

Abteilung Experimentelle Physik

Universität Ulm

**Hochauflösende Strukturierung von
Siliziumoberflächen
mittels Mikrokontaktdruck-Technik
untersucht mit Rasterkraftmikroskopie**

Dissertation

zu Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm



vorgelegt von

Peter Barth

aus Ulm

2006

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

1.Gutachter: Prof. Dr. Othmar Marti

2.Gutachter: Prof. Dr. Peter Reinecker

Tag der Promotion: 22.09.2006

‘So eine Arbeit wird eigentlich
nie fertig, man muss sie für
fertig erklären, wenn man nach
Zeit und Umständen das
Möglichste getan hat.’

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Raster-Kraft-Mikroskopie	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Betriebsarten	7
2.2.1	Kraft-Abstands-Kurven	9
2.2.2	Pulsed Force <i>ModeTM</i> (PFM)	11
2.2.3	Weiterentwicklungen des PFM	14
2.2.4	Abbildungsfehler bei Nanostrukturen	14
2.3	Wechselwirkungskräfte im Nahfeld	17
2.4	Elektrostatische Kräfte	18
2.5	Van der Waals-Kräfte	19
2.6	Kapillarkräfte	25
2.7	Magnetische Kräfte	28
2.8	Gesamtpotential (ohne magnetische und elektrische Wechselwirkung)	30
2.9	Der Kraftsensor	34
2.10	Kontaktmodelle	37
3	Hochauflösende Mikrokontaktdruck-Technik	45
3.1	Allgemein	45
3.2	Übersicht	47
3.3	SAMs	49

3.4	Warum Silane als SAMs?	50
3.5	APTS auf SiOx	50
3.5.1	Silanisationsmechanismus	51
3.5.2	Übliche Benetzungsmethoden	53
3.5.3	Hochauflösende (modifizierte) μ CP-Technik	56
3.6	Ergebnisse	59
3.7	Experimentelles	67
3.7.1	Plasma und APTS-Gasphasensilanisierung	67
3.7.2	Silizium und Siliziumoberflächen	67
3.7.3	Reinigung der Siliziumwafer	69
3.7.4	Stempelherstellung	69
3.7.5	Kontaktwinkelmessung	70
3.7.6	Instrumentelles	72
4	Pfropfpolymerisation	73
4.1	Radikalische Polymerisation	75
4.1.1	Initiation	76
4.1.2	Synthese von 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säurechlorid (ABCPA-Cl)	76
4.1.3	Wachstumsreaktion	79
4.1.4	Kettenabbruch	81
4.2	Ergebnisse	81
5	Ätzprozess	85
5.1	Nasschemisches Ätzen	86
5.2	Ätzenlösungen für die nasschemische Strukturierung	87
5.2.1	Isotrope Siliziumätzung	87
5.2.2	Anisotrope Siliziumätzung	88
5.3	Trockenätzen	90
5.4	Ergebnisse	91

6 Zusammenfassung	99
7 Summary	103
Publikationen	121
Lebenslauf	123
Danke	125
Erklärung	127

Abbildungsverzeichnis

2.1	Lichtzeigerprinzip: Messung der Cantileverauslenkung nach dem Reflexionsprinzip	8
2.2	Schematische Darstellung einer Kraft	10
2.3	Exemplarische PFM-Kurve an Luft	12
2.4	Abbildungsfehler bei Nanostrukturen mit dem SFM	15
2.5	Lennard - Jones - Potential	32
2.6	Federbalken mit rechteckigem Querschnitt	34
2.7	Zwei zusammengepresste Kugeln nach dem Hertzmodell, mit dem Kontaktradius a , der Eindringtiefe d und den beiden Kugelradien R_1 und R_2	39
2.8	Kontaktgeometrie im JKR-Modell. Es bildet sich ein Hals am Rand des Kontaktbereichs.	41
2.9	Vergleich der Kontaktmodelle	43
3.1	Schematische Darstellung μ CP-Technik	46
3.2	Schematische Darstellung des Anbindungsmechanismus	52
3.3	Resultat der μ CP-Technik mit normaler Gasphasensilanisierung	55
3.4	Schematische Darstellung der hochauflösenden μ CP-Technik	58
3.5	Kontaktwinkelmessungen	59
3.6	Direkter Vergleich zwischen normaler μ CP-Technik und modifizierter μ CP-Technik	61
3.7	Topographieaufnahmen einer mit modifizierter μ CP-Technik erzeugten Struktur	62

3.8	Topographieaufnahme und korrespondierende Adhäsionsaufnahme einer Monoschicht.	63
3.9	Weitere Topographieaufnahme und korrespondierende Adhäsionsaufnahme einer Monoschicht.	64
3.10	Master mit 50 nm und 100 nm Zick-Zack-Linienstrukturen	66
3.12	Kontaktwinkelmessungen	71
3.13	Super scharfe Siliziumspitze	72
4.1	Synthese von ABCPA in $ABCPA - Cl$	77
4.2	Chemische Anbindung des Initiators an die modifizierte Siliziumoberfläche	78
4.3	Polymerisation von Styrol	79
4.4	Thermischer Zerfall des Initiators 4,4'-Azobis(4-Cyanpentanoic) Säure Chlorid in zwei Radikale	80
4.5	Reaktion eines Initiatorradikals mit Styrol und Kettenwachstum	80
4.6	Schematische Reaktion des Initiatorradikals mit Styrol	80
4.7	Topographie einer Probe, die durch eine mit dem Initiator 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säure Chlorid (ABCPA-Cl) ausgelöste radikalische Polymerisation mit einer 3-Aminopropyltriethoxysilan (ATPS) strukturierte Silizium-Oberfläche stattgefunden hat.	82
5.1	Ätzprofile	86
5.2	Anisotrop wirkende Ätzstoffe	88
5.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von anisotrop geätzten Gräben in (110)-Silizium	89
5.4	Geätzte (110)-Siliziumstruktur mit einer Strukturbreite von 5 μm	92
5.5	Geätzte (110)-Siliziumstruktur mit hoher Randauflösung und Strukturbreiten von 100 nm und 50 nm	94
5.6	Schematischer Überblick des kompletten Prozessablaufs	97

Kapitel 1

Einleitung

Da die Wellenlänge der Lithographie-Quelle letztendlich die kleinstmögliche Fertigungsstruktur bestimmt, arbeitet die Halbleiterindustrie fieberhaft an lithographischen Verfahren mit möglichst kurzwelligen Strahlungsquellen. Mit der 193-Nanometer-Lithografie lassen sich beispielsweise Strukturen bis zu 65 Nanometern fertigen. Diese 65 nm Technologie¹, welche die Firma Intel seit letztem Jahr auf 300 mm Wafer produziert, ist extrem teurer und aufwendig. In diese Technologie investierte Intel die unvorstellbare Summe von sechs Milliarden Euro. Für die Produktion noch kleinerer Strukturen kommt im Prinzip nur noch Elektronenstrahl-Lithographie (EPL) oder weiche Röntgenstrahlung (EUV) in Frage. Strahlung dieser Wellenlängen lässt sich nicht mehr mit Linsen, sondern nur mit ausgefeilten Spiegeloptiken auf dem Wafer fokussieren. Die EUV-Reflektoren müssen extrem präzise gefertigt werden und haben eine sehr viel geringere Reflektionsfähigkeit als die aus dem Alltag bekannten optischen Spiegel. Da ein EUV-Belichtungssystem aus mehreren solcher Spiegel besteht, ist der Gesamtwirkungsgrad gering, was sehr lange Belichtungszeiten mit einem entsprechend geringen Wafer-Durchsatz zur Folge hat.

Intel hat letztes Jahr den ersten kommerziellen EUV-Stepper vorgestellt, mit

¹Über die genaue Technologie schweigt der Hersteller.

dem die EUV-Lithographie den Übergang von der reinen Forschung zur Entwicklung vollziehen soll. Die Anlage heißt Micro Exposure Tool (MET). Bislang sei man im Zeitplan und ab 2009 soll die Produktion von Chips mit Strukturen um 30 bis 40 nm anlaufen (32 nm Node). EUV steht für Extremes Ultraviolett und bezeichnet im Zusammenhang mit EUV-Lithographie die Chipherstellung mit weichem Röntgenlicht der Wellenlänge 13,5 nm.

Nur dank ausgefeilter Methoden gelang es bislang mit herkömmlicher Lithographie, immer feinere Strukturen auf die Chips zu projizieren. Die Regel, dass es keine Strukturen geben kann, die kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind, wurde schon lange außer Kraft gesetzt. Gegenwärtig laufen die Stepper -die Lithographieanlagen- für Chips - mit 193 nm Licht und erzeugen damit dank trickreicher Verfahren Prozessoren in 90 nm Technik. Intel stellt seine 65-nm-Strukturen (45 nm Node) mit 193 nm Licht her und verabschiedete sich damit vom geplanten Übergang zu 157 nm. Für die nächste Generation von Produktionsanlagen wird sich einiges ändern, dafür sorgt schon die Physik. Mit der EUV-Lithographie wird zum ersten Mal seit 1997 die Wellenlänge wieder kleiner sein als die Chipstruktur. Das vereinfacht zunächst die optische Abbildung. Doch beim Übergang von 193 nm zu 13,5 nm stehen derart viele Änderungen an, dass enorme Forschungs- und Entwicklungskosten auf die beteiligten Unternehmen zukommen. Da für 13,5 nm kein durchsichtiges Material existiert, müssen statt Linsen jetzt Spiegel und damit ein völlig neuer Abbildungsweg her. Die Quarzlinsen absorbieren derart kurzwelliges Licht, anstatt es zu brechen. Die gesamte Anlage muss außerdem für das Hochvakuum ausgelegt sein, da Gase zu viel 13,5 nm Licht absorbieren. Auch die Masken, die die Chipstrukturen enthalten, müssen neu entwickelt werden, da auch sie das Licht reflektieren sollen. Die Genauigkeitsanforderungen an Spiegel, Masken und Aufhängungen gehen dabei über alles hinaus, was es bislang an Nullausdehnungsmaterialien gibt. Das Maskensubstrat erhitzt sich durch die 13,5 nm Bestrahlung, darf sich aber bei einer Erwärmung um zehn Grad nur um 1,5 nm ausdehnen.

Das wohl größte Fragezeichen hinter EUV betrifft jedoch die Erzeugung von genügend 13,5 nm Licht. Da die weltbesten EUV-Spiegel nur 70 Prozent reflektieren und etwa zehn Spiegel notwendig sind, um das Licht über die Maske auf den Wafer zu projizieren, müssen in Strahlrichtung etwa 100 W Lichtleistung zur Verfügung stehen. Der Weltrekord lag letztes Jahr gerade bei 5 W. Gegenwärtig favorisieren die Forscher Plasmalichtquellen, gezündet durch Entladung oder durch Laser. Woher der fehlende Faktor 20 kommen soll, weiß kein Mensch.

Der Wettlauf um die Entwicklung der nächsten Generation von Chip-Lithographie-Systemen beschäftigt viele Forscher aus allen Bereichen der Oberflächen- und Halbleiterphysik.

Eine im Vergleich zu EUV und EPL extrem günstige und viel versprechende Methode zur Erzeugung von Nanostrukturen auf der Siliziumoberfläche könnte die μ CP-Technik und die von uns in dieser Arbeit vorgestellte modifizierte hochauflösende μ CP-Technik darstellen. Der limitierende Faktor an dieser Methode stellt allerdings die benötigte Zeit dar, welche wir bei der doch erheblichen Kosteneinsparung im Vergleich zu EUV und EPL hier nicht unerwähnt lassen möchten. Zeitintensiv deshalb, weil zusätzlich zur μ CP-Technik ein weiterer Schritt in Form einer Propfpolymerisation notwendig war, um die von uns verwendeten 3-Aminopropyltrimethoxysilan-Moleküle (ATPS) vor einem anisotropen, naßchemischen Ätzprozeß zu schützen. Uns stand nur dieser Ätzprozeß zur Verfügung, von daher könnte es auch sein, dass ATPS einem anderen Ätzprozeß standhalten und damit der negative Zeitverbrauch eliminiert werden könnte. Der Schlüssel zu einer erfolgreichen chemischen Oberflächenmodifizierung durch μ CP-Technik liegt in der Art der Benetzung des verwendeten Polymer-Stempels. Speziell das SAM-System Silane/Silizium ist bisher noch wenig untersucht, unter anderem, weil das einfachere SAM-System Thiole/Gold sehr gute Ergebnisse liefert. Um Thiole auf eine Siliziumoberfläche aufzubringen, muss zuerst über einen aufwendigen und kostspieligen Prozeß

die Siliziumoberfläche mit Gold beschichtet werden. Um an die laterale Auflösung des einfacheren SAM-Systems heranzukommen und analog dazu gezielt Monoschichten auf der Siliziumoberfläche zu erzeugen, wird in dieser Arbeit unter anderem ein modifiziertes Benetzungsverfahren für das SAM-System Silane/Silizium vorgestellt. Desweiteren wird eine radikalische Propfpolymerisation -um die ATPS-Moleküle vor einer naßchemischen Ätzung zu schützen- mit entsprechendem synthetisierten Initiator zum Start der Polymerisation vorgestellt. Das Ergebnis des abschließenden naßchemischen, anisotropen Ätzprozesses zur Erzielung einer definierten Strukturübertragung in die Siliziumoberfläche wird ebenfalls vorgestellt.

Kapitel 2

Raster-Kraft-Mikroskopie

2.1 Einleitung

Die Forscher Gerd Binnig und Heinrich Rohrer stellten 1982 das Raster-Tunnelmikroskop der Öffentlichkeit vor [Bin82]. Das Raster-Tunnelmikroskop (engl.: Scanning Tunneling Microscope, STM) war Ausgangspunkt einer Entwicklung, die eine große Vielfalt von Mikroskopen hervorgebracht hat, die alle ein Prinzip gemeinsam haben: Ein oberflächennaher Effekt wird in Echtzeit ausgewertet, indem eine Sonde, die für diesen Effekt sensitiv ist, in definiertem Abstand zeilenweise über die Oberfläche geführt wird. Die Piezotechnik machte es möglich, reproduzierbare Schrittweiten auszunutzen, um Proben oder Sonden auf subatomarer Skala zu bewegen. Durch dieses Abrastern in Zeilen entstehen dreidimensionale Topographien, die je nach Effekt eine Darstellung der Verteilung von den verschiedensten Oberflächeneigenschaften sein können. Je nach verwendetem Mikroskop können verschiedene Messkanäle in der Hin- und Rückbewegung des Scanners aufgenommen werden, bevor die nächste Zeile gescannt wird. Vier Jahre, nachdem das Raster-Tunnelmikroskop vorgestellt worden war, ist das Rasterkraftmikroskop (engl.: Scanning Force Microscope SFM bzw. Atomic Force Microscope, AFM) entstanden [Qua86], dessen Entwicklung mit

der Fragestellung "Warum ausgerechnet tunneln?" [Bin86] begann. Gerd Binnig hatte zusammen mit Cal Quate und Christoph Gerber in Kalifornien am IBM San Jose Research Laboratory die Idee, das Tunneln auszutauschen gegen Kraft [Bin86]. Die beiden einander gegenüberstehenden Atome zweier Oberflächen (Sonde/Probe) spüren sich in dem Fall nicht mehr über einen Strom, sondern sie spüren sich über die Kraft, die sie aufeinander ausüben [Bin86]. Die Methode, die wechselwirkende Kraft für die Abstandskontrolle zu nutzen, ist in vielen verschiedenen Betriebsmodi und Bauarten von Rasterkraftmikroskopen umgesetzt worden. Ein spezielles Ziel ist es, die angreifenden Kräfte so weit zu minimieren, dass auch empfindlichste Oberflächen ohne Strukturveränderungen oder Strukturzerstörungen untersucht werden können. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird ein kraftempfindlicher Sensor in die Nähe der Oberfläche gebracht (siehe Abb.2.1). Der Sensor besteht aus einem Federbalken mit einer modifizierten Spitze und wird Cantilever genannt. Im einfachsten Fall verbiegt die Wechselwirkung zwischen Probe und Sondenspitze den Federbalken. Die Auslenkung des Federbalkens kann auf verschiedene Arten gemessen werden, am Etabliertesten ist die sogenannte Lichtzeigermethode [Mey88], [Ale89]. Andere Methoden messen die Auslenkung des Kraftsensors mit dem Tunneleffekt, über Interferometrie und mit piezoresistiven Cantilevern [Qua86]. Die Daten des Detektors werden an die Abstandskontrolle weitergegeben, die die z-Richtung des Scanners steuert. Durch das Abrastern der Probenoberfläche in x- und y-Richtung entsteht so ein (Kraft-)Bild der Oberfläche.

