in verschiedenen Medien oder an Luft. Biologische Proben können in ihrer natürlichen Umgebung auf geeignete Bereiche untersucht und bearbeitet werden, Proteine denaturieren nicht, Bakterien würden im Nährmedium nicht austrocknen. Dennoch kann die Probenoberfläche, unabhängig von weiteren Strukturen (z.B. Bakterien auf einer Oberfläche), manipuliert werden und Resultate können direkt interpretiert und festgehalten werden. MOFs können in ethanolischer Lösung bearbeitet werden, da viele nicht stabil gegenüber ausgewählten Lösungsmitteln sind.

Das selektive Entfernen einer vorhandenen MOF-Schicht mit der Spitze des Cantilevers im Rasterkraftmikroskop (Shaving) und die anschließende Füllung der Lücke mit einem anderen MOF unterschiedlicher Eigenschaften (Porengröße, Polarität etc.), eröffnet beispielsweise Möglichkeiten für die post-synthetische Modifikation des Netzwerkes mit bestimmten „Hot-Spots“. Der selektive Abbau der Strukturen kann mittels Nanoshaving sehr genau erfolgen und im AFM direkt charakterisiert werden.

Informationen, die neben der Topographie aufgenommen werden, können zur Aufklärung und Interpretation direkt hinzugezogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das Shaving das darunterliegende Substrat freilegen kann. Diese freigelegte Goldoberfläche konnte in einem anschließenden Ätzzvorgang weiter manipuliert werden. Mit dieser Methode ist es möglich das Substrat so zu entfernen, dass ein weiteres Trägersubstrat, wie beispielsweise Silizium, freigelegt werden kann. Dieses kann gegebenenfalls für Silane und die entsprechende Oberflächenchemie genutzt werden.

Mittels Nanografting konnte gezeigt werden, dass diese Methode auf diverse Systeme, im Hinblick auf verschiedenste Applikationen, Anwendung finden könnte. Das Grafting diente in dieser Arbeit zur Herstellung von MOF-aktiven SAMs, in einer sonst für das MOF-Wachstum inaktiven SAM-Matrix und konnte über diese Anwendung hinaus auch auf den Aufbau biologischer Systeme angewendet werden. Somit konnten in einer proteophoben Probenoberfläche gezielt Bindungsstellen für Streptavidin generiert werden, an denen ein genetisch manipuliertes Protein gebunden und hinsichtlich der Orientierung, im immobilisierten Zustand charakterisiert werden konnte.

Im Kapitel molekulare Elektronik konnte ein Einblick in die Bestimmung der Leitfähigkeit von SAMs mit dem Rasterkraftmikroskop gegeben werden. Durch das Grafting zweier Thiole mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten (ein Thiol dient als Isolator) konnten Oberflächenbereiche definierter Dimensionen in einen isolierenden SAM geschaffen werden, an denen sowohl die Qualität des SAMs als auch die Leitfähigkeit untersucht werden konnte. Die in-situ Charakterisierung im AFM konnte direkt zur Beurteilung der geschriebenen Strukturen herangezogen werden. Die Möglichkeit der Leitfähigkeitsmessungen mit dem AFM stellte eine weitere wichtige Untersuchungsmethode des Graftings dar. Mit dem STM ist es zwar möglich leitfähige Proben zu charakterisieren, allerdings entspricht die ermittelte Topographie der Probenoberfläche - methodenbedingt - häufig nicht dem genauen Höhenprofil. Dem Topographiebild im STM liegt dabei jeweils die elektronische Zustandsdichte der Probenoberfläche zu Grunde, die Ergebnisse zeigen daher nicht die geometrische Höhe der Thiolinseln. Mit dem AFM hingegen kann diese Höhe in der Topographie genau bestimmt werden. Somit kann auch die reale Topographie in einen direkten Zusammenhang mit der jeweiligen Leitfähigkeit auf der Oberfläche gebracht werden. Nur so wurde erkannt, dass unterschiedlich große Phenylanthracenthiole-Inseln in einer isolierenden Matrix jeweils eine identische Höhe, aber unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen. Der Ladungstransport innerhalb der SAM-Inseln erfolgte nicht nur vertikal über die einzelnen Thiole, sondern ebenfalls lateral, innerhalb des SAMs, über benachbarte Thiole.

Ein Nachteil dieser Methode des Nanograftings bzw. des Nanoshavings ist der hohe Zeitaufwand, der benötigt wird, um die Kraft des Cantilevers auf die Oberfläche zur genauen Entfernung der jeweiligen Thiole zu bestimmen. Ebenfalls ist es nicht ohne Weiteres möglich, die Oberfläche lateral in einem

makroskopischen Maßstab zu modifizieren. Die Methode des Nanograftings ist in erster Linie beschränkt durch den maximalen Scanbereich des in dieser Arbeit eingesetzten Rasterkraftmikroskops. Ein Nanografting in größeren Dimensionen erfordert eine manuelle Verschiebung der Probe am Gerät. Um die Oberfläche lateral in einem großen Maßstab zu strukturieren, erweist sich die Methode des μ CP als besser geeignet.

Ein weiterer Nachteil der Methode des Nanograftings bzw. des Nanoshavings besteht in der geringen mechanischen Beständigkeit des Spitzenmaterials. Die Spitze des Cantilevers nutzt sich während des Graftings bzw. des Shavings massiv ab. Somit ist die Auflösung der Strukturen, aufgenommen im Anschluss an das Shaving bzw. Grafting, abhängig von der Qualität der Spitze. Werden mehrere Strukturen mit hoher Kraft, die auf die Oberfläche während des Schreibvorgangs über die Spitze ausgeübt wird erzeugt, so weisen die danach zur Charakterisierung der Strukturen aufgenommenen topographischen AFM-Bilder Spitzenartefakte auf und müssen dahingehend interpretiert werden.

9. Literatur

- [1] S. M. Flores and J. L. Toca-Herrera, "The new future of scanning probe microscopy: Combining atomic force microscopy with other surface-sensitive techniques, optical and microscopy fluorescence techniques," *Nanoscale* **1** (1), 40-49 (2009).
- [2] L. G. Rosa and J. Liang, "Atomic force microscope nanolithography: dip-pen, nanoshaving, nanografting, tapping mode, electrochemical and thermal nanolithography," *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **21** (48), 483001 (2009).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy," *Phys. Rev. Lett.* **49** (1), 57-61 (1982).
- [4] J. Te Riet, T. Smit, J. W. Gerritsen, A. Cambi, Jaaw Elemans, C. G. Figdor, and S. Speller, "Molecular Friction as a Tool to Identify Functionalized Alkanethiols," *Langmuir* **26** (9), 6357-6366.
- [5] P. Russell, J. Z. Gasiorowski, P. F. Nealy, and C. J. Murphy, "Response of human trabecular meshwork cells to topographic cues on the nanoscale level," *Investigative Ophthalmology & Visual Science* **49** (2), 629-635 (2008).
- [6] M. Liu, N. A. Amro, and G. Y. Liu, "Nanografting for surface physical chemistry," *Annual Review of Physical Chemistry* **59**, 367-386 (2008).
- [7] J. Liang and G. Scoles, "Nanografting of alkanethiols by tapping mode atomic force microscopy," *Langmuir* **23** (11), 6142-6147 (2007).
- [8] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, "Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces," *J. Am. Chem. Soc.* **105** (13), 4481-4483 (1983).
- [9] A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers," *Chemical Reviews* **96** (4), 1533-1554 (1996).
- [10] M. Mrksich and G. M. Whitesides, "Using self-assembled monolayers to understand the interactions of man-made surfaces with proteins and cells," *Annu. Rev. Biophys. Biomolec. Struct.* **25**, 55-78 (1996).
- [11] M. Kind and C. Wöll, "Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application," *Progress in Surface Science* **84** (7-8), 230-278.

