

**Herstellung und Charakterisierung von dünnen und ultradünnen Schichten  
auf anorganischen Oberflächen durch  
oxidative Addition und Aktivierung chemisch reaktionsträger Bindungen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels  
Doktor der Technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
Martina Katharina Nicola Hirayama  
Dipl. Chem. ETH  
geboren am 28. November 1970  
in München (Deutschland)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. U.W. Suter, Referent  
Prof. Dr. N. Spencer, Korreferent  
PD Dr. W.R. Caseri, Korreferent

Zürich 1997

## Zusammenfassung

Aluminium-, Eisen- und Kupferfilme von 2000 Å Dicke und Nickelfilme von 400 Å Dicke wurden mit 60 Å Chrom als Haftvermittler thermisch auf Silizium(100)-Einkristallplatten aufgedampft. Titan- und Chromfilme von 2000 Å Dicke wurden direkt auf die Silizium(100)-Einkristallplatten aufgedampft. Goldfilme wurden mit unterschiedlichen Trägern, Haftvermittlern und Schichtdicken hergestellt. Silizium(100)-Templat gestützte und Glimmer-Templat gestützte Goldoberflächen sowie Goldoberflächen auf ausgeheizten Substraten wurden ebenfalls verwendet. All diese Metallfilme wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rastertunnelmikroskopie (STM), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Oberflächenprofilometrie, IR-Reflexionsspektroskopie bei streifendem Einfall (GIR), Ellipsometrie oder Kontaktwinkelmessungen untersucht. Silizium(100)-Einkristallplatten und Stahlplatten wurden ebenfalls charakterisiert. Mit Ausnahme von Gold zeigen alle Oberflächen natürliche Oxidschichten, welche mehrere unterschiedliche Oxide enthalten können. Die Rauigkeit der verschiedenen anorganischen Oberflächen variiert von  $< 3 \text{ \AA}$  bis  $130 \text{ \AA}$  über eine horizontale Distanz von  $1.5 \text{ \mu m}$  und  $1 \text{ mm}$ , und die mikroskopische Struktur unterscheidet sich für die verschiedenen Substrate. Makroskopische Inhomogenitäten beobachtet man mit dem Auge nur für Goldoberflächen auf ausgeheizten Substraten. Auf allen Oberflächen sind geringe Mengen organischer Verunreinigungen vorhanden. Die Oberflächen wurden mit nieder- und hochmolekularen Verbindungen durch Adsorption aus Lösung modifiziert.

Langkettige Iodalkane bilden nach der Adsorption aus Lösung unter der Spaltung der C-I Bindung auf Goldoberflächen gemischte Monoschichten mit AuI und AuC Spezies.  $\alpha, \omega$ -Diiodalkane reagieren mit beiden Kettenenden. Die gemischten Monoschichten sind bei Raumtemperatur in reinem Lösungsmittel oder an der offenen Atmosphäre für mindestens zwei Tage stabil. Die entsprechenden Reaktionen mit Bromalkanen finden unter denselben Reaktionsbedingungen nicht statt.

Adsorbierte Verbindungen, welche anfänglich Si-H, Sn-H oder Ge-H Bindungen enthielten, bilden in Gegenwart von cis-Dichlorobis(styrol)platin(II) fest haftende Schichten auf unterschiedlichen anorganischen Oberflächen. Die treibende Kraft für die