Mit Rasterkraftmikroskopen können heutzutage viele verschiedene Experimente, die über eine reine Topographiebestimmung der Oberfläche hinausgehen, durchgeführt werden. Je nach der Art der Wechselwirkung seien nur die etabliertesten, wie dynamische Rasterkraftmikroskopie (DRKM), Lateralkraftmikroskopie (Lateral Force Microscopy LFM), Magnetkraftmikroskopie (Magnetic Force Microscopy MFM) und elektrostatische Kraftmikroskopie (Electric Force Microscopy EFM) genannt. Die meisten Rasterkraftmikroskope können in zwei verschiedenen Betriebsarten betrieben werden, im Kontaktmodus und im

dynamischen Modus.

2.2 Betriebsarten

Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (SFM) ist in Abb. 2.1a dargestellt. Der Abbildungsmechanismus beruht auf der Kraftwechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und des Cantilevers. Die statische Verbiegung des Cantilevers wird derzeit in fast allen Betriebsarten über die Reflexion eines Laserstrahls an der Cantileverrückseite mit Hilfe einer 4-Quadranten-Photodiode gemessen. Bei der Bestimmung der Cantileverauslenkung nach diesem Reflexionsprinzip (Lichtzeigerprinzip) ist eine simultane Messung der Vertikal- und Torsionsauslenkungen gegeben (Abb. 2.1b). Um Querauslenkungen weitgehend ausschließen zu können wird vorausgesetzt, dass die Breite des Cantilevers weitaus größer als dessen Dicke ist, so dass sich Lateralkräfte in x-Richtung praktisch nur in der Torsionsauslenkung äußern können [Mey88],[Mey90],[Mey90(2)]. Das Messprinzip beruht darauf, dass der von einer Laserdiode erzeugte optische Messstrahl auf das freie Ende des Cantilevers gerichtet wird, welches als Reflektionsfläche dient. Unter Krafteinwirkung auf die Spitze wird der Cantilever in vertikaler Richtung ausgelenkt bzw. um seine Längsachse tordiert und es erfolgt eine Ablenkung des Laserstrahls. Der reflektierte Laserstrahl wird dabei auf eine in vier Segmente unterteilte Photodiode projiziert, die das auftreffende Laserlicht in intensitätsabhängige Spannungswerte umwandelt. Anhand der an den Segmenten registrierten Sensorteilspannungen wird die Position des Messstrahls auf der Photodiode bestimmt und messtechnisch erfasst. Bei einer in x- Richtung verlaufenden Bewegung ist die vertikale Auslenkung des Cantilevers entsprechend der Normalkraft F_N proportional der Differenz der Sensorteilspannungen der oberen und unteren Segmente $[U_N = (U_A + U_B) - (U_C + U_D)]$, während die durch Lateralkräfte F_L bedingten Torsionsauslenkungen proportional zur Differenz der Teilspannungen der linken und rechten Segmente sind $[U_L = (U_A + U_C) - (U_B + U_D)]$ (vgl. Abb. 2.1b):

$$F_N = U_N * S_N \quad \text{und} \quad F_L = U_L * S_L \quad (2.1)$$

Die Größen S_N und S_L geben die Positionsempfindlichkeit des Sensors bezüglich der Vertikal bzw. der Torsionauslenkung des Cantilevers an [Mly90], [Ale89], [Fuj94].

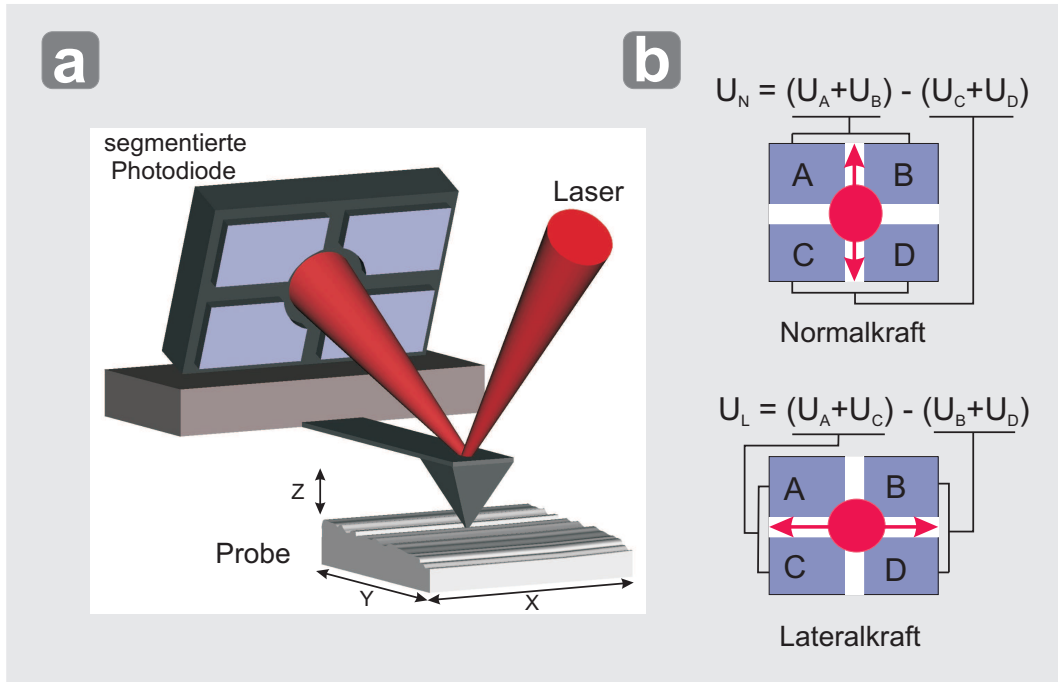


Abbildung 2.1: a) Messung der Cantileverauslenkung nach dem Reflexionsprinzip (‘Lichtzeigerprinzip’) und b) Auswertung der Sensorspannungen der Photodiode.

Zur Topographieabbildung, d.h. zur Einstellung eines definierten Spitzen-Probenabstandes z , legt die Regelelektronik an den Piezo eine Spannung U_z an, so dass die gemessene Normalkraft einem voreingestellten Sollwert $F_{N,Soll}$ entspricht. Die Spannung U_z wird gleichzeitig von einem Rechner eingelesen und als Topographiebild dargestellt. Das Abrastern der Oberfläche erfolgt dabei ebenfalls rechnergesteuert durch Anlegen der Spannung U_x bzw. U_y an den Piezo oder einen Scantisch.

2.2.1 Kraft-Abstands-Kurven

Um die Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Spitze in Abhängigkeit vom Abstand zu untersuchen, werden Kraftkennlinien, sogenannte Kraft-Abstands-Kurven, aufgenommen. Dabei wird die Spitze näher an die Probe herangefahren und wieder wegbewegt und die normale Verbiegung der Blattfeder in Abhängigkeit von der Spitzenposition aufgezeichnet. Aus der Kennlinie kann für die nachfolgende Messung ein geeigneter Normalkraft - Sollwert für die Distanzregelung ausgewählt werden. Aufgrund der nicht unerheblichen Verfahrensbewegung der Spitze in die Probe hinein ist die Spitze nach dem Aufnehmen einer Kraft-Kurve häufig stumpf. Deshalb empfiehlt es sich, die Kennlinie erst nach den Experimenten aufzunehmen. In Abbildung 2.2 ist eine typische Kraft-Weg-Kurve dargestellt. Die Kennlinie beginnt am rechten Bildrand und durchläuft die von 1 bis 4 gekennzeichneten Positionen. Zu Beginn befindet sich die Spitze so weit entfernt von der Probe, dass keine Kraft (Verbiegung) messbar ist. Dann wird die Spitze an die Probe angenähert (siehe Pfeilrichtung). Über eine Distanz von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ ist kein Einfluss auf die Blattfeder festzustellen, bis sich an der mit 1 markierten Stelle der Cantilever sprunghaft verbiegt. Diese für den Kontaktmodus charakteristische Instabilität tritt auf, sobald der Gradient der attraktiven Kraft zwischen Spitze und Probe größer wird als die Federkonstante der Blattfeder (auch als [snap in] bezeichnet). Die Verbiegung der Feder zeigt mit der Krümmung nach außen und wird in der Kennlinie als eine Kraft mit negativem Vorzeichen dargestellt. Die Spitze ist nun im Kontakt mit der Probe. In der weiteren Bewegung der Spitze in Richtung Probe verbiegt sich die Blattfeder durch die zunehmende Auflagekraft in entgegengesetzter Richtung bis zum Umkehrpunkt der Piezobewegung bei Punkt 2. Die nachlassende Verbiegung der Blattfeder beim Zurückziehen der Spitze liegt nicht genau auf der gleichen Kurve wie die Andruckverbiegung. Der Grund liegt in der Nichtlinearität der Piezobewegung.

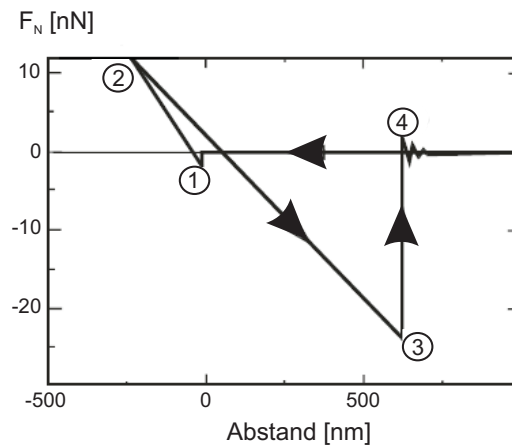


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Kraft

Die Kurve schneidet die 0-Linie der Normalkraft (Verbiegung des Cantilevers wieder ausgeglichen) und setzt sich bis zum Punkt 3 in einem Kraftbereich mit negativem Vorzeichen fort. Diese entgegengesetzt gerichtete Kraft entspricht wieder einer Verbiegung des Cantilevers mit Krümmung nach außen. Die Spitze klebt noch an der Probenoberfläche und wird durch die Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probenoberfläche gehalten. An Punkt 3 reißt der Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche ab [snap-off] und der Cantilever schwingt mit seiner mechanischen Eigenfrequenz um seine Mittelstellung (Punkt 4). Je nach Probe und auch Cantilever kann der Kurvenverlauf verschieden aussehen. Bereits kurz bevor die Spitze die Oberfläche erreicht, wird sie durch anziehende Kräfte wie beispielsweise Van der Waals-Kräfte zwischen ihr und der Probe angezogen, wodurch der sogenannte Anschnapppeak entsteht. Dieser ist meistens jedoch ziemlich schwach ausgeprägt und bei sehr harten Cantilevern teilweise überhaupt nicht zu sehen. Der nun folgende Hinweg im Kontaktbereich ist bei einer rein elastischen Probe identisch mit dem Rückweg, abgesehen natürlich vom Abrisspeak und von einer eventuellen Hysterese des Piezos. Bei einem Material mit viskoelastischem Verhalten zeigen beide Wege den dargestellten Verlauf. Zur Kräftermessung ist dabei noch eine Kalibrierung des Detektorsignals notwendig. Dann entspricht der Abrisspeak der Adhäsionskraft und die

Steigung der Kurve ist ein Maß für die Steifigkeit der Probe. Diese Methode ist allerdings wegen der linearen Piezobewegung und einem daraus resultierendem Überspringen am Umkehrpunkt nicht für eine Wiederholrate von mehr als etwa 100 Hz geeignet. Daher würde ein Abtasten der Probe mit einer hohen Ortsauflösung und dementsprechend vielen Messpunkten unverhältnismäßig lange dauern und eine sehr hohe Datenmenge erfordern. Während die elastischen Eigenschaften der Oberfläche bestimmt werden können, ist die Aufnahme der exakten Adhäsionskraft wegen der Unkenntnis des [snap-off]-Punktes nicht möglich.

Die eigentliche Auflagekraft in der Kontaktregion ist bei Unkenntnis der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe nicht zugänglich. Die Größe der Kontaktfläche bestimmt entscheidend das Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskops. Sie beeinflusst die Auflagekraft in der Kontaktregion und damit den Verschleiß von Probe und Spitze. Um die Kontaktfläche abzuschätzen, wurden verschiedene theoretische Ansätze entwickelt, die in Kapitel 2.10 vorgestellt werden.

2.2.2 Pulsed Force $Mode^{TM}$ (PFM)

Bei der Pulsed Force $Mode^{TM}$ SFM handelt es sich um eine Methode, die es simultan erlaubt, die Topographie der Oberfläche und ihre intrinsischen Eigenschaften, wie Adhäsion und Steifigkeit lokal mit hoher lateraler Auflösung zu bestimmen [Kro99], [Ros97], [Hil98]). Im Grunde handelt es sich hierbei um ein Verfahren, das die Aufzeichnung einer Kraft-Abstandkurve (PFM-Kurve, Abb. 2.3) an jedem Punkt eines Rasters erlaubt. Somit profitiert man zum einen von den Vorzügen der dynamischen Modi (Kontaktzeit im Pulsed-Force-Mode: $\sim 10 \mu s$ und somit sehr niedrige Scherkräfte) und zum anderen von den Vorzügen der dynamischen Kraftspektroskopie. Der Frequenzbereich ist zwischen 0,1-2 kHz frei einstellbar und liegt somit weit unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Die Amplitude liegt in einem Bereich zwischen 10-500 nm und

wird so geregelt, dass die Messspitze in einem einzigen Oszillationszyklus in den Kontaktbereich ein- und austritt. Somit führt der Cantilever an jedem Punkt der Probe eine vollständige Kraft-Abstandskurve aus. Eine exemplarische PFM-Kurve an Luft ist in Abb.2.3 gezeigt.