- [12] J. H. Yu, J. N. Ngunjiri, A. T. Kelley, and J. C. Gano, "Nanografting versus Solution Self-Assembly of alpha,omega-Alkanedithiols on Au(111) Investigated by AFM," *Langmuir* **24** (20), 11661-11668 (2008).
- [13] J. Liang, L. G. Rosa, and G. Scoles, "Nanostructuring, Imaging and molecular manipulation of dithiol monolayers on au(111) surfaces by atomic force Microscopy," *J. Phys. Chem. C* **111** (46), 17275-17284 (2007).
- [14] E. M. S. Azzam, A. Bashir, O. Shekhah, A. R. E. Alawady, A. Birkner, Ch Grunwald, and C. Wöll, "Fabrication of a surface plasmon resonance biosensor based on gold nanoparticles chemisorbed onto a 1,10-decanedithiol self-assembled monolayer," *Thin Solid Films* **518** (1), 387-391 (2009).
- [15] Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft Lithography," *Angewandte Chemie International Edition* **37** (5), 550-575 (1998).
- [16] R. Chelmowski, A. Prekelt, C. Grunwald, and C. Wöll, "A case study on biological activity in a surface-bound multicomponent system: The biotin-streptavidin-peroxidase system," *Journal of Physical Chemistry A* **111** (49), 12295-12303 (2007).
- [17] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, "Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system," *Chemical Society Reviews* **39** (5), 1805-1834.
- [18] C. Grunwald, "Proteinadsorption an organischen Modelloberflächen," Dissertation (2005).
- [19] R. Arnold, Ruhr-Universität, Dissertation (2001).
- [20] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, and D. L. Allara, "Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic Monolayers " *J. Am. Chem. Soc.* **112** (2), 558-569 (1990).
- [21] E. L. Smith, C. A. Alves, J. W. Anderegg, M. D. Porter, and L. M. Siperko, "Deposition of metal overlayers at end-group-functionalized thiolate Monolayers adsorbed at Au. 1. surface and interfacial chemical characterization of deposited Cu-overlayers at carboxylic acid-terminated structures," *Langmuir* **8** (11), 2707-2714 (1992).
- [22] F. Schreiber, "Structure and growth of self-assembling monolayers," *Progress in Surface Science* **65** (5-8), 151-256 (2000).
- [23] G. E. Poirier, "Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using scanning tunneling microscopy," *Chemical Reviews* **97** (4), 1117-1127 (1997).

- [24] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Y. Liu, and G. Scoles, "Superlattice structure at the surface of monolayer of octadecanethiol self-assembled on Au (111)," *Journal of Chemical Physics* **98** (4), 3503-3511 (1993).
- [25] G. E. Poirier and M. J. Tarlov, "The $c(4 \times 2)$ Superlattice of n-Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111)," *Langmuir* **10** (9), 2853-2856 (1994).
- [26] J. P. Bucher, L. Santesson, and K. Kern, "Thermal healing of self-assembled monolayers-hexadecanethiol and octadecanethiol on Au (111) and Ag (111)," *Langmuir* **10** (4), 979-983 (1994).
- [27] N. Ballav, B. Schüpbach, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, and M. Zharnikov, "Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Atomic Self-Assembled Monolayers," *J. AM. SOC.* **129**, 15416-15417 (2007).
- [28] A. Kerstan, T. Ladnorg, C. Grunwald, T. Vöpel, D. Zacher, C. Herrmann, and C. Wöll, "Human guanylate-binding protein 1 as a model system investigated by several surface techniques," *Biointerphases* **5** (4), 131-138 (2010).
- [29] M. C. Leopold, J. A. Black, and E. F. Bowden, "Influence of Gold Topography on Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers," *Langmuir* **18** (4), 978-980 (2002).
- [30] D. Käfer, G. Witte, P. Cyganik, A. Terfort, and C. Wöll, "A comprehensive study of self-assembled monolayers of anthracenethiol on gold: Solvent effects, structure, and stability," *J. Am. Chem. Soc.* **128** (5), 1723-1732 (2006).
- [31] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, and A. Terfort, "Structure of thioaromatic self-assembled monolayers on gold and silver," *Langmuir* **17** (8), 2408-2415 (2001).
- [32] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology," *Chemical Reviews* **105** (4), 1103-1169 (2005).
- [33] Maßgeschneiderte Organische Oberflächen. Dünnschichten, (distributed by WILEY-VCH Verlag; released 2008).
- [34] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, and C. Wöll, "Structural Characterization of Organothiolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones," *Langmuir* **17** (12), 3689-3695 (2001).