Bildung dieser Schichten ist die Aktivierung der Si-H, Sn-H oder Ge-H Bindungen mit einer Platinverbindung und die Übertragung auf die Oberfläche. Hydrid-terminierte Polydimethylsiloxane erzeugen entsprechende polymere Oberflächenschichten auf beispielsweise Gold, Aluminium, Titan, Chrom, Eisen und Kupfer. Polyhydromethylsiloxane bilden korrespondierende polymere Oberflächenschichten auf beispielsweise Gold, Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer und Silizium(100). Diese Schichten enthalten noch intakte Si-H Gruppen, welche für weitere Reaktionen auf den Oberflächen verwendet werden können. Methylhydrosiloxan-Phenylmethylsiloxan-Copolymere formen entsprechende polymere Oberflächenschichten auf beispielsweise Gold und Kupfer, welche keine Si-H Gruppen mehr zeigen. 1,2-Dimethylsilazan-1-Methylsilazan-Copolymere erzeugen teilweise hydrolysierte polymere Oberflächenschichten auf beispielsweise Gold, Aluminium, Eisen, Kupfer und Silizium(100). Diese Schichten besitzen noch intakte Si-H Gruppen. Niedermolekulare Silane bilden oligomere oder polymere Siloxanschichten auf beispielsweise Gold, welche keine Si-H Gruppen mehr aufweisen. Tributylzinnhydrid und Tributylgermaniumhydrid formen die entsprechenden niedermolekularen Oberflächenschichten auf beispielsweise Gold und Kupfer, welche keine Sn-H oder Ge-H Gruppen mehr enthalten.

## Abstract

Films of aluminium, iron and copper with thicknesses of 2000 Å and films of nickel with thicknesses of 400 Å were deposited by thermal evaporation onto crystalline silicon(100)-plates covered with 60 Å of chromium as an adhesion promoter. Films of titanium and chromium with thicknesses of 2000 Å were deposited directly onto silicon(100)-plates. Films of gold were prepared with different carriers, adhesion promoters and thicknesses. Silicon(100)-templated and mica-templated gold surfaces as well as gold surfaces on heated substrates were also used. All these films of metals were investigated with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning tunneling microscopy (STM), atomic force microscopy (AFM), surface profilometry, infrared spectroscopy at grazing incidence reflection (GIR), ellipsometry or contact angle measurements. Silicon(100)-plates and steel plates were also characterised. All surfaces, with the exception of gold, show natural oxide layers, which can contain several different oxides. The roughness of the different inorganic surfaces varies from  $< 3 \text{ \AA}$  to  $130 \text{ \AA}$  over horizontal distances of  $1.5 \text{ \mu m}$  and  $1 \text{ mm}$ , and the microscopic structure differs in the different substrates. On a macroscopic scale the gold surfaces on heated substrates appeared inhomogeneous by eye. Small amounts of organic impurities are present on all surfaces. The surfaces were modified with low and high molecular weight compounds by adsorption from solution.

Long-chain iodoalkanes form mixed monolayers of AuI and AuC species on gold surfaces upon cleavage of the C-I bonds after adsorption from solution.  *$\alpha,\omega$ -Diiodoalkanes react with both chain ends. The mixed monolayers are stable at room temperature in pure solvent or in the open atmosphere for at least two days. Corresponding reactions with bromoalkanes do not occur under the same reaction conditions.*

Adsorbed compounds which initially contained Si-H, Sn-H or Ge-H bonds form strong adhering layers on different inorganic surfaces in the presence of cis-dichlorobis(styrene)platinum(II). The driving force for the formation of these layers is the activation of the Si-H, Sn-H or Ge-H bonds with a platinum compound and the transfer to the surface. Hydride-terminated polydimethylsiloxanes build up polymeric

surface layers for example on gold, aluminium, titanium, chromium, iron and copper. Polyhydromethylsiloxanes form polymeric surface layers for example on gold, aluminium, iron, nickel, copper and silicon(100). These layers still contain intact Si-H groups, which can be used for further reactions on the surfaces. Methylhydrosiloxane-phenylmethylsiloxane-copolymers build up polymeric surface layers on gold and copper for example, which no longer show Si-H groups. 1,2-Dimethylsilazane-1-methylsilazane-copolymers form partly hydrolysed polymeric surface layers on gold, aluminium, iron, copper and silicon(100) for example. These layers have still intact Si-H groups. Low-molecular-weight silanes build up oligomeric or polymeric siloxane layers on gold, which no longer show Si-H groups. Tributylstannane and tributylgermane form low-molecular-weight surface layers on gold and copper for example, which no longer contain Sn-H or Ge-H groups.