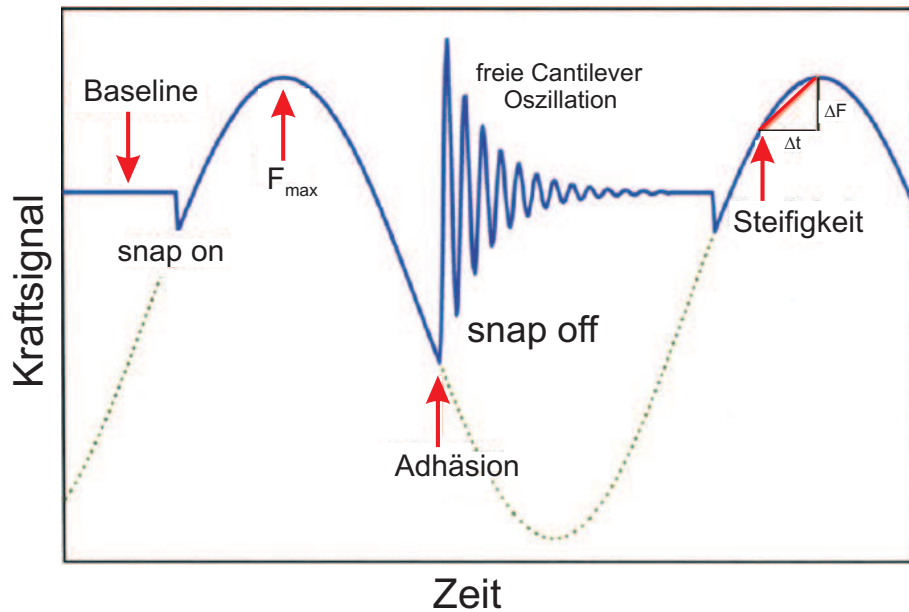


Abbildung 2.3: Exemplarische PFM-Kurve an Luft. Die durchgezogene Linie zeigt das Kraftsignal und die gepunktete Linie die Modulationsspannung über eine komplette Modulationsperiode. Die Pfeile kennzeichnen die Punkte der Baseline, Adhäsionskraft, Steifigkeit und der maximal anliegenden Kraft F_{max} .

Die durchgezogene Linie gibt die Kraft an, die bei einem Oszillationszyklus durch das Heran- und Zurückfahren der Spitze an die Probe auf den Cantilever wirkt. Die gepunktete Linie gibt die Modulationsspannung des z-Piezoelements wieder. Beim Heranfahren an die Probe wirken zunächst keine Kräfte auf den Cantilever und als Signal der Photodiode erhält man eine waagrechte Linie (Baseline). Beim Annähern des Cantilevers an die Oberfläche kommt es auf Grund der attraktiven Wechselwirkungen zu einer Instabilität und der Cantilever schnell an die Probe (snap on). An diesem Punkt ist der Kraftgradient

auf die Größe der Federkonstanten des Cantilevers angewachsen. Beim weiteren Annähern verbiegt sich der Cantilever, bis der eingestellte Arbeitspunkt (Setpoint) bei F_{max} erreicht ist. Dieser Setpoint (F_{max}) wird nun mit Hilfe eines Triggersignals an jedem anderen Punkt der Probe konstant gehalten und dient somit zur Abbildung der Topographie [Kro99]. Dieser Punkt ist sogleich der Umkehrpunkt des Systems, von dem sich der Cantilever wieder von der Probe entfernt. Dabei gelangt die Messspitze vom repulsiven wieder in den attraktiven Wechselwirkungsbereich und verliert schließlich den Kontakt zur Probe, da die Rückstellkraft die maximale Adhäsion überwiegt (snap off). Die nun folgende freie, gedämpfte Oszillation des Cantilevers ist nur bei der Messung in Luft und entsprechender Adhäsion zu beobachten. Auf Grund der hohen hydrodynamischen Dämpfung in Flüssigkeiten wird dieser Ausschwingvorgang meist vollständig unterdrückt.

Die Bewegungsgleichung eines oszillierenden Cantilevers (siehe Formel 2.2), der von einer externen Kraft angetrieben wird, zeigt die Abhängigkeit der auf den Cantilever wirkenden Kraft von der Dämpfungskonstante α des Mediums an.

$$m_{eff}\ddot{z} + \alpha\dot{z} + k_c z = F_D \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

Dabei steht m_{eff} für die effektive Masse des Systems und k_c für die Federkonstante des Cantilevers. F_D gibt die Kraft an, die zur Auslenkung des Cantilevers führt. Der Kontakt zwischen Spitze und Probe ist erreicht (snap on), wenn die Auslenkung des Cantilevers proportional mit der Anregung einhergeht. Beim Ablösen des Cantilevers von der Oberfläche (snap off) wirkt die maximale Adhäsion. Die Steifigkeit berechnet sich aus dem Steigungsdreieck (rot) zwischen dem eingestellten Steifigkeitstrigger und der maximalen Kraft. Zur Bestimmung der Adhäsion müssen zwei Triggersignale, vor und hinter das Minimum, gesetzt werden. Der Computer berechnet dann aus dem Minimum die maximale Adhäsion.

Der Pulsed Force $Mode^{TM}$ wird über ein externes Modul [WITec] zum SFM

hinzugefügt. Aufgrund seiner analogen Aufmachung kann der PFM in alle SFMs implementiert werden, die einen Zugang zum Kraftsignal erlauben und die die Möglichkeit bieten, eine z-Modulation einzusetzen, mit der eine Oszillation zwischen 10-500 nm möglich ist. Die erforderliche Amplitude hängt von der Federkonstante des SFM Cantilevers und der Beschaffenheit der Probe ab. Es ist mindestens ein analoger Eingang im verwendeten SFM nötig, um die zusätzlichen Informationen, die der Pulsed Force $Mode^{TM}$ bietet, aufzeichnen zu können. Von uns wurde der Pulsed Force $Mode^{TM}$ an dem SFM-System der Firma CSEM eingesetzt.

2.2.3 Weiterentwicklungen des PFM

Weiterentwicklungen des Pulsed Force $Mode^{TM}$ sind der sogenannte $CODYMode^{\circledR}$ [Kro00] und der digitale Pulsed Force $Mode^{TM}$ (DPFM)[Spi03]. Bei der $CODYMode^{\circledR}$ -SFM wird der z-Modulation des Cantilevers eine laterale oder vertikale Oszillation der Probe überlagert. Damit ist es erstmals möglich, die Adhäsion, statische und dynamische Reibung sowie (visko)elastische Materialeigenschaften einer Probenoberfläche, neben der Topographieinformation, gleichzeitig und orts aufgelöst zu erfassen. Beim digitalen Pulsed Force $Mode^{TM}$ werden nicht nur einzelne Punkte der PFM-Kurve gespeichert, sondern sie wird vollständig gespeichert, wodurch weitere wichtige Informationen über die Probenoberfläche (z.B. repulsive Kontaktzeit, Dämpfungsverhalten, Frequenz der freien Oszillation, dissipierte Energie, ect.) gewonnen werden können.

2.2.4 Abbildungsfehler bei Nanostrukturen

Bei der Abbildung von Strukturen, deren Größe im Bereich des Spitzendurchmessers liegt, also bei Nanostrukturen mit einem Durchmesser von einigen 10 nm, kommt es zu Effekten, die bei der Bildauswertung berücksichtigt werden müssen. Grundsätzlich haben die Spitzenparameter (Länge, Breite) immer

einen Einfluß auf die Bildausgebung des SFM, sie wirken sich aber immer weniger mit größer werdenden Strukturbreiten und Strukturturen aus.

Falsche Tiefeninformation

Bei sehr engen Strukturen (Vertiefungen) wird bei der Abbildung mit dem SFM eine zu geringe Tiefe der Struktur wiedergegeben. Bildlich gesprochen ‘passt’ die Spitze nicht in die Struktur und kann dadurch nicht die gesamte Tiefe der Struktur abbilden (siehe Abb. 2.4 c). Passt die Spitze in die Struktur hinein, zeigen die Parameter der Spitze immer noch Einflüsse auf die wiedergegebene Struktur. Im Falle einer Vertiefung wird die eigentliche Struktur kleiner wiedergegeben, als sie in Wirklichkeit ist (siehe Abb. 2.4 b).

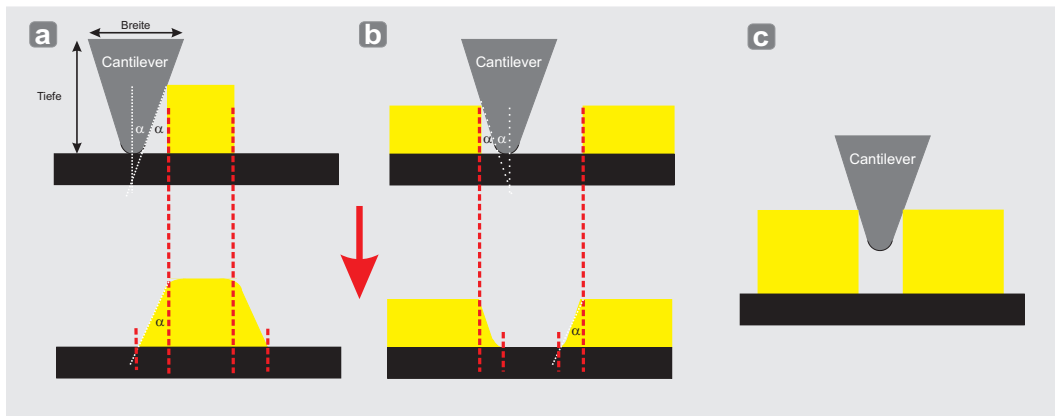


Abbildung 2.4: **Abbildungsfehler bei Nanostrukturen mit dem SFM.** a.) Strukturverfälschung und Strukturvertiefung b.) mit jeweils darunter dargestellter Wiedergabe der Struktur mit dem SFM. In c.) wird eine zu geringe Strukturtiefe aufgenommen, da der Cantilever nicht vollständig in die Vertiefung passt.

Falsche Information der Strukturbreite

Im Fall einer Strukturverfälschung wird die Struktur genau umgekehrt wie bei der Vertiefung breiter wiedergegeben, als sie in Wirklichkeit ist (siehe Abb. 2.4 a).

Dieser Effekt tritt immer dann auf, wenn eine Struktur abgebildet werden soll, deren Flanken steiler als die der Spitze sind. Die im SFM-Bild abgebildete Seitenflanke der Struktur gibt den Öffnungswinkel α der Spitze wieder. In beiden Fällen spielt das Aspektverhältnis (Tiefe zur Breite der Spitze) und damit der Öffnungswinkel α eine entscheidende Rolle. Je größer das Aspektverhältnis der Spitze (je kleiner der Öffnungswinkel α), desto genauer entspricht die wiedergegebene Struktur der wirklichen Struktur auf dem Substrat. Damit lässt sich insgesamt festhalten: um Nanostrukturen mit Nanometerabstand in guter Qualität mit dem SFM darstellen zu können, sollte eine Spitze mit großem Aspektverhältnis und entsprechend kleinem Krümmungsradius¹ verwendet werden. Nachteilig stellt sich jedoch der sehr hohe Preis und die relative schnelle Abnutzung solcher Spitzen dar.

Daneben unterliegen die mit dem Pulsed Force *Mode*TM messbaren Eigenschaften, wie Adhäsion und Steifigkeit äußeren Einflüssen. So hängt die gemessene Adhäsionskraft nicht nur von der Spitze, sondern auch von der Topographie ab [Sti20],[Sti96],[Sti98]. Generell verursachen ähnliche oder gleiche Materialien größere adhesive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe als chemisch unterschiedliche Materialien. Um dennoch einen guten Kontrast bzw. eine bessere Sensitivität bzgl. der Adhäsion zu bekommen, kann die Spitze chemisch funktionalisiert werden (z.B. mit Silanmolekülen) [Kro00].

¹sogenannte: super scharfe Spitzen

2.3 Wechselwirkungskräfte im Nahfeld

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Van der Waals–Kräfte, Kontaktkräfte, mikroskopische Reibungskräfte und Kapillarkräfte von Bedeutung, während elektro– und magnetostatische aufgrund der für die SFM–Spitzen und als Substrate verwendeten Materialien Silizium und Siliziumnitrid Wechselwirkungen zu vernachlässigen sind. Unter den gegebenen Bedingungen spielen auch die für geladene Oberflächen in Elektrolytlösungen zu diskutierenden ionischen Kräfte keine Rolle [Gei99]. Ausführliche Darstellungen der hier nicht behandelten Aspekte finden sich z.B. bei Wiesendanger [Wie96].

In Tabelle 2.1 ist eine Übersicht über die wichtigsten Wechselwirkungskräfte im Rasterkraftmikroskop angegeben.

Wechselwirkungskraft	Wechselwirkungart	Reichweite
Pauli-Abstoßung	kurzreichweitig, repulsiv	ca. 0,1 nm
Coulombabstoßung	kurzreichweitig, repulsiv	ca. 0,1 nm
Kovalente Bindung	kurzreichweitig, attraktiv	ca. 0,1 nm
Metallische Bindung	kurzreichweitig, attraktiv	bis 1 nm
Ionenbindung	kurzreichweitig, attraktiv	bis 1 nm
Kapillarkräfte	attraktiv	bis 10 nm
Van der Waals Kräfte	langreichweitig, attraktiv	bis 100 nm
Elektrostatische Kräfte	langreichweitig, attraktiv oder repulsiv	mehrere 100 nm
Magnetische Kräfte	langreichweitig, attraktiv oder repulsiv	mehrere 100 nm

Tabelle 2.1: Übersicht über die wichtigsten Wechselwirkungskräfte im Rasterkraftmikroskop.

2.4 Elektrostatische Kräfte

Zwischen geladenen Teilchen oder Flächen treten elektrostatische Kräfte, auch Coulombkräfte genannt, auf. Die Coulombkraft zwischen zwei Punktladungen Q_1 und Q_2 im Abstand r beträgt:

$$F_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} * \frac{Q_1 * Q_2}{r^2} \quad (2.3)$$

ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und ϵ die Dielektrizitätszahl des Mediums zwischen den Ladungen. Im Vakuum gilt $\epsilon = 1$. Je nach dem Vorzeichen der Ladungen kann die Coulombkraft anziehend oder abstoßend sein. Im Rasterkraftmikroskop führen z.B. bei Untersuchungen auf Isolatoren Aufladungen an der Oberfläche, die nicht abfließen können, zu solchen Wechselwirkungen. In einer leitfähigen Spitze werden dadurch Bildladungen induziert, die zu einer Anziehung zwischen Probe und Spitze führen. Wird ein geeignetes entgegengesetztes Potential an die Spitze oder an die Probe angelegt, kann die elektrostatische Kraft am Ort der Aufladung kompensiert werden und eine stabile Messung ist möglich. Zu einer Abstoßung kann es kommen, wenn die Spitze auf ein Potential mit gleichem Vorzeichen wie die Aufladung gelegt wird. Auf diese Weise können verschiedene Aufladungen mit unterschiedlichem Kontrast aufgenommen werden. Genutzt wird diese Kontrastbildung in der Elektrostatischen Kraftmikroskopie (electrostatic force microscopy, EFM) [Lüt93].

Weisen sich gegenüberliegende Oberflächen unterschiedliche elektrische Potentiale auf, so wirken elektrostatische Kräfte. Die Spitze und die Probenoberfläche bilden einen Kondensator, dessen Geometrie für sehr kleine Abstände wie die eines Plattenkondensators genähert werden. Die elektrostatische Energie ist

$$W_{El} = \frac{1}{2}CU^2 \quad (2.4)$$

mit der Kapazität

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2.5)$$

zwischen parallelen Oberflächen, ϵ ist die Dielektrizitätszahl, A die kapazitive Fläche und d der Abstand zwischen den Oberflächen. Die erste Ableitung der Energie nach dem Elektrodenabstand führt auf die elektrostatische Wechselwirkungskraft F_{El} . Für ein konstantes Kontaktpotential gilt:

$$F_{El} = \frac{\delta}{\delta d} W_{El} = \frac{1}{2} \epsilon A \frac{U^2}{d} \quad (2.6)$$

Da Dipolfelder mit der dritten Potenz ihres Abstandes abfallen, fallen diese Kräfte mit r^6 wesentlich schneller ab als Coulombkräfte. Auch zwischen nicht-polaren Molekülen und Atomen können solche Wechselwirkungen auftreten. Diese Van der Waals - Kräfte werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

2.5 Van der Waals-Kräfte

In Abständen zwischen 1 nm und 100 nm sind die Van der Waals–Kräfte die dominierenden Kräfte. Van der Waals - Kräfte sind für viele Effekte wie z.B. für die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, für bestimmte Eigenschaften von Gasen, für Kapillarkräfte und die Benetzung von Oberflächen verantwortlich, um nur einige Einflüsse zu nennen. Sie treten grundsätzlich zwischen allen Atomen oder Molekülen auf. Van der Waals - Kräfte können in drei unterschiedliche Gruppen unterteilt werden:

- Dipol-Dipol-Kräfte: Moleküle mit permanentem Dipolmoment wechselwirken elektrostatisch miteinander.
- Dipol-induzierte Dipol-Kräfte: das Feld eines permanenten Dipols induziert ein Dipolmoment in einem unpolaren Molekül in seiner Nähe. Das permanente Dipolmoment und das induzierte Dipolmoment wechselwirken miteinander.