- [35] D. J. Wold and C. D. Frisbie, "Formation of metal-molecule-metal tunnel junctions: microcontacts to alkanethiol monolayers with a conducting AFM tip.," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2970-2971 (2000).
- [36] D. J. Wold, R. Haag, M. A. Rampi, and C. D. Frisbie, "Distance dependence of electron tunneling through self-assembled monolayers measured by conducting probe atomic force microscopy: Unsaturated versus saturated molecular junctions," *J. Phys. Chem. B* **106** (11), 2813-2816 (2002).
- [37] J. L. Wilbur, A. Kumar, H. A. Biebuyck, E. Kim, and G. M. Whitesides, "Microcontact printing of self-assembled monolayers: Applications in microfabrication," *Nanotechnology* **7** (4), 452-457 (1996).
- [38] M. Stratmann, "Chemically modified metal surfaces-a new class of composite materials " *Adv. Mater.* **2** (4), 191-195 (1990).
- [39] C. D. Bain and G. M. Whitesides, "Modeling Organic-Surfaces with Self-Assembled Monolayers," *Angewandte Chemie-International Edition in English* **28** (4), 506-512 (1989).
- [40] H. I. Kim, M. Graupe, O. Oloba, T. Koini, S. Imaduddin, T. R. Lee, and S. S. Perry, "Molecularly specific studies of the frictional properties of monolayer films: A systematic comparison of CF₃-, (CH₃)₂CH-, and CH₃-terminated films," *Langmuir* **15** (9), 3179-3185 (1999).
- [41] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, and M. Grunze, "Molecular conformation and solvation of oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers and their resistance to protein adsorption," *J. Phys. Chem. B* **101** (47), 9767-9773 (1997).
- [42] R. Singhvi, A. Kumar, G. P. Lopez, G. N. Stephanopoulos, D. I. C. Wang, G. M. Whitesides, and D. E. Ingber, "Engineering cell-shape and function," *Science* **264** (5159), 696-698 (1994).
- [43] G. B. Sigal, C. Bamdad, A. Barberis, J. Strominger, and G. M. Whitesides, "A self-assembled monolayer for the binding and study of histidine tagged proteins by surface plasmon resonance," *Anal. Chem.* **68** (3), 490-497 (1996).
- [44] N. A. Amro, S. Xu, and G. Y. Liu, "Patterning surfaces using tip-directed displacement and self-assembly," *Langmuir* **16** (7), 3006-3009 (2000).
- [45] S. Cruchon-Dupeyrat, S. Porthun, and G. Y. Liu, "Nanofabrication using computer-assisted design and automated vector-scanning probe lithography," *Applied Surface Science* **175-176**, 636-642 (2001).

- [46] R. M. D. L. Wilson, S. Hong, M. Croin-Golomb, C. A. Mirkin, and D. L. Kaplan, "Surface organization as nanopatterning of collagen by dip-pen nanolithography," *PNAS* **98**, 13660-13664 (2001).
- [47] R. S. Kane, S. Takayama, E. Ostuni, D. E. Ingber, and G. M. Whitesides, "Patterning proteins and cells using soft lithography," *Biomaterials* **20** (23-24), 2363-2376 (1999).
- [48] P. V. Schwartz, "Molecular Transport from an Atomic Force Microscope Tip: A Comparative Study of Dip-Pen Nanolithography," *Langmuir* **18**, 4041-4046 (2002).
- [49] S. Xu, S. Miller, P. E. Laibinis, and G. Y. Liu, "Fabrication of nanometer scale patterns within self-assembled monolayers by nanografting," *Langmuir* **15** (21), 7244-7251 (1999).
- [50] M. Keusgen, "Biosensors: new approaches in drug discovery," *Naturwissenschaften* **89** (10), 433-444 (2002).
- [51] G. M. Whitesides, A. Kumar, G. Lopez, H. Biebuyck, P. Dimilla, R. Haerter, and K. Prime, "The interaction of man-made surfaces with biological-systems," *J. Cell. Biochem.*, 270-270 (1994).
- [52] T. J. Huang, B. Brough, C. M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H. R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller, and S. Magonov, "A nanomechanical device based on linear molecular motors," *Appl. Phys. Lett.* **85** (22), 5391-5393 (2004).
- [53] S. Xu and G. Y. Liu, "Nanometer-scale fabrication by simultaneous nanoshaving and molecular self-assembly," *Langmuir* **13** (2), 127-129 (1997).
- [54] G. Y. Liu and S. Xu, "Nanografting: A new fabrication method using simultaneous nanoshaving and molecular self-assembly," *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **214**, 29-IEC (1997).
- [55] G. Y. Liu, S. Xu, and Y. L. Qian, "Nanofabrication of self-assembled monolayers using scanning probe lithography," *Accounts Chem. Res.* **33** (7), 457-466 (2000).
- [56] J. F. Liu, S. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, J. Frommer, and G. Y. Liu, "Three-dimensional nanostructure construction via nanografting: Positive and negative pattern transfer," *Nano Lett.* **2** (9), 937-940 (2002).
- [57] J. F. Liu, J. R. Von Ehr, C. Baur, R. Stallcup, J. Randall, and K. Bray, "Fabrication of high-density nanostructures with an atomic force microscope," *Appl. Phys. Lett.* **84** (8), 1359-1361 (2004).

- [58] S. Xu, N. A. Amro, and G. Y. Liu, "Characterization of AFM tips using nanografting," *Applied Surface Science* **175**, 649-655 (2001).
- [59] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, and C. Wöll, "Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal Organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.* **129** (49), 15118-15119 (2007).
- [60] O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, and C. Wöll, "Growth Mechanism of Metal-Organic Frameworks: Insights into the Nucleation by Employing a Step-by-Step Route," *Angew. Chem.-Int. Edit.* **48** (27), 5038-5041 (2009).
- [61] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials," *Microporous and Mesoporous Materials* **73** (1-2), 3-14 (2004).
- [62] S. Bauer and N. Stock, "MOFs - Metallorganische Gerüststrukturen. Funktionale poröse Materialien," *Chemie in unserer Zeit* **42** (1), 12-19 (2008).
- [63] R. Adams, C. Carson, J. Ward, R. Tannenbaum, and W. Koros, "Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations," *Microporous and Mesoporous Materials* **131** (13), 13-20.
- [64] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B. F. Sels, and D. E. De Vos, "Patterned Growth of Metal-Organic Framework Coatings by Electrochemical Synthesis," *Chemistry of Materials* **21** (13), 2580-2582 (2009).
- [65] V. I. Isaeva and L. M. Kustov, "The application of metal-organic frameworks in catalysis (Review)," *Pet. Chem.* **50** (3), 167-180.
- [66] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, Daqiang Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, and H.-C. Zhou, "Potential applications of metal-organic frameworks," *Coordination Chemistry Reviews* **253** (23-24), 3042-3066 (2009).
- [67] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, and C. Wöll, "MOF thin films: existing and future applications," *Chemical Society Reviews* **40** (2).
- [68] S. A. Ruiz and C. S. Chen, "Microcontact printing: A tool to pattern," *Soft Matter* **3** (2), 168-177 (2007).
- [69] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature* **423** (6941), 705-714 (2003).

- [70] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry* **57** (4), 603-619 (1985).
- [71] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals," *Nature* **427** (6974), 523-527 (2004).
- [72] H.C. Streit, M. Adlung, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, O. Zybaylo, T. Ladnorg, H. Gliemann, M. Franzreb, C. Wöll, and C. Wickleder, "Surface-Anchored MOF-Based Photonic Antennae," *ChemPhysChem*.
- [73] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, and R. A. Fischer, "Thin films of metal-organic frameworks," *Chemical Society Reviews* **38** (5), 1418-1429 (2009).
- [74] D. Zacher, K. Yussenko, A. Betard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, A. Terfort, C. Wöll, and R. A. Fischer, "Liquid-Phase Epitaxy of Multicomponent Layer-Based Porous Coordination Polymer Thin Films of [M(L)(P)_{0.5}] Type: Importance of Deposition Sequence on the Oriented Growth," *Chem.-Eur. J.* **17** (5), 1448-1455.
- [75] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll, and R. A. Fischer, "Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on Au(111)," *J. Am. Chem. Soc.* **127** (40), 13744-13745 (2005).
- [76] H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer, and C. Wöll, "High-Throughput Fabrication of Uniform and Homogenous MOF Coatings," *Advanced Functional Materials* **21** (22), 4228-4231 (2011).
- [77] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, and C. Wöll, "Controlling interpenetration in metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy," *Nat Mater* **8** (6), 481-484 (2009).
- [78] C. Munuera, O. Shekhah, H. Wang, C. Wöll, and C. Ocal, "The controlled growth of oriented metal-organic frameworks on functionalized surfaces as followed by scanning force microscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (48), 7257-7261 (2008).
- [79] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*. (Verlag Technik, 1956).