- Dispersionskräfte: beruhen auf der Wechselwirkung zwischen fluktuierenden Dipolen und die in ihrem Feld induzierten Dipolen. Durch die zeitlichen Schwankungen der Ladungsverteilung eines Atoms oder Moleküls entsteht ein temporäres Dipolmoment, das im zeitlichen Mittel Null ist. Dieses temporäre Dipolmoment induziert im benachbarten Molekül oder Atom ein antiparalleles Dipolmoment. Die beiden Dipole beeinflussen sich gegenseitig (direkt oder über weitere induzierte Dipole) und üben Kräfte aufeinander aus, die dann im zeitlichen Mittel nicht Null sind. Die Fluktuation der Dipolmomente erfolgt mit annähernd der gleichen Frequenz wie die Frequenz von ultraviolettem Licht (UV, 10^{15} 1/s), das deshalb bei diesem Effekt dispersiert wird. Daher wird die resultierende Anziehungskraft auch als Londonsche Dispersionskraft bezeichnet. Sie fällt zwischen zwei Atomen oder Molekülen insgesamt mit der sechsten Potenz des Abstandes ab (Dipolfelder fallen mit der dritten Potenz ab). Dies gilt jedoch nur, solange die Ausbreitungszeit des elektromagnetischen Feldes vom fluktuierenden zum induzierten Dipol und zurück kleiner ist, als die Lebensdauer des temporären Dipolmoments. Für Abstände zwischen fluktuierendem und induziertem Dipol, bei denen die Hin- und Rücklaufzeit des elektromagnetischen Feldes mit der Periode der Dipolfluktuation vergleichbar wird, setzt eine Abschwächung ein, die auf den nicht phasengleichen Schwankungen der Dipolfelder beruht. In diesem Fall benutzt man sogenannte retardierte Potentiale. Das retardierte Van der Waals-Potential fällt schneller als mit r^{-6} ab. Nach Berechnungen von Israelachvili muss ab einem zwischenmolekularen Abstand von 5 nm ein retardiertes Potential verwendet werden, das bei ca. 100 nm schon mit r^{-7} abfällt [Isr72]. Die retardierte Van der Waals-Kraft wird als Casimir-Kraft bezeichnet.

Das gesamte Van der Waals-Potential ist die Summe dieser drei Beiträge:

$$V_{vdW} = V_{pol} + V_{ind} + V_{disp} \quad (2.7)$$

Die ersten beiden Beiträge sind elektrostatischer Natur. Die Dispersionskraft hat ihren Ursprung in der Quantenmechanik. Da die Wechselwirkungskräfte zwischen permanenten Dipolen und von diesen induzierten Dipolen nicht der Retardierung unterliegen, sind diese gemeinhin langreichweitiger als die Dispersionskräfte. Obwohl kleiner als Coulombkräfte tragen Van der Waals-Kräfte mit ihrer Reichweite von etwa 100 nm wesentlich zur Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bei, weil relativ große Teile der Spitze erreicht werden (Wechselwirkungsvolumen), und weil sie immer auftreten. Dies gilt für den Kontaktmodus und den dynamischen Modus gleichermaßen. Im Kontaktmodus spielen zwar die kurzreichweitigen Kräfte eine große Rolle, aber diese erreichen nur die vordersten Atome der Spitze. Während also die Kraft pro Spitzenatom für Van der Waals-Kräfte sehr klein ist, erreicht die Gesamtkraft, die auf die Spitze wirkt, eine Stärke, die je nach Probe sogar um eine Größenordnung über der kurzreichweitigen attraktiven Kraft liegen kann [Goo91]. Im dynamischen Modus sind die Van der Waals-Kräfte (bei Abwesenheit von langreichweitigen elektrostatischen oder magnetischen Wechselwirkungen) die wichtigste Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Lediglich im Umkehrpunkt der Schwingungsbewegung der Spitze in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche können die kurzreichweitigen Kräfte wichtig werden.

Höhere Multipolmomente, die nur im Sub-Nanometerbereich eine Rolle spielen [Isr92],[Isr72], werden hier vernachlässigt, d.h. bei der weiteren Betrachtung berücksichtigen wir ausschließlich die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen.

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen wird als Orientierungskraft bezeichnet, die beide permanente Dipolmomente μ_1 und μ_2 besitzen. Die potentielle Energie V_O der Wechselwirkung ist im Mittel [At96].

$$V_O = \frac{-2}{3kT} * \left[\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 * r^{-6} \quad (2.8)$$

Daher wirkt zwischen den Molekülen die Kraft

$$F_O = \frac{-4}{kT} * \left[\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 * r^{-7} \quad (2.9)$$

Dabei steht ϵ_0 für die elektrische Feldkonstante im Vakuum und k für die Boltzmannkonstante. T bezeichnet die Temperatur.

Die Wechselwirkung zwischen einem polaren Molekül und einem polarisierbaren Molekül nennt man Induktionskraft. Dabei induziert das permanente Dipolmoment μ des polaren Moleküls im neutralen Molekül mit dem Polarisierbarkeitsvolumen a ein Dipolmoment, das sich stets am permanenten Dipolmoment ausrichtet. Die mittlere potentielle Energie V_I der Wechselwirkung ist [At96].

$$V_I = \frac{-\mu^2 a}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (2.10)$$

Daraus resultiert zwischen den Molekülen die Anziehungskraft

$$F_I = \frac{-3\mu^2}{2\pi\epsilon_0 r^7} \quad (2.11)$$

Die Dispersionskraft ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei induzierten Dipolmomenten. Sie tritt vor allem bei neutralen Molekülen ohne permanentes Dipolmoment auf, ist aber auch bei polaren Molekülen vorhanden. Sie entsteht durch zeitliche Fluktuationen der Elektronenverteilungen in den Atomhüllen, die sehr kurzzeitige Multipolmomente hervorrufen. Entsteht im ersten Molekül auf diese Weise ein temporäres Dipolmoment μ_t , so induziert es im zweiten Molekül ein Dipolmoment μ_i , das seiner Orientierung folgt und sich ihr bei weiteren Fluktuationen sofort anpasst. Mit den Polarisierbarkeiten a_1 und a_2 der beiden Moleküle sowie deren Ionisierungsenergien I_1 und I_2 lautet die von London berechnete Näherungsformel für die mittlere potentielle Energie V_D der Dispersionswechselwirkung [At96]

$$V_D = \frac{-3a_1 a_2 * I_1 I_2}{(I_1 + I_2) r^6} \quad (2.12)$$

Damit ergibt sich zwischen den Molekülen die Anziehungskraft

$$F_D = \frac{-9a_1a_2 * I_1I_2}{(I_1 + I_2)r^7} \quad (2.13)$$

Die Dispersionskräfte dominieren in der Regel über Orientierungs- und Induktionskräfte, außer bei stark polaren Molekülen [Wie94].

Nimmt man der Einfachheit halber an, dass die Van der Waals-Wechselwirkung isotrop, additiv und nicht retardiert sei, erhält man näherungsweise das Van der Waals-Potential zwischen zwei makroskopischen Körpern mit dem Abstand r , indem man das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen über das Volumen der Körper integriert [Wie94].

$$V_{vdW} = \frac{-C}{r^6} \quad (2.14)$$

Dieser Zusammenhang gilt für kleine Distanzen selbst dann noch, wenn die Retardierung des Strahlungsfeldes bei der Berechnung der Dispersionswechselwirkung mit einbezogen wird. Für große Abstände fällt die Dispersionskraft allerdings stärker ab, und zwar proportional zu r^{-8} [Cas48]. Die Van der Waals-Kräfte sind für Systeme aus mehr als zwei Molekülen nicht additiv. Unter der Annahme, dass sie in erster Näherung als additiv angesetzt werden können, und unter Vernachlässigung des Retardierungseffektes ergibt sich für die geometrische Anordnung einer Kugel vom Radius R im Abstand d von einer ebenen Oberfläche nach Israelachvili [Isr92]

$$F_{vdW}(d) = \frac{-HR}{6d^2} \quad (2.15)$$

In diesem einfachen Kraftmodell, welches auf eine SFM-Spitze wirkt, bezeichnet H die materialabhängige Hamaker-Konstante². Sie liegt für Wechselwirkungen

²Eine ausführliche Herleitung der Hamaker-Konstanten findet sich in [Isr72].

im Vakuum in der Größenordnung $H = 10^{-19}$ J. Die formale Definition der Hamaker-Konstanten lautet [Isr92], [Isr72]

$$H = \pi^2 C n_1 * n_2 \quad (2.16)$$

Dabei ist C der Koeffizient der Van der Waals-Wechselwirkung, welcher sich im Detail aus den obigen Gleichungen berechnen lässt. Sarid gibt dafür als Näherung $C = 5 * 10^{-78} \text{ Jm}^6$ an [Sar91]. Die Teilchenzahldichten der wechselwirkenden Materialien wird durch $n_{1,2}$ bezeichnet.

Eine ausführliche theoretische Betrachtung der Van der Waals-Kräfte führte Hartmann durch [Har96]. Der Vergleich zwischen Theorie und Praxis gestaltet sich allerdings schon allein aufgrund der meistens nicht genau bekannten geometrischen Verhältnissen schwierig. Außerdem ist der Einfluss der Kapillarkräfte als wesentlich größer einzuschätzen. Abschließend möchte ich die charakteristischen Eigenschaften der Van der Waals-Kräfte zusammenzufassen, die sich aus der obigen theoretischen Analyse ergeben [[Wie94], [Har96],[Har92]].

1. Im Allgemeinen sind van der Waals-Kräfte nicht additiv.
2. Materialtausch zwischen Spitze und Probe zeigt keine Veränderung.
3. Sie sind von den dielektrischen Eigenschaften des Substrates, der SFM-Spitze und des umgebenden Mediums sowie von der Topographie der Oberfläche abhängig.
4. Van der Waals-Kräfte sind in der Regel anziehend [Bur91], speziell im Vakuum oder wenn Spitze und Probe aus demselben Material bestehen. Bestehen Spitze und Probe aus unterschiedlichen Materialien, können die Kräfte abstoßend wirken, sofern der Brechungsindex des dazwischen liegenden Mediums zwischen denen von Spitze und Probe liegt. Durch geeignete Wahl dieser Materialien können die Van der Waals-Kräfte um mehrere Größenordnungen verringert werden.
5. Van der Waals-Kräfte werden durch Kontaminationsschichten auf Spitze

und Probe deutlich gegenüber Werten im Vakuum verringert, selbst wenn es sich nur um Monolagen handelt. Die Verringerung hängt vom tatsächlichen Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Die äußeren Bedingungen an den Oberflächen können also dominierenden Einfluss auf die Van der Waals-Kräfte ausüben.

Um einen Eindruck über die Größenordnung zu bekommen soll abschließend die Van der Waals-Kraft zwischen Probe und Spitze explizit nach dem oben angegebenen Modell berechnet werden. Die SFM-Spitze soll zum einen aus Silizium und zum anderen aus Siliziumnitrid und das Substrat aus Silizium bestehen. Der Abstand soll $d = 1 \text{ nm}$ betragen, damit die Vernachlässigung der Retardierung gerechtfertigt ist. Mit der Dichte von $\rho = 2420 \text{ kg/m}^3$ für Silizium mit der molaren Masse $M_{\text{molar}_1} = 28,0855 \text{ g/mol}$ und der Dichte von $M_{\text{molar}_2} = 3230 \text{ kg/m}^3$ für Siliziumnitrid mit der molaren Masse $M_{\text{molar}_2} = 126,277 \text{ g/mol}$ sowie der Avogadrozahl $NA = 6,0223 \cdot 10^{23} / \text{mol}$ errechnen sich für einen Spitzenradius $R = 10 \text{ nm}$ die Kräfte

$$F_{Si-Si} = \frac{\pi^2 C R n^2}{6d^2} = \frac{\pi^2 \rho C R * NA^2}{6d^2 M_{\text{molar}_1}^2} = 0,22 nN \quad (2.17)$$

$$F_{Si-Si_3N_4} = \frac{\pi^2 C R n_1 n_2}{6d^2} = \frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2 C R * NA^2}{6d^2 M_{\text{molar}_1} M_{\text{molar}_2}} = 0,066 nN \quad (2.18)$$

Der Einsatz einer Siliziumnitridspitze reduziert die Van der Waals-Kraft um den Faktor 3.

2.6 Kapillarkräfte

Wenn die vorhandenen Kontaminationsschichten, die sich an Luft auf SFM-Spitze und Probe ausbilden, miteinander in Kontakt geraten, kommen anziehende Kapillarkräfte ins Spiel, die wesentlich größer als die Van der Waals-Kräfte sind. Eine Kapillare ist eine Flüssigkeitsbrücke zwischen Spitze und

Probe. Wenn der Abstand gering genug ist, entsteht sie durch spontane Kapillarkondensation des Wasserdampfes oder dadurch, dass die SFM-Spitze in den auf der Probe adsorbierten Flüssigkeitsfilm eintaucht [Har96]. Relativ weiche Spitzen, d.h. solche mit niedriger Federkonstante, werden von der Kapillarkraft schlagartig auf die Probenoberfläche gezogen; harte Spitzen können dem jedoch widerstehen, sofern ihre Federkonstante größer als der maximal auftretende Kraftgradient ist.

Bei einer solchen starken Wechselwirkungen wie die der Kapillarkraft wird man in der Regel bestrebt sein, bei der Untersuchung empfindlicher biologischer Objekte diese zu vermeiden. Dies kann dadurch geschehen, dass entweder im Vakuum oder in Flüssigkeit gearbeitet wird. Allerdings haben Vakuum bzw. flüssiges Milieu nicht nur Vorteile, sondern auch gravierende Nachteile im Hinblick auf die Präparation der Proben und den experimentellen Aufwand. Sollen die Untersuchungen also an Luft stattfinden, müssen Wege zur Lösung des Problems gefunden werden. Hartmann benutzt zwei verschiedene Wege, um die Kapillarkräfte zu berechnen [Har96]. Beim ersten, klassischen Ansatz wird die Kapillarkraft über den Laplace-Druck ermittelt.

$$p_l = \frac{\rho}{r_k} \quad (2.19)$$

Dabei sind ρ die Oberflächenspannung und r_K der Kelvin-Radius der Kapillare, der im thermodynamischen Gleichgewicht über die Kelvin-Gleichung bestimmt wird,

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{R_G T r p * \ln[p/p_s]}{2\gamma M} \quad (2.20)$$

wobei r_1 und r_2 die Radien der Kapillare, R_G die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, r die Massendichte, M die Molmasse und p/p_s der relative Dampfdruck der Flüssigkeit sind. Wegen $p/p_s \leq 1$ ist der Kelvin-Radius negativ und daher der Flüssigkeitsmeniskus konkav. Ist die Dicke t der Kontak-

minationsschicht klein gegenüber dem Spitzenradius R , so ergibt sich aufgrund geometrischer Überlegungen für die Kapillarkraft F als Funktion des Abstandes d für $d \leq t$

$$F(d) = -2\pi\gamma\left[\frac{1+R}{R-r_k} - \frac{t-d}{r_k}\right] \quad (2.21)$$

bzw.

$$F(d) = \pi\gamma R^2 \left[\frac{(d-t)^2}{r_k(2R+d-t)^2} \right] \quad (2.22)$$

für $d > t$.

Falls die Spitze in die Kontaminationsschicht eintaucht, gilt die erste Beziehung. Die zweite gilt, wenn sich die Spitze oberhalb der Kontaminationsschicht befindet und die Kapillare an ihr hängt. Innerhalb der Kontaminationsschicht wächst der Betrag der Kapillarkraft proportional mit sinkendem Abstand und ist am größten, unmittelbar bevor die SFM-Spitze die Probe berührt. Außerhalb kann sie wegen $(d-t)^2 \leq (2R+d-t)^2$ abgeschätzt werden durch ihr asymptotisches Verhalten.

$$F = \frac{\pi\gamma R^2}{r_k} \quad (2.23)$$

Falls die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts jedoch nicht gerechtfertigt sein sollte, genügen die geometrischen Verhältnisse der Kapillare nicht mehr der Kelvin-Gleichung. Daher entwickelt Hartmann einen allgemeineren zweiten Ansatz unter der Bedingung, daß sich das Volumen der Kapillare für $d \geq t$ nicht ändert, und erhält für die Kapillarkraft oberhalb der Kontaminationsschicht mit $t \leq d \ll R$.

$$F = \frac{4\pi\gamma R}{d-t-r_k} \quad (2.24)$$

Analog zu den Van der Waals-Kräften, soll die durch eine Wasserkapillare ausgeübte Kraft nach den Gleichungen (2.17) bzw. (2.18) für den Fall $d = t = 1 \text{ nm}$

bei einem Spitzenradius $R = 10 \text{ nm}$ und einer Temperatur von 20°C konkret berechnet werden, um ebenfalls eine Anschauung bezüglich der Größenordnung gewinnen zu können. Mit der Oberflächenspannung $\gamma_{H_2O, 20^\circ \text{C}} = 0,07275 \text{ N/m}$ [Wal89] ergibt sich für den Betrag der Kapillarkraft

$$F = 4\pi\gamma R = 9,1 \text{ nN}. \quad (2.25)$$

Dieser Wert ist immer noch mehr als das Vierzigfache der für denselben Abstand im vorherigen Absatz berechneten Van der Waals-Anziehung zwischen Silizium - Silizium und ungefähr das Hundertvierzigfache zwischen Silizium - Siliziumnitrid! (Selbst ohne die abschwächende Wirkung des Wasserfilms zu berücksichtigen.)

Die minimale Auflagekraft wird bei Contact-SFM durch die Kapillarkraft begrenzt, weil sie auch bei nicht durchgebogenem Federbalken immer noch präsent ist. Würde die SFM-Spitze weiter zurückgezogen, um mit kleineren Kräften als der Kapillarkraft zu arbeiten, könnte die Auflagekraft wegen lokaler Veränderungen der Kapillare nicht konstant gehalten werden.

2.7 Magnetische Kräfte

Magnetische Mikrostrukturen spielen eine wesentliche Rolle in der computer-gestützten Datenspeicherung. Um magnetische Kräfte und Wechselwirkungen auf kleinstem Maßstab untersuchen zu können, hat sich das unabhängige Feld der Magnetischen Kraftmikroskopie (Magnetic Force Microscopy, MFM) entwickelt.

Magnetische Materialien werden in drei Klassen unterteilt: diamagnetisch, paramagnetisch und ferromagnetisch (ferro-, antiferro- und ferrimagnetisch). In paramagnetischen und diamagnetischen Materialien sind die Elektronenspins

durch thermische Fluktuationen zufällig verteilt, es gibt kein permanentes magnetisches Moment. Bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes wird in einem diamagnetischen Material eine Änderung des Bahndrehimpulses und damit ein magnetisches Moment entgegengesetzt zum äußeren Feld (analog zur Lenz'schen Regel der Elektrodynamik) induziert. Die resultierende Kraft ist repulsiv. In einem Paramagneten richten sich die Elektronenspins in Richtung des äußeren Feldes aus, was zu einer attraktiven Wechselwirkung führt. Paramagnetismus ist stärker als Diamagnetismus, aber auch um mehrere Größenordnungen kleiner als Ferromagnetismus. In ferromagnetischen Materialien ist auch ohne äußeres Magnetfeld ein permanentes magnetisches Moment vorhanden. Für die spontane regelmäßige Anordnung der Elektronenspins ist die quantenmechanische Austauschkopplung verantwortlich. Die Kraft auf einen magnetischen Dipol mit dem magnetischen Moment μ im Feld B lautet: $F = \nabla(\mu \cdot B)$. Für ein konstantes magnetisches Moment hängt die Kraft also vom Gradienten des Magnetfeldes ab. Magnetfelder sind langreichweitig. Üblicherweise wird die Kraft im dynamischen Modus in einem Abstand von mindestens 10 nm detektiert. In diesem Abstand sind die meisten anderen Wechselwirkungen bereits so weit abgefallen, dass sie vernachlässigbar sind. Das bedeutet auch, dass selbst an Luft gute Messungen möglich sind, weil zum einen die Spitze weit genug von der Probenoberfläche entfernt bleibt, um die Ausbildung eines Meniskus zu vermeiden, und sich zum anderen die Kontaminationsschicht nicht störend auswirkt (solange sie nicht die Magnetisierung selbst stört). Es gibt auch Mikroskope, in denen der Cantilever mit der magnetischen Spitze in einem Abstand von 10 nm bis 100 nm über die Oberfläche gerastert und die Kraft anhand der Verbiegung der Blattfeder gemessen wird. Allerdings hat sich gezeigt, dass das Signal-Rausch-Verhältnis bei dieser Detektionsmethode schlechter ist, als bei der dynamischen Detektion des Kraftgradienten.

Die Art der Kombination von hart- und weichmagnetischen Materialien als Spitzen bzw. Probenmaterial bestimmt die Kontrastbildung. Wird mit einer hartmagnetischen Spitze über eine weichmagnetische Probe gerastert, so kann

das Feld der Spitze die Magnetisierung der Probe ändern. Es können Strukturen geschrieben werden. Sind sowohl Spitze als auch Probe hartmagnetisch, werden weitestgehend die magnetischen Felder der Probe abgebildet, während mit einer weichmagnetischen Spitze die Domänengrenzen der Magnetisierungsbereiche einer hartmagnetischen Probe detektiert werden [Mol97].

2.8 Gesamtpotential (ohne magnetische und elektrische Wechselwirkung)

Wird der Abstand zwischen Spitze und Probe so gering, dass sich die Elektronenhüllen der Atome von SFM-Spitze und Probenoberfläche zu durchdringen beginnen, treten starke, abstoßende Kräfte mit einer Reichweite von weniger als drei Ångström auf [At96],[Sar91].

Ursachen dieser Abstoßung liegen einerseits darin, daß die Kernladungen bei solch kurzen Abständen nicht mehr vollständig durch die Elektronenhüllen abgeschirmt werden können, was abstoßende Coulomb-Kräfte zur Folge hat. Andererseits verlangt das Pauli-Prinzip, dass sich zwei Elektronen mit denselben Quantenzahlen nicht an demselben Ort befinden können. Daher kann eine Überlappung der Wellenfunktionen nur stattfinden, wenn sich die Energie eines der betreffenden Elektronen erhöht. Aus dieser Energieerhöhung resultiert eine sehr stark abstoßende Kraft, deren Potential V_K in der Regel durch eine Exponentialfunktion

$$V_k = C \exp \frac{-r}{\sigma} \quad (2.26)$$

bzw. durch ein Potenzgesetz

$$V_k = C \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (2.27)$$

angegeben wird [At96],[Sar91]. Die Parameter C und σ hängen von der jeweiligen Atomsorte ab. Typischerweise fällt der exponentielle Term für das repulsive Potential mit einer Konstante von $C = 0,02 \text{ nm}$ ab. Der Exponent n im Potenzgesetz wird in der Literatur mit -12 angegeben. Weitere Parameter werden empirisch durch Vergleiche mit Experimenten bestimmt [Isr89]. Aufgrund der Kurzreichweitigkeit der repulsiven Kraft wechselwirken nur die vordersten Atome der Spitze mit den Oberflächenatomen. Formel 2.27 wird daher häufig zur näherungsweisen Beschreibung des repulsiven Anteils eines Gesamtwechselwirkungspotentials zwischen Spitze und Probe benutzt. Für eine hohe laterale Auflösung ist vor allem die Beteiligung von kurzreichweitigen Kräften, die mit den Atompositionen variieren, wichtig. Ciraci et al. fanden bei Berechnungen der Kraft zwischen einer Aluminiumspitze und einer Graphitoberfläche, dass die repulsive Kraft hauptsächlich aus der Coulomb-Abstoßung der nicht mehr vollständig abgeschirmten Atomkerne resultiert [Cir90]. Dies begründet Ciraci damit, dass die Elektronendichte durch die Wechselwirkung mit der Spitze stark verzerrt wird. Dadurch bildet das Rasterkraftmikroskop im repulsiven Wechselwirkungsbereich weniger die Elektronendichte, als vielmehr die Positionen der Atomkerne ab. Beim Annähern der Aluminiumspitze an die Graphitoberfläche führt allerdings die unterschiedliche Elektronegativität der beiden Materialien zu einem Übergang von Elektronen und damit zunächst zu einer attraktiven elektrostatischen Kraft. Erst durch weiteres Annähern der Spitze gelangt diese in den repulsiven Wechselwirkungsbereich.

Für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist das sogenannte Lennard-Jones-Potential ein geeignetes Ausgangspotential (siehe Abbildung 2.5). Es besteht aus der Überlagerung eines attraktiven langreichweitigen Anteils (Van der Waals-Potential) mit einem repulsiven kurzreichweitigen Anteil.

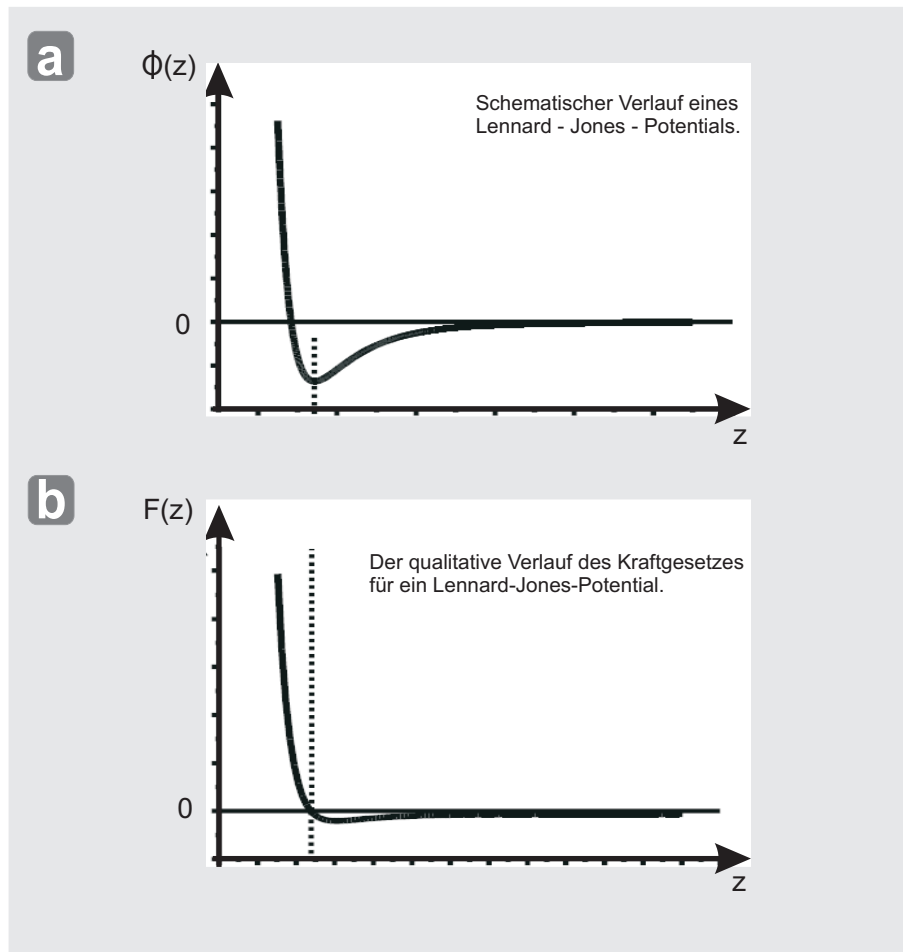


Abbildung 2.5: Lennard - Jones - Potential (a) Potentialverlauf (b) Kraftverlauf

Der negative Gradient des Potentials liefert das Kraftgesetz, das bei Messungen im Kontaktmodus die Auslenkung der Blattfeder bestimmt. Die kurzreichweitigen repulsiven Kräfte bestimmen die laterale Auflösung. Die langreichweitigen attraktiven Kräfte spielen hinsichtlich der Auflösung der Messung keine Rolle, jedoch erhöhen sie die Gesamtauflagekraft und beeinflussen damit die Messung.

Beim Überfahren der Oberfläche bleibt die SFM-Spitze mit dieser in Kontakt und sie erfährt außer den Abstoßungskräften noch zusätzlich mikroskopische Reibungskräfte, die in Scanrichtung wirken und als Lateralkräfte bezeichnet werden. Die Reibung äußert sich in einem ständig abwechselnden Haften und Rutschen (stick-slip) und kann aus der Torsion der Spitze um ihre Längsachse

se ermittelt werden. Wenn die Rückstellkraft des Federbalkens die statische Reibungskraft übersteigt, rutscht die SFM-Spitze ein kleines Stück weiter. Bei atomarer Auflösung ergibt sich daraus eine Periodizität, die mit der der Topographie übereinstimmt. Unter geeigneten Umständen, wie z.B. nicht zu großer Auflagekraft, ruft die mikroskopische Reibung keine Abnutzung der Oberflächen hervor.

Dieses Thema der Nanotribologie wird ausführlich in [Kro00] beschrieben, wobei in dieser Arbeit zusätzlich ein neuer Rasterkraftmikroskop-Modus (*Cody-Mode*[®]) vorgestellt wird, der es erstmals erlaubt, Adhäsion, statische und dynamische Reibung sowie (visko)elastische Materialeigenschaften einer Probenoberfläche, neben der Topographieinformation, gleichzeitig und orts aufgelöst zu erfassen. Die Lateralkraft ist keine konservative, d.h. aus einem Potential abzuleitende Kraft, weil sie vom Weg abhängt und Hysterese zeigt, so dass ihr Integral über eine geschlossene Raumkurve nicht verschwindet. Eine mikroskopische Theorie der Reibung zeigt außerdem, dass der Reibungskoeffizient c nicht unabhängig von der Belastung F_A ist, sondern mit ihr zunimmt [Tho96]. Daher ist im Gegensatz zur makroskopischen Reibung der Zusammenhang zwischen Lateralkraft F_L und Auflagekraft F_A nicht linear.

$$F_L = \chi F_A \tag{2.28}$$

Ohne weiter auf das Gebiet der Nanotribologie einzugehen, zu deren Erforschung sich das Rasterkraftmikroskop in idealer Weise eignet, sei hier lediglich darauf hingewiesen, dass die Reibung auf biologischen Materialien erfahrungsgemäß geringer ist als auf dem reinen Substrat Silizium.