- [80] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, and R. A. Fischer, "Oberflächenchemie Metall-organischer Gerüste an der Flüssig-fest-Grenzfläche," *Angewandte Chemie* **123** (1), 184-208.
- [81] V. B. Bezerra, E. V. Blagov, and G. L. Klimchitskaya, "Some estimations of the atomic friction coefficient by scanning of the AFM tip along a constant force surface," *Surface Review and Letters* **6** (3-4), 341-345 (1999).
- [82] R. Kalousek, F. Lopour, P. Dub, and T. Sikola, "Vibrational analysis of the cantilever in non-contact scanning force microscopy," *Surface and Interface Analysis* **30** (1), 292-296 (2000).
- [83] W. Clauss, M. Freitag, D. J. Bergeron, and A. T. Johnson, "Material contrast by combined scanning tunneling and force microscopy imaging of single-walled carbon nanotubes," *Carbon* **38** (11-12), 1735-1739 (2000).
- [84] K. Yusenko, M. Meilikhov, D. Zacher, F. Wieland, C. Sternemann, X. Stammer, T. Ladnorg, C. Wöll, and R. A. Fischer, "Step-by-step growth of highly oriented and continuous seeding layers of [Cu₂(ndc)₂(dabco)] on bare oxide and nitride substrates," *CrystEngComm* **12** (7), 2086-2090.
- [85] H. G. Hansma, K. J. Kim, D. E. Laney, R. A. Garcia, M. Argaman, M. J. Allen, and S. M. Parsons, "Properties of biomolecules measured from atomic force microscope images: A review," *Journal of Structural Biology* **119** (2), 99-108 (1997).
- [86] M. Hannig, "Ultrastructural investigation of pellicle morphogenesis at two different intraoral sites during a 24-h period," *Clinical oral investigations* **3** (2), 88-95 (1999).
- [87] M. Hannig, A. Dobbert, R. Stigler, U. Muller, and S. A. Prokhorova, "Initial salivary pellicle formation on solid substrates studied by AFM," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4** (5), 532-538 (2004).
- [88] R. Gocke, F. Gerath, and H. von Schwanewede, "Quantitative determination of salivary components in the pellicle on PMMA denture base material," *Clinical oral investigations* **6** (4), 227-235 (2002).
- [89] N. Wisniewski, F. Moussy, and W. M. Reichert, "Characterization of implantable biosensor membrane biofouling," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **366** (6-7), 611-621 (2000).
- [90] L. K. Ista and G. P. Lopez, "Lower critical solubility temperature materials as biofouling release agents," *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* **20** (2), 121-125 (1998).

- [91] M. Dahlström, P. R. Jonsson, J. Lausmaa, T. Arnebrant, M. Sjögren, K. Holmberg, L.G. E. Mårtensson, and H. Elwing, "Impact of polymer surface affinity of novel antifouling agents," *Biotechnology and Bioengineering* **86** (1), 1-8 (2004).
- [92] S. Gollasch, "The importance of ship hull fouling as a vector of species introductions into the North Sea," *Biofouling* **18** (2), 105-121 (2002).
- [93] R. B. A. Sharpe, D. Burdinski, J. Huskens, H. J. W. Zandvliet, D. N. Reinhoudt, and B. Poelsema, "Template-directed self-assembly of alkanethiol monolayers: Selective growth on preexisting monolayer edges," *Langmuir* **23** (3), 1141-1146 (2007).
- [94] M. H. J. Cordes, A. R. Davidson, and R. T. Sauer, "Sequence space, folding and protein design," *Current Opinion in Structural Biology* **6** (1), 3-10 (1996).
- [95] K. Nakanishi, T. Sakiyama, and K. Imamura, "On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon," *Journal of Bioscience and Bioengineering* **91** (3), 233-244 (2001).
- [96] C. Grunwald, Ruhr-Universität, 2005.
- [97] M. C. L. Maste, E. H. W. Pap, A. van Hoek, W. Norde, and A. J. W. G. Visser, "Spectroscopic Investigation of the Structure of a Protein Adsorbed on a Hydrophobic Latex," *Journal of Colloid and Interface Science* **180** (2), 632-633 (1996).
- [98] V. Ball, A. Bentaleb, J. Hemmerle, J. C. Voegel, and P. Schaaf, "Dynamic aspects of protein adsorption onto titanium surfaces: Mechanism of desorption into buffer and release in the presence of proteins in the bulk," *Langmuir* **12** (6), 1614-1621 (1996).
- [99] P. R. Van Tassel, "History dependence of protein adsorption kinetics," *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **223**, U444-U444 (2002).
- [100] E. Bayer and M. Wilchek, "Avidin–Biotin Technology", in *Immunochemical Protocols*, edited by Margaret M. Manson (Humana Press, 1992), Vol. 10, pp. 137-142.
- [101] W. Knoll, M. Zizlsperger, T. Liebermann, S. Arnold, A. Badia, M. Liley, D. Piscevic, F.-J. Schmitt, and J. Spinke, "Streptavidin arrays as supramolecular architectures in surface-plasmon optical sensor formats," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **161** (1), 115-137 (2000).
- [102] E. Bayer and M. Wilchek, "Avidin–Biotin Technology", in *Immunochemical Protocols*, edited by Margaret M. Manson (Humana Press, 1992), Vol. 80, pp. 137-142.