2.9 Der Kraftsensor

Der Federbalken (Cantilever), an dessen freien Ende die Spitze befestigt ist, bildet einen zentralen Teil des Rasterkraftmikroskops. Die mechanischen Eigenschaften des Cantilevers, insbesondere die Federkonstante, spielen für die Messungen eine entscheidende Rolle. Die Normal - (K_z) und Torsions - Federkonstante (K_t) eines einseitig eingespannten Federbalkens mit konstantem Querschnitt lässt sich mit den folgenden Gleichungen aus den geometrischen Abmessungen und den Materialkonstanten berechnen [How94]

$$K_z = 3 \frac{EI_z}{l^3} \quad (2.29)$$

E ist der Elastizitätsmodul des Balkenmaterials, I_z das Flächenträgheitsmoment bezüglich der z - Achse und l die Länge des Federbalkens. Für einen rechteckigen Querschnitt der Breite b , Höhe h und Länge l ergibt sich nach [Sar91]

$$K_z = \frac{\delta F_z}{\delta z} = \frac{Eh^3b}{4l^3} \quad (2.30)$$

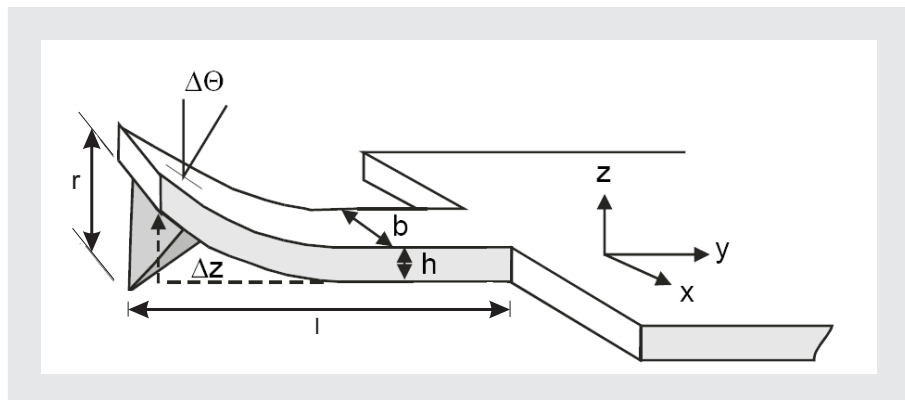


Abbildung 2.6: Federbalken mit rechteckigem Querschnitt

Vertauschen von Dicke und Breite ergibt für die Federkonstante einer lateralen Verbiegung:

$$K_x = \frac{Eb^3h}{4l^3} \quad (2.31)$$

Je nach Detektionsmethode wird nicht direkt die Auslenkung der Feder Δz gemessen, sondern der Winkel der Verbiegung Θ . Für kleine Auslenkungen ($\Delta z \ll l$) gilt die Näherung

$$\Delta\Theta = \frac{3}{2} \frac{\Delta z}{l} = \frac{3}{2} \frac{\Delta F_z}{K_z l} \quad (2.32)$$

Eine seitlich an der Spitze angreifende Lateralkraft F_L übt ein Drehmoment auf den Balken aus. Die Torsionsfederkonstante k_t beträgt

$$K_t = \frac{\Delta F_L}{r \Delta\Theta} = \frac{Gh^3b}{3lr^2}; \quad \Delta\Theta = \frac{\Delta F_L}{K_t r} \quad (2.33)$$

Hierbei ist G der Schubmodul, F der Torsionswinkel im Bogenmaß um die Balkenachse (y) und r die Spitzenhöhe. Der Schubmodul hängt über die Poissonzahl μ mit dem Elastizitätsmodul E folgendermaßen zusammen.

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad (2.34)$$

Grundsätzlich tritt beim Angreifen einer lateralen Kraft neben der Torsionsbewegung immer auch eine laterale Verbiegung des Cantilevers auf. Die Gesamtfederkonstante für angreifende Lateralkräfte kann als eine Hintereinanderschaltung zweier Federn aus der folgenden Beziehung berechnet werden.

$$\frac{1}{K_{x,ges}} = \frac{1}{K_x} + \frac{1}{K_t} \quad (2.35)$$

Die kommerziell angebotenen Cantilever haben Federkonstanten von 0,01 N/m bis 100 N/m mit typischen Längen zwischen 100 μm und 500 μm , sowie Breiten zwischen 20 μm und 50 μm . Die Dicke variiert zwischen 0,3 μm und 3 μm . Aus

den Gleichungen 2.30 und 2.32 lässt sich erkennen, wie bestimmend der Einfluss der Federbalkendicke h auf die Normal - und die Torsions-Federkonstante ist. Die Dicke geht mit der dritten Potenz darin ein. Die Federkonstante der lateralen Verbiegung hängt empfindlich von der Breite der Blattfeder ab (vgl. Formel 2.31). Durch die entsprechende Wahl der Federgeometrie wird entweder die Torsionsbewegung oder die laterale Verbiegung verstärkt. Die Auswahl des Cantilevers für bestimmte Experimente sollte sich daher nach der gewünschten Messgröße richten und erfolgt sinnvollerweise über die Geometrie der Blattfeder. Bei Federn mit dünnem, breiten Querschnittsprofil und mit vergleichsweise langer Spitze wird die laterale Kraft über die Torsion gemessen, bei näherungsweise quadratischen Federn hingegen über die laterale Verbiegung. Da sich bei der zuletzt genannten Geometrie jedoch wesentlich höhere Federkonstanten ergeben, ist die Empfindlichkeit gegen laterale Kräfte relativ gering.

Deshalb haben sich inzwischen breite, dünne Blattfedern in der Kraftmikroskopie sowie auch speziell in der Reibungskraftmikroskopie etabliert. In der Praxis werden für den Kontaktmodus meistens V-förmige Cantilever verwendet. Die theoretische Beschreibung für diese Geometrie ist sehr kompliziert, jedoch gelten prinzipiell die gleichen Zusammenhänge wie für den balkenförmigen Cantilever. Mechanische Eigenschwingungen der Blattfeder können akustisch, thermisch oder mechanisch angeregt werden. Die Amplitude der thermisch angeregten Grundschwingung bei der entsprechenden Umgebungstemperatur beeinflusst die Kraftauflösung. Damit auch Gebäudeschwingungen und akustische Anregungen keinen nennenswerten Einfluss zeigen, sollte die Resonanzfrequenz des Sensors genügend hoch sein, nach Abschätzungen von L. Howald mehr als 10 kHz [How94]. Berechnungen der Federkonstanten und Resonanzfrequenzen der Normal- und Torsionsschwingung eines freien und eines am Ende aufliegenden Federbalkens wurden von J. Colchero durchgeführt [Col93].

Über die Änderung der Resonanzfrequenz des Cantilevers lässt sich seine Federkonstante experimentell bestimmen, indem eine zusätzlich Masse aufgebracht

	Diamant	SI_3N_4	Si	Quarz	Ir	W	Au	Al
E [Gpa]	1000	300/180	110	95	530	410	80	70
Härte [Mohs]	10	9	7	7	6-6,5	6	2,5 - 3	2 - 3
v_{long} [m/s]	17500	10000	5970	6000	4860	5400	3240	6420

Tabelle 2.2: Wichtige Materialeigenschaften eines Cantilevers [Col93]

oder Material des Cantilevers entfernt wird. Die in dieser Arbeit verwendeten Cantilever der Firma Olympus schnitten bei Untersuchungen von G. Becker [Bec97] hinsichtlich Genauigkeit der angegebenen Federkonstanten und ihrer Reproduzierbarkeit sehr gut ab. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Kraftsensors stellt das Material der Spitze dar. Für Messungen im Kontakt-Modus ist ein möglichst hartes Material gefordert, um eine Zerstörung der Spitze zu vermeiden. Die chemische Beschaffenheit der Spitze spielt vor allem bei der Reibungskraftmikroskopie eine wichtige Rolle. Ist z.B. der Elastizitätsmodul der Spitze wesentlich höher als der der zu untersuchenden Probe, wird die Reibung maßgeblich durch Energiedissipation in der Spitze bestimmt. Die Spitze sollte daher für Messungen im Kontakt-Modus einen hohen Elastizitätsmodul besitzen. Die im Kontakt-Modus üblicherweise verwendeten Cantilever aus SI_3N_4 erfüllen diese Forderung sehr gut (siehe Tabelle 2.2). Die Schallgeschwindigkeit $v_{long} = (E/\rho)^{1/2}$ ist die Materialeigenschaft, die die Resonanzfrequenz des Cantilevers beeinflusst. Sie sollte aus weiter oben bereits genannten Gründen ebenfalls hoch sein.

2.10 Kontaktmodelle

Eine große Unsicherheit aller Rastersondentechniken hinsichtlich der Messgenauigkeit und der Interpretation der Messergebnisse besteht in der Sonde selbst. Die möglichst exakte Kenntnis der geometrischen Abmessungen ist wichtig für die Beurteilung der Qualität der Abbildung und für eine quantitative Analyse

der Messergebnisse. Ein experimentelles Ausmessen der Spitzengeometrie ist nur eingeschränkt möglich, indem z.B. die Messergebnisse mit hinreichend bekannten Strukturen wie Stufen oder Adsorbaten verglichen werden. Um diese experimentellen Messungen theoretisch modellieren und damit auf andere Experimente übertragen zu können, wurden daher Modelle entwickelt, die den Kontakt zwischen Spitze und Probe in Abhängigkeit von der Auflagekraft beschreiben. Die am häufigsten verwendeten Modelle werden im Folgenden kurz vorgestellt ([Bur91], [Gue95]).

Hertzscher Kontakt

Das Zusammenpressen von zwei elastischen Kugeln wurde erstmals 1882 von Heinrich Hertz berechnet [Hert82]. Der Radius a der Kontaktfläche hängt von der Kraft F und von den Kugelradien ab:

$$a^3 = \left(\frac{FR}{E^*} \right) \quad (2.36)$$

Die Eindringtiefe d ist

$$d = F^{2/3} \left[\frac{1}{E^{*2}} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right]^{1/3} \quad (2.37)$$

mit

$$\frac{1}{E^*} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu_{Spitze}^2}{E_{Spitze}} + \frac{1 - \mu_{Probe}^2}{E_{Probe}} \right) \quad \text{und} \quad R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.38)$$

Dabei ist E^* der effektive elastische Modul des Systems, μ ist die jeweilige Poisson-Zahl und E bezeichnet die jeweiligen E-Module des Spitzen- bzw. Probenmaterials. Für eine flache Probe wird einfach der Übergang $R_2 \rightarrow \infty$ durchgeführt und es ergibt sich $R = R_1$.

Für eine Eindringtiefe $d \ll R_1$ kann näherungsweise der Satz des Pythagoras für die Bestimmung von a benutzt werden.

$$a \approx \sqrt{R_1 d} \quad (2.39)$$

Für kleine Verschiebungen variiert die relative Deformation der Materialien mit d/a . Die Auflagekraft, die erforderlich ist, um eine bestimmte Deformation zu erreichen, entspricht einem Druck, der proportional zum effektiven Elastizitätsmodul E^* multipliziert mit der Deformationslänge d/a ist:

$$\text{Druck} \propto E^* \frac{d}{a} \quad (2.40)$$

Der Druck kann auch als Kraft pro Fläche ausgedrückt werden. Hieraus lässt sich die Gesamtauflagekraft bestimmen, die erforderlich ist, um das System um d zu deformieren, indem Formel 2.40 mit der Kontaktfläche πa^2 bzw. $\pi r d$ multipliziert wird.

Für $d \ll R_1$ ergibt sich somit folgender Zusammenhang zwischen Auflagekraft und elastischer Deformation

$$F \propto E^* d a = \sqrt{E^{*2} d^3 R_1} \quad (2.41)$$

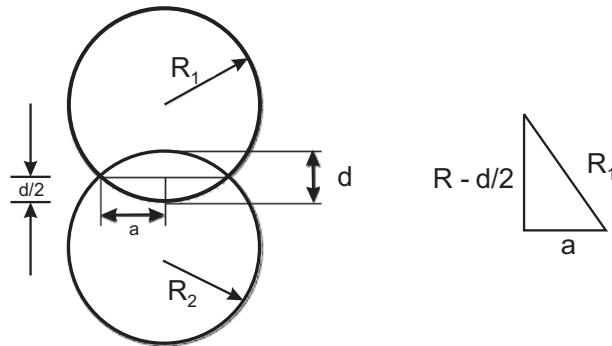


Abbildung 2.7: Zwei zusammengepresste Kugeln nach dem Hertzmodell, mit dem Kontaktradius a , der Eindringtiefe d und den beiden Kugelradien R_1 und R_2 .

Die Hertzsche Kontakttheorie kann nur für Verformungsspannungen, die im elastischen Bereich der beiden Körper liegen, angewendet werden. Die Körper werden als homogen und hart angenommen. Wechselwirkungskräfte zwischen den Oberflächen wie z.B. Adhäsion werden nicht berücksichtigt, daher wird die Kontaktfläche ohne externe Auflagekraft Null. Es muss keine Kraft aufgewendet werden, um die beiden Körper voneinander zu trennen. Die Kraft-Weg-Kurve in der Rasterkraftmikroskopie zeigt jedoch deutlich eine Adhäsionskraft, die auch ohne externe Auflagekraft zu einer endlichen Kontaktfläche führt. Diese Adhäsionskraft wird in den beiden folgenden Modellen berücksichtigt.

Johnson, Kendall & Roberts (JKR) - Kontakttheorie

Die JKR-Kontakttheorie führt die Adhäsionskraft zwischen den beiden Körpern als kurzreichweitige Kraft ein, die nur innerhalb der Kontaktregion wirksam ist. Die Kontaktfläche vergrößert sich gegenüber der mit dem Hertz - Modell bestimmten Fläche. Es tritt auch ohne Auflagekraft eine Kontaktfläche a auf, die durch eine lokale halsartige Deformation der Körper gebildet wird. In der Realität verformen sich Festkörper, wenn sie einer Kraft ausgesetzt werden, d. h. sie haben immer einen endlichen Modul. Im JKR-Modell wird die Dupresche Adhäsionsenergie als Näherung für die Adhäsionsenergie bei elastischen Körpern eingesetzt. Dann gilt für den Kontaktradius

$$a^3 = \frac{R}{E^*} [F + 3\pi R w + \sqrt{6\pi R w F + (3\pi R w)^2}] \quad (2.42)$$

der sich im Fall $F = 0$, also ohne extern ausgeübte Kraft, reduziert zu

$$a = \left[\frac{6\pi w R^2}{E^*} \right]^{1/3} \quad \text{bzw.} \quad a^3 = \frac{6\pi w R^2}{E^*} \quad (2.43)$$

Die Adhäsionsarbeit ω wird über die Oberflächenenergien γ_1 und γ_2 der Kugel bzw. Ebene sowie der Oberflächenenergie der sich berührenden Objekte γ_{12} definiert:

$$\omega = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.44)$$

Die Kraft F_{ad} (Adhäsionskraft), die aufgewendet werden muss, um die Körper voneinander zu trennen, beträgt

$$F_{ad} = -1,5\pi wR \quad (2.45)$$

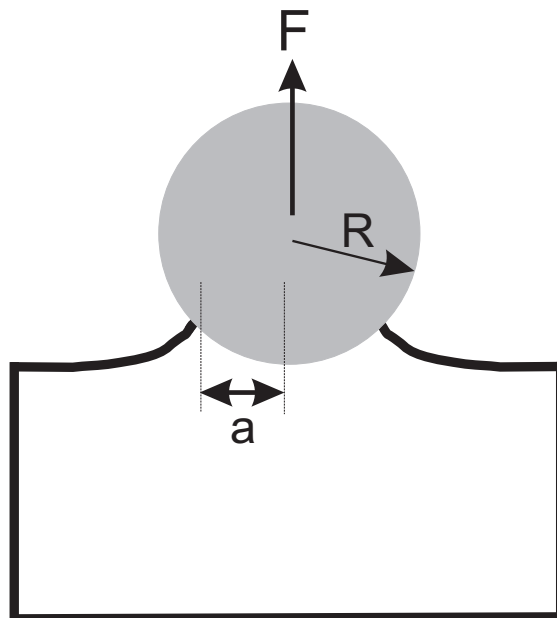


Abbildung 2.8: **Kontaktgeometrie im JKR-Modell. Es bildet sich ein Hals am Rand des Kontaktbereichs.**

Eine Schwäche dieses Modells ist das Auftreten unendlich großer mechanischer Spannungen am Rand der halsartig ausgebildeten Kontaktfläche, wenn Auflagekräfte angelegt werden, die zu einer Kompression führen. Um diese unrealistische Antwort des Systems auf komprimierende Auflagekräfte zu vermeiden, wurde das DMT-Modell entwickelt.

Derjaguin, Muller & Topolev (DMT) Modell

In der DMT-Theorie wird vorgeschlagen, dass die Oberflächenkräfte zwischen den Körpern langreichweitig außerhalb der Kontaktfläche wirken. Es wird innerhalb der Kontaktfläche nur die Hertzsche Deformation angenommen, es bildet sich also keine halsartige Verformung am Rand der Kontaktfläche. Dies kann zu einem zu kleinen Wert für die Kontaktfläche führen. Das Ergebnis dieser Theorie für die Kontaktfläche ohne zusätzliche Auflagekraft lautet

$$a^3 == \frac{R}{E^*}(F + 2\pi wR) \quad (2.46)$$

Die Adhäsionskraft ergibt sich innerhalb dieses Modells zu

$$F_{ad} = -2\pi wR \quad (2.47)$$

Das DMT Modell ist eher geeignet für kleine Krümmungsradii, hohe Elastizitätsmodule (z.B. Diamantspitze auf einer Diamantfläche) und geringer Adhäsion. Da an Luft die langreichweitigen Kapillarkräfte wichtig sind, wird das DMT Modell hier bevorzugt eingesetzt. Für große Radii und großer Adhäsion sowie für kleine Elastizitätsmodule ist das JKR-Modell vorzuziehen. Im UHV dominieren die kurzreichweitigen Kräfte, deshalb findet hier das JKR Modell am häufigsten Anwendung.

Vergleicht man die Resultate der Theorien, so erkennt man, dass es sich im Falle der DTM-Theorie um eine um die Adhäsion verschobene Herz-Kurve handelt. Da weder im DTM-Model noch im Herz-Modell Verformungen der Probe durch adhäsive Kräfte stattfinden können, treten keine negativen Eintringtiefen der Spitze in die Probe auf und die Spitze trennt sich bei punktförmigem Kontakt von der Oberfläche. Beim JKR-Modell dagegen findet das Abreißen der Spitze bei endlicher Kontaktfläche statt (vgl. Abb. 2.9). Das Dugdale-Modell liegt zwischen beiden Kurven und berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen

Spitze und Probe (Separation), welche von einer konstanten Adhäsionsintensität in einem ringförmigen Bereich um die Kontaktzone ausgeht [Mau92].

Es fällt auf, dass bei allen drei Modellen die Eindringtiefe d und die Adhäsionskraft F_{ad} benötigt werden, um aus SFM-Messungen Oberflächenparameter wie E-Modul oder Oberflächenenergien bestimmen zu können. Daneben ist zu diesen wichtigen Größen aber auch die Kenntnis der Spitzen- und lokalen Probengeometrie erforderlich, da die Ergebnisse der Formeln erheblich von der Kontaktgeometrie Spitze-Probe beeinflusst werden.

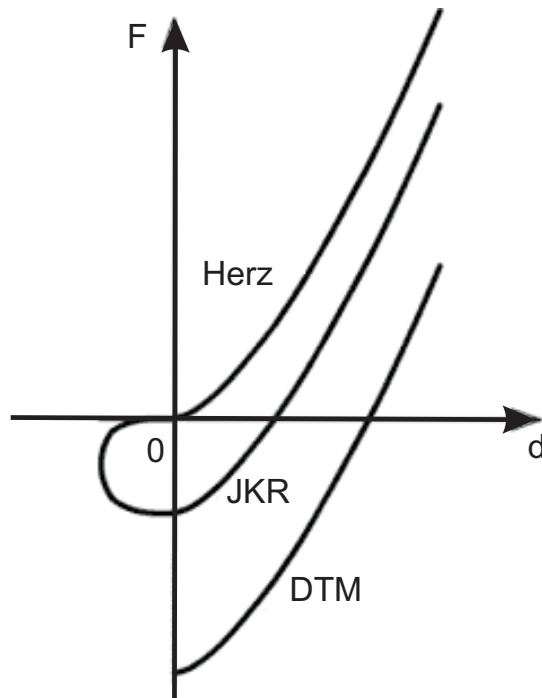


Abbildung 2.9: Vergleich der Kontaktmodelle: Im Herz- und DTM-Modell sind keine negativen Eindringtiefen möglich, da hier die Probe für negative Kräfte nicht deformiert wird.

Diese genaue Kenntnis der Spitzengeometrie von SFM-Spitzen ist meistens nicht gegeben, da die Spitze während der Messung durch Scherkräfte, Reibung oder durch das Aufsammeln von Partikeln Veränderungen unterworfen ist. Deshalb ist es ratsam, Spitzen mit größerem Spitzenradius zu verwenden.

Kapitel 3

Hochauflösende Mikrokontaktdruck-Technik

3.1 Allgemein

Es wurden viele Methoden entwickelt, um Self-Assembled-Monolayers (SAMs) mit bestimmten Substratoberflächen zu verbinden (siehe Kapitel 3.2). Die meisten Veröffentlichungen und den größten Interessensbereich gibt es jedoch zur μ CP-Technik. Die μ CP-Technik ist eine flexible, nicht photolithographische Methode, um routinemäßig im Sub-Mikrometerbereich funktionalisierte bzw. strukturierte Oberflächen herzustellen. Der Ablauf der μ CP-Technik ist in Abbildung 3.1 schematisch veranschaulicht.

Der Start ist ein sogenannter mit Reliefstrukturen versehener Master. Dieser Master wird generell durch Photolithographie erzeugt, kann aber selbstverständlich durch andere, die entsprechende Auflösung erreichbare Technik generiert werden. Flüssiges Polydimethylsiloxan (PDMS) wird über den Master gegossen, wobei er gummiartig auspolymerisiert. Nach entsprechender Aushärtungszeit auf dem Master wird das PDMS vorsichtig entfernt. Der große Vorteil bei dieser Methode ist, dass der Master ohne merklichen Qualitätsverlust mehr-

fach wiederverwendbar ist. Der PDMS-Stempel wird dann mit self-assembling (SA) Molekülen funktionalisiert (siehe Kapitel 3.5), mit einer Substratoberfläche in Kontakt gebracht und anschließend wieder entfernt. Nur an den Kontaktflächen des Stempels werden Moleküle übertragen und die Substratoberfläche funktionalisiert. Die nicht-funktionalisierten Bereiche können durch einen weiteren Schritt einerseits mit anderen Molekülen durch einfaches Eintauchen des Masters in Lösung oder über einen Gasphasenprozess ausgefüllt oder andererseits durch einen Ätzprozess in die Substratoberfläche übertragen werden (siehe Kapitel 5).

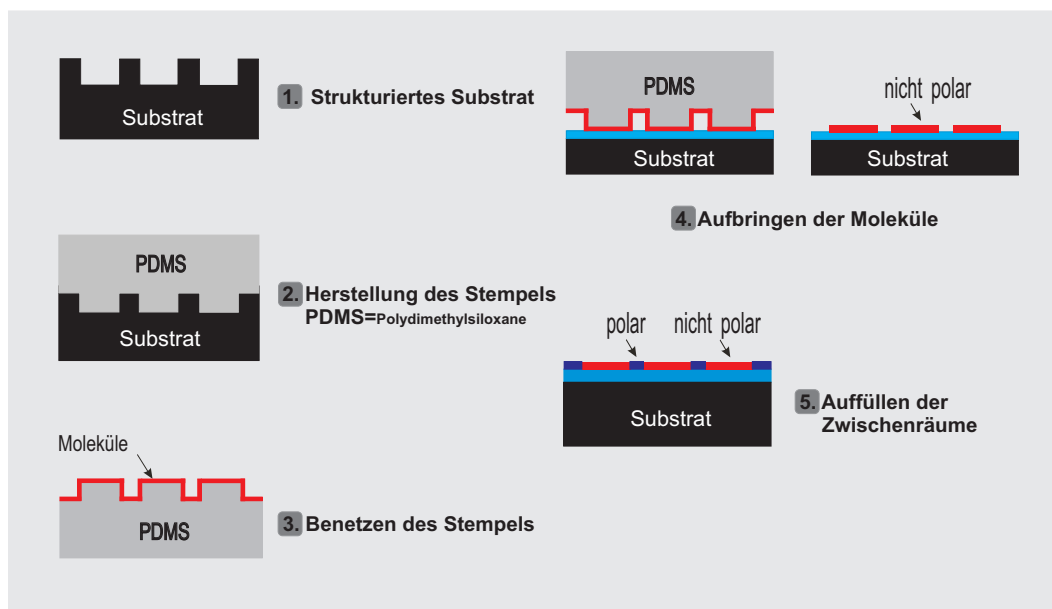


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung μ CP-Technik: 1.) Das Ausgangsprodukt ist ein strukturierter Master. 2.) Auf diesen wird PDMS auspolymerisiert und danach vorsichtig abgezogen. 3.) Der Stempel wird mit Molekülen geimpft und 4.) in Kontakt mit einer Substratoberfläche gebracht. 5.) Abschließend können die Zwischenräume noch aufgefüllt werden.

3.2 Übersicht

Industrie und Forschung streben eine stetige Verkleinerung von elektronischen und optischen Bauteilen sowie chemischer und biologischer Sensoren an. Ziel vieler Forschergruppen weltweit ist es, eine alternative Technik zur optischen Lithographie zu entwickeln, da sie zur Zeit nicht nur an ihre Auflösungsgrenze stößt, sondern vielmehr zusätzlich die Herstellungskosten für Nanostrukturen in nicht mehr finanzierbare Höhen treibt.

Es wird die sogenannte Next-Generation-Lithography gesucht, wobei die spezielle Technik der SAM-Beschichtung über μ CP-Technik¹ ein sehr aktueller Bereich der Dünnschichttechnologie mit einem großen Potential für die Zukunft darstellt. Die Suche nach neuen SAM-Systemen mit immer neuen Anwendungsmöglichkeiten beschäftigt die Forscher aus vielen Bereichen der Oberflächentechnik.

Es wird an der Integration von dünnen Block-Copolymeren kombiniert mit verbesserter Lithographie-Technik gearbeitet, um eine epitaktische Selbstorganisation auszulösen (siehe [Kim03], [Hea05], [Reg03]). Die Herstellung von Halbleiter-Nanodrähten aus kontrollierter Selbstorganisation scheint auch eine vielversprechende Methode zu sein (siehe [Zac05]). Okazaki et al. zeigt in seiner Veröffentlichung alternative Lithographie-Techniken auf, welche keiner Auflösungsbegrenzung im Vergleich zur optischen Lithographie unterliegen [Ito00]. Gorman et al. [Kra03] und Berrie et al. [Hea05] forschen an einer Lithographie-Methode, indem sie mit dem Rasterkraftmikroskop eine mit einer Monolage SAMs (Thiole) versehene Substratoberfläche gezielt manipulieren (eliminieren, wegschieben oder zusätzlich an- oder wegbringen) und mit dieser Methode Strukturen im 10 nm Bereich erzeugen können. Der Begründer der Mikrokotaktdruck-Technik Whitesides² et al. stellt mit der von ihm ent-

¹wird auch Nanoimprint Lithography genannt

²[Xia98(2)], [Cha91], [Fer97], [Kum94], [Jac95], [Xia98], [Xia95], [Wil96],[Jac95], [Lee03]

wickelten elektrischen Mikrokontaktdruck-Technik (E- μ CP)³ ebene Lichtwellenleiter her [Wol04], mit denen er unter anderem Prototypen für mehrschichtige optische Biosensoren aufbauen möchte. Eine interessante Litographie-Methode stellt seine im Jahr 1991 vorgestellte mikroskopische Projektions-Photolithographie dar, bei der ein normales Lichtmikroskop zur Belichtung eingesetzt wird [Lov01]. Der Vorteil dieser Methode ist es, sehr schnell Mikrostrukturen im Bereich zwischen $0,6\ \mu\text{m}$ - $2\ \mu\text{m}$ erzeugen zu können, sie hat allerdings den erheblichen Nachteil, dass sie auf eine Fläche von $4 \cdot 10^{-4}\ \mu\text{m}^2$ beschränkt ist. Eine ebenfalls sehr schnelle und direkte Drucktechnik ohne Sams (Laser-assisted direct Imprint (LADI)) wird von Jian Gu et al. in [Chou02] vorgestellt. Hierbei wird eine Quarzmaske⁴ direkt auf eine Siliziumoberfläche gelegt und mit einem einmodigen XeCl Excimer Laser (380 nm Wellenlänge und einer Pulsdauer von 20 ns) durchstrahlt. Durch den energiereichen und kurzen Laserimpuls schmilzt das Silizium ganz kurz, um anschließend entsprechend der Quarzoberfläche als Negativ zu erstarren. Es kann dann problemlos abgelöst werden. Die oberste Siliziumschicht wird dabei in nur 250 ns um bis zu 300 nm aufgeschmolzen. Die maximale Auflösung gibt Gu mit 100 nm an, wobei er besser als 10 nm vermutet. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass sie weder Sams, Photolack noch einen Ätzprozess erfordert, und von daher eine sehr schnelle und vor allem auch billige Methode darstellt, um Nanostrukturen zu erzeugen. Diese Druckgussmethode scheint sehr vielversprechend zu sein, um Moore's Law⁵ für weitere zwei Jahrzehnte zu erfüllen [Pea02].

Das noch nicht so weitgehend untersuchte SAM-System mit Silanmolekülen wird in der relativ neuen Veröffentlichung [Kim05] vorgestellt. Kim et al. stellt dort Messungen über die Bestimmung der Dicke und Kompressibilität von n-Octadecyltriethoxysilane (OTS) Monoschichten auf oxidierten und unoxidier-

³[Jac01]

⁴welche die Laserenergie nicht absorbiert, denn der Bandabstand der Maske muss größer als die Photonenenergie sein.

⁵Moore'sche Gesetz, nach der sich die laterale Strukturbreite alle 18 Monate halbiert, bzw. die Anzahl der Transistoren verdoppeln soll.

ten Glimmeroberflächen vor, die auf Basis der JKR-Theorie (vgl. 2.10) und der SFA-Technik (surface forces apparatuses) erstellt wurden. Mit den gleichen OTS-Molekülen wird in [Roz03] versucht, Monoschichten über Gasphasen-Silanisierung auf Siliziumoberflächen durch Variation des Lösungsmittels zu erzeugen. Es wird ebenfalls untersucht, ob sich die OTS-Moleküle zur Reduzierung der Haftreibung einsetzen lassen [Wang05]. Williams et al. zeigt in [Jun05], dass eine Gasphasen-Silanisation mit Trichlorosilanen die bessere Methode ist, um Nanostrukturen ≤ 100 nm zu erzeugen.