- [103] R. Winter, F. Noll, and C. Czeslik, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*. (Vieweg+Teubner Verlag, 2011).
- [104] E. Meyer, H.J. Hug, and R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. (Springer, 2003).
- [105] K. F. Braun and K. H. Rieder, "Engineering electronic lifetimes in artificial atomic structures," *Phys. Rev. Lett.* **88** (9) (2002).
- [106] G. Schwedt, *Taschenatlas Der Analytik*. (Wiley-VCH, 1996).
- [107] S. Kunzelmann, G. J. K. Praefcke, and C. Herrmann, "Nucleotide binding and self-stimulated GTPase activity of human guanylate-binding protein 1 (hGBP1)", in *Gtpases Regulating Membrane Dynamics*, edited by W. E. Balch, C. J. Der, and A. Hall (2005), Vol. 404, pp. 512-527.
- [108] N. M. Green and E. J. Toms, "Properties of subunits of Avidin coupled to Sepharose," *Biochem. J.* **133** (4), 687-698 (1973).
- [109] R.F. Schmidt, F. Lang, and Thews G. (eds), *Physiologie des Menschen*. (Springer Medizin Verlag Heidelberg, 2005).
- [110] H. R. Bourne, D. A. Sanders, and F. McCormick, "The GTPase superfamily- a conserved switch for diverse cell functions," *Nature* **348** (6297), 125-132 (1990).
- [111] H. R. Bourne, D. A. Sanders, and F. McCormick, "The GTPase superfamily- conserved structure and molecular mechanism " *Nature* **349** (6305), 117-127 (1991).
- [112] Y. Itsui, N. Sakamoto, S. Kakinuma, M. Nakagawa, Y. Sekine-Osajima, M. Tasaka-Fujita, Y. Nishimura-Sakurai, G. Suda, Y. Karakama, K. Mishima, M. Yamamoto, T. Watanabe, M. Ueyama, Y. Funaoka, S. Azuma, and M. Watanabe, "Antiviral Effects of the Interferon-Induced Protein Guanylate Binding Protein 1 and Its Interaction with the Hepatitis C Virus NS5B Protein," *Hepatology* **50** (6), 1727-1737 (2009).
- [113] I. Tietzel, C. El-Haibi, and R. A. Carabeo, "Human Guanylate Binding Proteins Potentiate the Anti-Chlamydia Effects of Interferon-gamma," *PLoS One* **4** (8) (2009).
- [114] E. Naschberger, R. S. Croner, S. Merkel, A. Dimmler, P. Tripal, K. U. Amann, E. Kremmer, W. M. Brueckl, T. Papadopoulos, C. Hohenadl, W. Hohenberger, and M. Stürzl, "Angiostatic immune reaction in colorectal carcinoma: Impact on survival and perspectives for antiangiogenic therapy," *International Journal of Cancer* **123** (9), 2120-2129 (2008).

- [115] E. Guenzi, K. Topolt, E. Cornali, C. Lubeseder-Martellato, A. Jorg, K. Matzen, C. Zietz, E. Kremmer, F. Nappi, M. Schwemmler, C. Hohenadl, G. Barillari, E. Tschachler, P. Monini, B. Ensoli, and M. Stürzl, "The helical domain of GBP-1 mediates the inhibition of endothelial cell proliferation by inflammatory cytokines," *Embo J.* **20** (20), 5568-5577 (2001).
- [116] S. Kunzelmann, G. J. K. Praefcke, and C. Herrmann, "Transient kinetic investigation of GTP hydrolysis catalyzed by interferon-gamma-induced hGBP1 (human guanylate binding protein 1)," *Journal of Biological Chemistry* **281** (39), 28627-28635 (2006).
- [117] G. Krauss (ed), *Biochemie der Regulation und Signaltransduktion*. (Wiley-VCH, 1997).
- [118] G. J. K. Praefcke, S. Kloep, U. Benschaid, H. Lilie, B. Prakash, and C. Herrmann, "Identification of residues in the human guanylate-binding protein 1 critical for nucleotide binding and cooperative GTP hydrolysis," *J. Mol. Biol.* **344** (1), 257-269 (2004).
- [119] T. Vöpel, S. Kunzelmann, and C. Herrmann, "Nucleotide dependent cysteine reactivity of hGBP1 uncovers a domain movement during GTP hydrolysis," *FEBS Letters* **583** (12), 1923-1927 (2009).
- [120] T. Vöpel, Ruhr-Universität, 2010.
- [121] Y. Xia, G. M. Whitesides, "Soft Lithography," *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** (1), 153-184 (1998).
- [122] G. M. Whitesides, B. Gates, B. Mayers, and Q. B. Xu, "Soft lithography and nanofabrication," *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **229**, 204-POLY (2005).
- [123] Richard D. Piner, Jin Zhu, Feng Xu, Seunghun Hong, and Chad A. Mirkin, "'Dip-Pen' Nanolithography," *Science* **283** (5402), 661-663 (1999).
- [124] D. M. Heo, M. Yang, H. Kim, L. C. Saha, and J. Jang, "Tip Dependence of the Self-Assembly in Dip-Pen Nanolithography," *J. Phys. Chem. C* **113** (31), 13813-13818 (2009).
- [125] Z. K. Zheng, M. L. Yang, Y. Q. Liu, and B. L. Zhang, "Direct patterning of negative nanostructures on self-assembled monolayers of 16-mercaptohexadecanoic acid on Au(111) substrate via dip-pen nanolithography," *Nanotechnology* **17** (21), 5378-5386 (2006).
- [126] A. Kumar, G. M. Whitesides, "Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and alkanethiol ink followed by chemical etching," *Appl. Phys. Lett.* **63** (14), 2002-2004 (1993).
- [127] J. Lahiri, E. Ostuni, and G. M. Whitesides, "Patterning ligands on reactive SAMs by microcontact printing," *Langmuir* **15** (6), 2055-2060 (1999).

- [128] A. A. Dameron, J. R. Hampton, R. K. Smith, T. J. Mullen, S. D. Gillmor, and P. S. Weiss, "Microdisplacement printing," *Nano Lett.* **5** (9), 1834-1837 (2005).
- [129] S. A. Lange, V. Benes, D. P. Kern, J. K. H. Horber, and A. Bernard, "Microcontact printing of DNA molecules," *Anal. Chem.* **76** (6), 1641-1647 (2004).
- [130] P. Ghosh, W. M. Lackowski, R. M. Crooks, "Two new approaches for patterning polymer films using templates prepared by microcontact printing," *Macromolecules* **34** (5), 1230-1236 (2001).
- [131] A. S. Ruiz and C. S. Chen, "Microcontact printing: A tool to pattern," *Soft Matter* **3** (2), 168-177 (2007).
- [132] J. L. Wilbur, H. A. Biebuyck, J. C. Macdonald, and G. M. Whitesides, "Scanning Force Microscopies can image patterned Self-Assembled Monolayers," *Langmuir* **11** (3), 825-831 (1995).
- [133] J. Q. Song, C. Z. Li, H. X. He, Y. Chen, L. Wang, and Z. F. Liu, "Fabrication of gold nanostructures on graphite using atomic force microscope," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A-Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **294**, 51-& (1997).
- [134] G.Y. Liu, S. Xu, "Nanometer-Scale Fabrication by Simultaneous Nanoshaving and Molecular Self-Assembly," *Langmuir* **13** (127-129) (1997).
- [135] Y. H. Tan, M. Liu, B. Nolting, J. G. Go, J. Gervay-Hague, and G. Y. Liu, "A Nanoengineering Approach for Investigation and Regulation of Protein Immobilization," *ACS Nano* **2** (11), 2374-2384 (2008).
- [136] W. C. M. Wang, R. M. Stoltenberg, S. H. Liu, and Z. N. Bao, "Direct Patterning of Gold Nanoparticles Using Dip-Pen Nanolithography," *ACS Nano* **2** (10), 2135-2142 (2008).
- [137] J. Yu, Y. H. Tan, X. Li, P.-K. Kuo, and G.Y. Liu, "A Nanoengineering Approach to Regulate the Lateral Heterogeneity of Self-Assembled Monolayers," *J. Am. Chem. Soc.* **128** (35), 11574-11581 (2006).
- [138] Camilla Ricci and Sergei G. Kazarian, "Collection and detection of latent fingerprints contaminated with cosmetics on nonporous and porous surfaces," *Surface and Interface Analysis* **42** (5), 386-392 (2010).
- [139] M. Castronovo and D. Scaini, "The Atomic Force Microscopy as a Lithographic Tool: Nanografting of DNA Nanostructures for Biosensing Applications", in *DNA Nanotechnology*, edited by Giampaolo Zuccheri and Bruno Samorì (Humana Press, 2011), Vol. 749, pp. 209-221.

- [140] D. A. Weinberger, S. G. Hong, C. A. Mirkin, B. W. Wessels, and T. B. Higgins, "Combinatorial generation and analysis of nanometer- and micrometer-scale silicon features via "dip-pen" nanolithography and wet chemical etching," *Adv. Mater.* **12** (21), 1600-+ (2000).
- [141] K. B. Lee, S. J. Park, and C. A. Mirkin, "Protein nanoarrays generated by Dip-Pen Nanolithography," *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **223**, C94-C94 (2002).
- [142] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, and C. A. Mirkin, ""Dip-pen" nanolithography," *Science* **283** (5402), 661-663 (1999).
- [143] David S. Ginger, Hua Zhang, and Chad A. Mirkin, "Zur Entwicklung der Dip-Pen-Nanolithographie," *Angewandte Chemie* **116** (1), 30-46 (2004).
- [144] S. Rozhok, R. Piner, and C. A. Mirkin, "Dip-Pen Nanolithography: What Controls Ink Transport?," *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (3), 751-757 (2002).
- [145] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning Tunneling Microscopy- From birth to adolescence," *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **154** (2), 261-278 (1988).
- [147] H. Hölscher, U. D. Schwarz, and R. Wiesendanger, "Calculation of the frequency shift in dynamic force microscopy," *Applied Surface Science* **140** (3-4), 344-351 (1999).
- [148] V. B. Bezerra, E. V. Blagov, G. L. Klimchitskaya, and V. M. Mostepanenko, "AFM operating mode with a constant force projection onto the arbitrary axis," *Surface Review and Letters* **4** (4), 613-620 (1997).
- [149] F. Braet, R. DeZanger, S. Kammer, and E. Wisse, "Noncontact versus contact imaging: An atomic force microscopic study on hepatic endothelial cells in vitro," *International Journal of Imaging Systems and Technology* **8** (2), 162-167 (1997).
- [150] E. Blagov, G. L. Klimchitskaya, A. A. Lobashov, and V. M. Mostepanenko, "How to describe AFM constant force surfaces in repulsive mode?," *Surface Science* **349** (2), 196-206 (1996).
- [151] E. V. Blagov, V. M. Mostepanenko, and G. L. Klimchitskaya, "Using an atomic force microscope in the surface modification regime to determine the migration energy of surface defects," *Technical Physics* **44** (8), 964-969 (1999).
- [152] I. Y. Sokolov and G. S. Henderson, "The height dependence of image contrast when imaging by non-contact AFM," *Surface Science* **464** (2-3), L745-L751 (2000).
- [153] A. Foster and W.A. Hofer, *Scanning Probe Microscopy: Atomic Scale Engineering by Forces and Currents*. (Springer, 2006).

- [154] R. Garcia and R. Perez, "Dynamic atomic force microscopy methods," *Surface Science Reports* **47** (68), 197-301 (2002).
- [155] S. N. Magonov, V. Elings, and M. H. Whangbo, "Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy," *Surface Science* **375** (23), L385-L391 (1997).
- [156] G. Friedbacher and H. Fuchs, "Classification of scanning probe microscopies - (Technical report)," *Pure and Applied Chemistry* **71** (7), 1337-1357 (1999).
- [157] G. Kollensperger, G. Friedbacher, and M. Grasserbauer, "In-situ investigation of aerosol particles by atomic force microscopy," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **361** (6-7), 716-721 (1998).
- [158] R. Resch, G. Friedbacher, and M. Grasserbauer, "Investigation of surface changes on mica induced by atomic force microscopy imaging under liquids," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **358** (1-2), 352-355 (1997).
- [159] R. Garcia and A. San Paulo, "Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy," *Physical Review B* **60** (7), 4961-4967 (1999).
- [160] K. Timm, C. Myant, H. A. Spikes, M. Schneider, T. Ladnorg, and M. Grunze, "Cosmetic powder suspensions in compliant, fingerprintlike contacts," *Biointerphases* **6** (3), 126-134.
- [161] C. Gosse and V. Croquette, "Magnetic Tweezers: Micromanipulation and Force Measurement at the Molecular Level," *Biophysical Journal* **82** (6), 3314-3329 (2002).
- [162] J. Zlatanova, S. M. Lindsay, and S. H. Leuba, "Single molecule force spectroscopy in biology using the atomic force microscope," *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **74** (1-2), 37-61 (2000).
- [163] H. Hertz, "*Ueber die Berührung fester elastischer Körper*", in *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelle's Journal)* (1882), Vol. 1882, pp. 156.
- [164] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. (Cambridge University Press, 1994).
- [165] A. Alexeev, J. Loos, "Conductive atomic force microscopy (C-AFM) analysis of photoactive layers in inert atmosphere," *Organic Electronics* **9** (1), 149-154 (2008).
- [166] A. Alexeev, J. Loos, and M. M. Koetse, "Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy," *Ultramicroscopy* **106** (3), 191-199 (2006).

- [167] J. Liang and G. Scoles, "An Analysis of Conductive-Probe Atomic Force Microscopy Applied to the Study of Electron Transport Mediating Properties of Self-Assembled Monolayers," *J. Phys. Chem. C* **114** (24), 10836-10842.
- [168] D. Scaini, M. Castronovo, L. Casalis, and G. Scoles, "Electron transfer mediating properties of hydrocarbons as a function of chain length: A differential scanning conductive tip atomic force microscopy investigation," *ACS Nano* **2** (3), 507-515 (2008).
- [169] A. Schirmeisen, G. Cross, A. Stalder, P. Grutter, and U. Durig, "Metallic adhesion and tunnelling at the atomic scale," *New Journal of Physics* **2**, 291-2910 (2000).
- [170] Y. H. Shao, M. V. Mirkin, G. Fish, S. Kokotov, D. Palanker, and A. Lewis, "Nanometer-sized electrochemical sensors," *Anal. Chem.* **69** (8), 1627-1634 (1997).
- [171] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, "Functional porous coordination polymers," *Angew. Chem.-Int. Edit.* **43** (18), 2334-2375 (2004).
- [172] N. J. Harrick, "Use of frustrated total internal reflection to measure film thickness and surface reliefs," *Journal of Applied Physics* **33** (9), 2774-& (1962).
- [173] C. S. Colley, S. G. Kazarian, P. D. Weinberg, and M. J. Lever, "Spectroscopic imaging of arteries and atherosclerotic plaques," *Biopolymers* **74** (4), 328-335 (2004).
- [174] I. W. Levin and R. Bhargava, "Fourier transform infrared vibrational spectroscopic imaging: Integrating microscopy and molecular recognition", in *Annual Review of Physical Chemistry* (2005), Vol. 56, pp. 429-474.
- [175] Sergei G. Kazarian and K. L. Andrew Chan, "Micro- and Macro-Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopic Imaging," *Applied Spectroscopy* **64** (5), 135A-152A (2010).
- [176] M. von Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, H. Hilgers, and M. Kopnarski, "Charakterisierung von Plasma- Polymerfilmen mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS). Characterisation Plasma-Polymerfilms by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)," *Vakuum in Forschung und Praxis* **17** (2), 73-79 (2005).
- [177] I.K. Robinson, D.J. Tweet, "Surface X-ray diffraction," *Rep. Prog. Phys.* **55**, 599 (1992).
- [178] Y. N. Xia, X. M. Zhao, E. Kim, and G. M. Whitesides, "A selective etching solution for use with patterned self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold," *Chemistry of Materials* **7** (12), 2332-2337 (1995).

- [179] A. Nefedov, C. Wöll, "Advanced applications of NEXAFS spectroscopy for functionalized surfaces, in Surface Analytical Techniques," Surface Analytical Techniques, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo **51**, 714 (2013).
- [180] A. Tulpar, Z. H. Wang, C-H. Jang, V. Jain, J. R. Heflin, and W. A. Ducker, "Nanoscale patterning of ionic self-assembled multilayers," Nanotechnology **20** (15), 155301 (2009).
- [181] S. Bundschuh, O. Kraft, H. K. Arslan, H. Gliemann, P. G. Weidler, and C. Wöll, "Mechanical properties of metal-organic frameworks: An indentation study on epitaxial thin films," Appl. Phys. Lett. **101** (10) (2012).
- [182] R. Chelmowski, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [183] T. Yokoyama, K. Seki, I. Morisada, K. Edamatsu, T. Ohta, "X-ray absorption spectra of poly-p-phenylenes and polyacenes: localization of π orbitals," Physica Scripta **41** (1), 189 (1990).
- [184] S. Sohnchen, S. Lukas, and G. Witte, "Epitaxial growth of pentacene films on Cu(110)," Journal of Chemical Physics **121** (1), 525-534 (2004).
- [185] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, and C. Wöll, "Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers," Langmuir **18** (10), 3980-3992 (2002).
- [186] R. Arnold, Ruhr-Universität Bochum, 2001.
- [187] D. Käfer, A. Bashir, X. Dou, G. Witte, K. Müllen, and Ch. Wöll, "Evidence fo Band-like transport in graphene-based organic monolayers," Adv. Mater. **22**, 384-388 (2010).
- [188] F. Jäckel, Z. Wang, M.D. Watson, K. Müllen, and J.P. Rabe, "Prototypical single-molecule transistors with supramolecular gates: varying dipole orientation," Synth. Met. **146**, 269-272 (2004).
- [189] M.T. Cygan, T.D. Dunbar, J.J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, and K. Weiss, "Insertion, Conductivity, and Structures of Conjugated Organic Oligomers in Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Au{111}," J. Am. Chem. Soc. **120**, 2721 (1998).
- [190] T. Ishida, W. Mizutani, T.-T. Liang, H. Azebara, K. Miyake, S. Sasaki, and H. Tokumoto (eds), *Conductive probe AFM measurements of conjugated molecular wires*. (2003).
- [191] S. Yamamoto and K. Ogawa, "Conductivity measurements of pyrrole molecules incorporated into chemically adsorbed monolayer by conducting probe technique in atomic force

- microscope," Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers **45** (3B), 2026-2032 (2006).
- [192] G. Leatherman, "Carotene as a molecular wire: conducting atomic force microscopy," Journal Physical Chemistry **103**, 4006-4010 (1999).
- [193] D. J. Wold, C. D. Frisbie, "Fabrication and characterization of metal-molecule-metal junctions by conducting probe atomic force microscopy," J. Am. Chem. Soc. **123**, 5549-5556 (2001).

10. Publikationen und Projekte

A. Kerstan, T. Ladnorg, C. Grunwald, T. Vöpel, D. Zacher, C. Herrmann, C. Wöll, *Biointerphases* (2010), 5, 131-138.

A. Rieder, T. Ladnorg, C. Wöll, U. Obst, R. Fischer, T. Schwartz, *Biofouling* 27 (2011), 10, 1073-1085.

H. C. Streit, M. Adlung, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, O. Zybaylo, T. Ladnorg, H. Gliemann, M. Franzreb, C. Wöll, C. Wickleder, *ChemPhysChem* (2012)13, 2699-2702

A. Syguda, A. Kerstan, T. Ladnorg, F. Stäben, C. Wöll, C. Herrmann, *Langmuir* 28 (2012), 6411-6418.

K. Timm, C. Myant, H. A. Spikes, M. Schneider, T. Ladnorg, M. Grunze, *Biointerphases* 6 (2011), 126-134.

K. Yusenko, M. Meilikhov, D. Zacher, F. Wieland, C. Sternemann, X. Stammer, T. Ladnorg, C. Wöll, R. A. Fischer, *CrystEngComm*. 12 (2012), 2086-2090.

D. Zacher, K. Yusenko, A. Betard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schuepbach, T. de los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem.-Eur. J.*, 17, 1448-1455.

In Vorbereitung:

T. Ladnorg, A. Welle, S. Heißler, C. Wöll, H. Gliemann; Site-Selective Growth of Surface-Anchored Metal-Organic Frameworks on Self-Assembled Monolayer Patterns Prepared by AFM Nanografting

T. Ladnorg, P. Weidler, C. Wöll; X-ray Diffraction measurements of HKUST-1 Structures grown on micro-structured functionalized surfaces

In Kooperation mit Renee Kaden:

Bakterienaufnahmen,

Veröffentlicht:

<http://www.asylumresearch.com/Gallery/BioScience/Bacteria/Bacteria7.shtml>



Abbildung 110 *Albidiferax saidenbachensis*

11. Chemikalienverzeichnis

Name	Abkürzung	Hersteller
SAMs		
16-Mercaptohexadecansäure	MHDA	Aldrich
1-Dekanthiol, 96%	C ₁₀	Aldrich
1-Oktadecanthiol, 96%	C ₁₈	Aldrich
11-Hydroxy-1- undekanthiol, 98%	OH-Thiol	Aldrich
OEG(6) Thiol	OEG-Thiol	Prochimnia Surfaces Scotot
Merkaptpropionsäure	MPA	Aldrich
Essigsäure		Merck
MOF-Synthese		
Kupferacetat Monohydrat	Cu(OAc) ₂	J. T. Baker (98%)
Zinkacetat	Zn(OAc) ₂	Aldrich
1,3,5-Benzoltricarbonsäure	BTC	Aldrich
1,4-Naphthalendicarbonsäure	ndc	Alfa Aesar
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	dabco	Aldrich
Essigsäure	AcOH	Merck
Ethanol	EtOH	VWR
Verwendete Proteine		
Streptavidin, rekombinant aus E. coli	Sreptavidin	Sigma S-0677
Chemikalien der Ätzlösung		
Kaliumhydroxid	KOH	Merck
Natriumthiosulfat	Na ₂ S ₂ O ₃	Alfa Aesar
Kaliumhexacyanoferrat (III) (pro analysis)	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fluca
Kaliumhexacyanoferrat (II) Trihydrat	K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O	Merck
Substrate und Materialien		
STM-Spitze	Pt/Ir- Draht	80:20Chempur
<u>Gold auf Silizium:</u>		
Titan (5 nm), und		99,8% Chempur
Gold (300 nm),		99,995% Chempur
Siliziumwafer		Waker
<u>Gold auf Glimmer</u>		
Glimmer		Plano
und Gold (120 nm)		99,995 Chempur

12. Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1 Zuordnung der Peaks der aufgenommen TOF-SIMS Spektren</i>	<i>90</i>
<i>Tabelle 2 Peakzuordnungen des TOF-SIMS Spektrums in Abbildung 63</i>	<i>96</i>
<i>Tabelle 3 Zuordnungen der Banden in Abbildung 68.</i>	<i>103</i>
<i>Tabelle 4 Zuordnungen der Banden in Abbildung 73</i>	<i>112</i>
<i>Tabelle 5 Zuordnungen der Banden in Abbildung 76</i>	<i>115</i>
<i>Tabelle 6 Zuordnungen der Banden in Abbildung 93</i>	<i>140</i>
<i>Tabelle 7 Zuordnungen der Banden in Abbildung 107</i>	<i>160</i>

13.Danksagung

An dieser Stelle möchte ich denen Personen danken, die mich auf meinem Weg bis hin zum Abschluss dieser Arbeit begleitet haben.

Meine Dank gilt hier an erster Stelle meinem Doktorvater Prof. Dr. Christof Wöll, der mich für eine fachliche Promotion ermutigt und mich während des Studiums gefordert und gleichzeitig geleitet hat. Er lehrte mich die wissenschaftliche Denkweise und ermöglichte mir die Forschung mit besonders guten Geräten und Materialien in einem angenehmen Arbeitsklima. Meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Rolf Schuster danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein besonderer Dank gilt ebenfalls meinem Abteilungsleiter Hartmut Gliemann, der mich im Institut für funktionelle Grenzflächen freundlich aufgenommen hat. Er war als Berater in wissenschaftlichen Diskussionen und als direkter Ansprechpartner in Sachen Rasterkraftmikroskopie und allem was damit zusammenhing immer zugegen und hatte ebenfalls ein Auge auf den Verlauf meiner Promotion.

Peter Weidler und Stefan Heißler, Alexander Welle und Peter-Krolla-Siedenstein möchte ich ebenfalls an dieser Stelle nennen, da sie viel Zeit, Energie und vor allem Geduld aufgebracht und darauf verwendet haben mit mir neue Projekte zu planen und diese in langen Meßzeiten gemeinsam mit mir auch erfolgreich umgesetzt haben. Danke dir Stefan für die vielen FT-IR-ATR-Messungen, und dir Peter für die durchgemessenen Nächte am ANKA und die Geduld bei der Erklärung der XRD-Messungen.

Mit meinem Umzug während meiner Promotion nach Karlsruhe begann nicht nur im wissenschaftlichen Sinne auch ein neuer Abschnitt in meinem Leben, sondern auch privat. Ich habe viele wundervolle nette Leute kennengelernt, ohne die ein Neuanfang in einer fremden Stadt und einem neuem Institut für mich nicht so einfach gewesen wäre. Ich habe neue Freundinnen gefunden, die verstanden was es heißt in der Chemie zu promovieren, mit denen ich mich fachlich, privat und emotional verbunden fühlte und es auch in Zukunft sein werde: Maria Girrbach, Anne Lebhardt, Isabel Thome und Maria Buchholz: Ich bin mehr als froh euch kennengelernt zu haben, und danke euch an dieser Stelle für die emotionale Unterstützung und die Ablenkung wenn ich einmal das Ziel aus den Augen verloren habe und aktuell nicht wusste wie ich das Projekt zu einem sinnvollen Abschluss bringen kann oder die Situation am besten zu meistern habe. Danke für die vielen Ratschläge, guten Zusprüche, Ausflüge und Übersetzungen (des Badischen ins Hochdeutsche) wenn es einmal nicht so lief, aber auch für eure Aufmerksamkeiten, eure Freude mit mir und die kleinen Gesten wenn es dann doch funktionierte. Ihr seid mir in Karlsruhe wichtig geworden und habt einen nicht unwesentlichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Den Männern in meinem Büro -Frank Friedrich und meinem guten Freund Carlos Azucena- sei nicht nur Dank sondern auch ein großes Lob auszusprechen. Ihr habt meine emotionalen Ausbrüche, Freude und Ärger tapfer ertragen und ich habe die Bürozeit mit euch sehr genossen. Danke für die vielen

Diskussionen fachlich und weniger fachlich, für die wirklich stillen Arbeitsphasen, für das Lachen zwischendurch und allgemein für den Platz in eurem Büro.

Ein ganz herzlicher Dank gilt auch meiner Familie. Meinen Eltern, meiner Schwester Alexandra und meinem Partner Konstantinos, die immer an mich glaubten und mir Rückhalt und Unterstützung gegeben haben. Ihr habt mir in der Zeit der Promotion vieles ermöglicht, mir beigestanden und mich bestärkt das zu verfolgen was ich mir vorgenommen habe.

Diejenigen, die ich hier nicht namentlich erwähnt habe, die aber auf ihre ganz eigene Art zum Gelingen dieser Arbeit beitragen möchte ich zuletzt noch sagen:

„Vielen Dank.“