3.3 SAMs

Die Fähigkeit, selbstorganisierte Monolagen zu entwickeln, stellt bestimmte Anforderungen an die organische Substanz und die zu beschichtende Oberfläche. Entscheidend ist die Wahl geeigneter Moleküle, die drei verschiedene funktionelle Untereinheiten aufweisen müssen: die Ankergruppe, die an die Substratoberfläche bindet, der Mittelteil, der die Orientierung und Ordnung sichert, und die Endgruppe, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften der entstehenden Filme bestimmt. Der Anker bildet eine starke chemische Bindung (kovalent) an die Oberfläche. Die Mittelgruppe sollte sich über Van-der-Waals Bindungen an andere Mittelgruppen anlagern und eine entsprechende Kettenform besitzen, um sich orientieren zu können. Die Endgruppe ist entscheidend für den Abscheideprozess und kann aktiv wie auch passiv sein. Einige Beispiele für geeignete Film/Substrat-Kombinationen sind Alkanthiole auf Metallen (Gold, Silber und Kupfer), Fettsäuren auf Oxidoberflächen, organische Silane auf hydroxilierten Oberflächen wie Silizium, Mica, Glass und Aluminium und Carboxylsäuren auf Aluminiumoxid und Silber. Es ist sogar möglich, auf diese Weise kristallin geordnete Oberflächen herzustellen. Dies setzt aber gewisse Anforderungen an das Molekül, die Reinheit der Chemikalie und den Abscheideprozess voraus ([Poi96], [Ulm95], [Bier95], [Kin95]).

3.4 Warum Silane als SAMs?

In dieser Arbeit haben wir uns ausschließlich für das System Silane⁶/Silizium entschieden, weil

- zum einem dieses System noch relativ unerforscht ist.
- es eine Vielzahl an mono-, bi-, trifunktionalisierten Silanen mit Alkylketten und unterschiedlichen Endgruppen gibt.
- keine Kippwinkel⁷ auftreten und keine zusätzliche Metallschicht auf dem Substrat benötigt wird.
- Silane einen definierten Anbindungsmechanismus an die hydratisierte Siliziumoberfläche aufweisen.
- Silane auch an polymerischen Oberflächen anbinden oder verbinden können [Gut95], [Fer97].
- Silane thermisch stabiler sind als Thiole und optisch transparent, falls sie auf Glasoberflächen impliziert werden.

3.5 APTS auf SiO_x

Das für diese Arbeit benutzte Molekül ist 3-Aminopropyltrimethoxysilan (ATPS) mit der Summenformel: $C_9H_{23}O_3NSi$. Wir haben ATPS-Moleküle aus folgenden zwei Gründen verwendet: Erstens reagieren sie sehr gut mit einer Siliziumoxidschicht, die auf allen Siliziumwafern unter normalen Umgebungsbedingungen vorhanden ist, und ebenso wie auf jeder plasmaoxidierten PDMS-Stempeloberfläche [Fer97] und zweitens können die Aminogruppen sehr einfach in jede gewünschte Funktionalität konvertiert werden kann. Die ATPS-Moleküle haben aber auch Nachteile. Zum einen reagieren sie unvorteilhaft

⁶und ihre Derivate

⁷wie bei den Thiolen

schnell mit normaler atmosphärischer Luftfeuchtigkeit und zum anderen haben sie die Neigung zu polymerisieren. Beide angeführten Nachteile wirken sich äußerst negativ auf die Qualität der übertragenen Moleküle aus. Um diese Nachteile zu verhindern, haben wir uns für eine Gasphasensilanisierung⁸ entschieden. Dazu wurde eine Mischung aus APTS und Paraffinöl verwendet, um zu verhindern, dass APTS-Moleküle nicht zu schnell durch eine Druckreduzierung verdampfen können. Die Schichtdicke der APTS-Moleküle zeigte, wie erwartet, eine große Abhängigkeit der Silanisierungszeit. Diese Zeit wiederum ist auch sehr sensitiv gegenüber dem verwendeten Plasmadruck und der Energie, bei der Oxidierung der PDMS-Stempel und dessen Verweilzeit im Plasma selbst. Um optimale Parameter zu finden, wurden Siliziumwafer mit verschiedenen Silanisierungszeiten vorbereitet und mit der Kontaktwinkel-Technik analysiert (siehe Kapitel 3.7).

Das Substrat war die hydroxylierte Siliziumoxidoberfläche eines Si(110)-Wafers. Die Adsorptionsreaktion von Alkyl- und Methoxysilanen auf hydroxylierten Oberflächen in wasserhaltiger Lösung findet in drei Schritten statt [Sag80] und wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

3.5.1 Silanisationsmechanismus

Der erste Schritt ist die Hydrolyse der Si-Cl- Bindungen der einzelnen Silane (im dargestellten Fall: 3-Aminopropyltrimethoxysilan APTS) zu Si-OH an den funktionellen Köpfen (Abb. 3.2a). Der zweite Schritt ist die Kondensationsreaktion der einzelnen Si-OH-Gruppen zu Si-O-Si- Bindungen zwischen den Silanolen. Die einzelnen Ketten sind über Wasserstoffbrückenbindungen an die Silanole, als auch untereinander verbunden (Abb. 3.2b). Der letzte Schritt ist die Adsorption der freien Si-OH-Gruppen an den Silanolen auf der hydroxilierten Oberfläche unter Abspaltung von Wasser (Abb. 3.2c). Die letzten beiden Schritte - die Reaktion der Silanol-OH-Gruppen mit anderen Silanol- OH-Gruppen oder mit Oberflächen-OH-Gruppen - geschehen gleichzeitig und führen zu einem stabilen

⁸siehe Kapitel 3.7

Zustand. Für Alkylchlorsilane läuft die chemische Anbindung analog ab. Der einzige Unterschied besteht darin, dass sich nicht Methanol (OHCH_3), sondern Salzsäure (HCl) abspaltet.

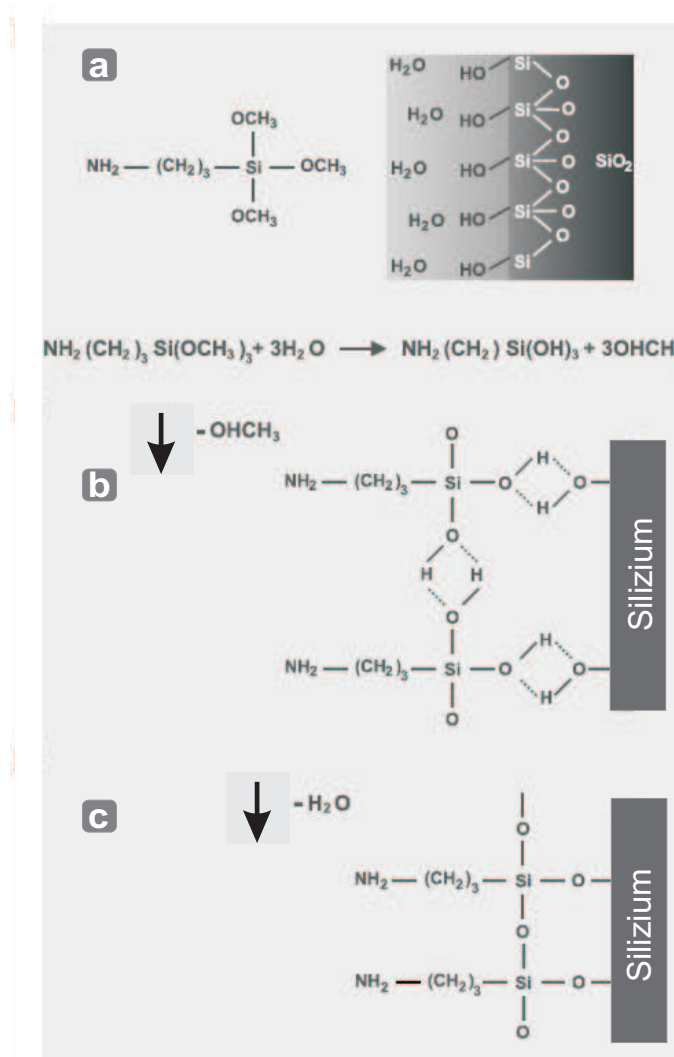


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Anbindungsmechanismus des Systems Silane/Silizium. a.) Annäherung der Aminosilangruppe an die hydratisierte Siliziumoberfläche gefolgt von b.) Hydrolyse und zum Schluss c.) die Abspaltung von Wasser, führt zur chemischen Anbindung einer Monoschicht [Sag80].

In dieser Arbeit wurden die Gasphasen-Silanisierungszeit und Druck, Aufla-

gezeit des Stempels und die Plasmaparameter (Energie, Druck und Zeit) neu bestimmt. Mit dem Ziel, nicht nur eine hohe Randauflösung der Strukturen, sondern auch gezielt Monoschichten erzeugen zu können. Der Einfluss dieser Parameter wirkt sich erheblich auf die Schichtdicke und die Homogenität der erzeugten Strukturen aus. Mit den neuen Parametern lassen sich gezielt Monoschichten erzeugen, auf welche in einem weiteren Schritt eine ätzbeständige Schutzschicht aufpolymerisiert wurde (siehe Kapitel 4), um durch einen abschließenden Ätzprozess die Strukturen in die Siliziumoberfläche zu übertragen. Diese Schutzschicht ist notwendig, da alle Experimente aufzeigten, dass die verwendeten APTS-Moleküle einer nasschemischen Ätzung nicht standhalten, da sie sich schon nach fünf Sekunden Ätzzeit vollständig ablösen.

3.5.2 Übliche Benetzungsmethoden

Hier erfolgt die Silanisierung durch einfaches Eintauchen in Lösung über Spincoating oder durch eine Gasphasensilanisierung. Auch im letzten Fall zeigen sich keine homogenen Silanschichten, weder auf dem Stempel noch auf dem Substrat. Begründet wird dieses Resultat durch die im vorherigen Kapitel schon nachteilig beschriebene Neigung der Silane zu polymerisieren. Auch die Durchführung der Experimente unter Anwendung von Stickstoffspülung brachte keine Verbesserung. Hier reicht vermutlich die restliche Luftfeuchtigkeit aus, um die Polymerisation zu starten. Spätestens die Luftfeuchtigkeit auf dem Stempel und dem Substrat wird die Moleküle während des Benetzungsprozesses zum Polymerisieren bringen. Werden diese unterschiedlich polymerisierten Moleküle auf das Substrat übertragen, resultiert dies in Sub-Strukturen mit deutlich unterschiedlicher Strukturhöhe und schlechter lateraler Abgrenzung.

In Abbildung 3.3a.) wird das Ergebnis einer über normale Gasphasensilanisierung mit APTS-Molekülen erhaltene Struktur aufgezeigt. Wie deutlich zu erkennen ist, ist die Strukturhöhe aufgrund der unterschiedlichen Polymerisationsgrade nicht einheitlich und es bilden sich teilweise Inseln (Sub-

Strukturen) aus. Zudem ist bei diesem Ergebnis erkennbar, dass sich die Strukturen aufspalten und sich die Moleküle vorwiegend am Randbereich der Kontaktgebiete befinden, was schematisch in Abbildung 3.3c.) dargestellt ist. In [Pom99] wird das gleiche Ergebnis mit anderen Silanmolekülen beschrieben, wobei die Autoren dieses Phänomen mit einer kapillaren Kondensation in den Ecken der Kontaktgebiete durch eine zu hohe Konzentration der verwendeten Moleküle⁹ auf der Stempeloberfläche begründen. In Abbildung 3.3b.) wird das Ergebnis einer normalen Silanisierung durch Eintauchen in Lösung mit OTS-Molekülen (Octadecyltrichlorosilane) aufgezeigt ([Kro97]). Bei dieser Ausführung sind sowohl die Polymerisationsgrade deutlich schlechter, als auch eine definierte Abgrenzung der Struktur nicht darstellbar ist. Bei dieser Methode der Silanisierung sind wahrscheinlich so viele Moleküle auf dem Stempel, dass sie nicht vorwiegend am Rand zusammenlaufen bzw. kondensieren können, sondern durch die schiere Anzahl einigermaßen gleichmäßig auf der Struktur bzw. auf dem Stempel verlaufen, aber entsprechend deutlich unterschiedlich auspolymerisieren.

Neben den hier schon beschriebenen Nachteilen gibt es bei den ersten zwei genannten Methoden noch den zusätzlichen Nachteil, dass der Stempel durch das dort verwendete Lösungsmittel aufquillt und zusätzlich Diffusionsprozesse durch den PDMS-Stempel stattfinden, was sich ebenfalls in Sub-Strukturen in Form von Inseln mit noch stärkeren unterschiedlichen Polymerisationsgraden ausdrückt (vgl. Abbildung 3.3 b.)). Für eine ausführlichere Beschreibung der Aufquellung durch das verwendete Lösungsmittel siehe [Lee03].

⁹in Bezug auf die benötigte Menge für eine Monolage

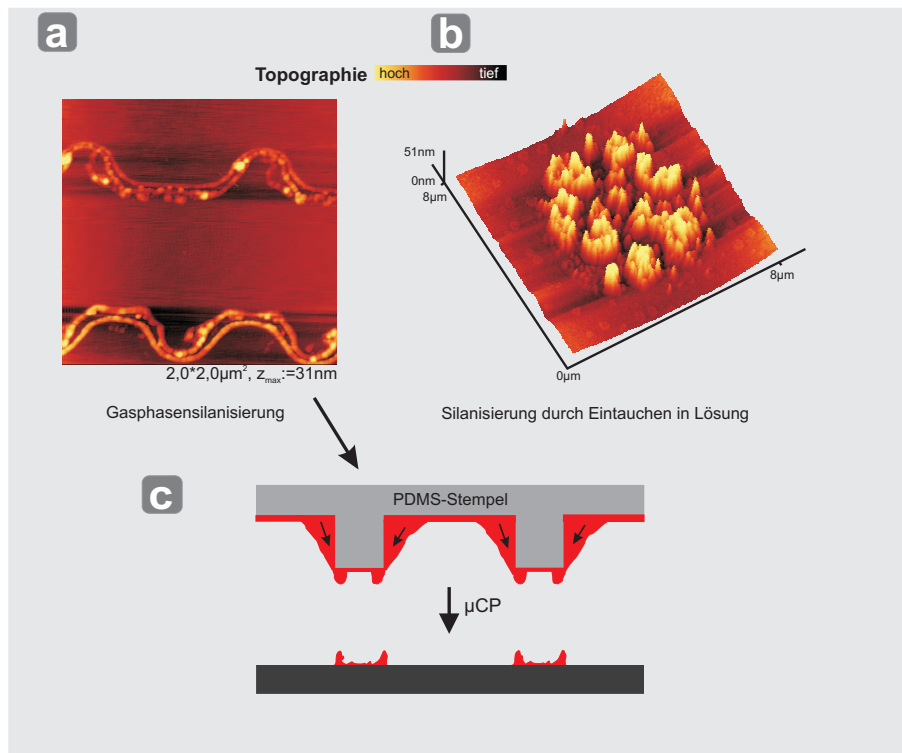


Abbildung 3.3: a.) Ergebnis einer über normale Gasphasensilanisierung mit APTS-Molekülen erhaltene Struktur. b.) Ergebnis einer normalen Silanisierung durch Eintauchen in Lösung mit OTS-Molekülen (aus [Kro97]). c.) Schematische Darstellung der Molekülbewegung bzw. kapillaren Kondensation zu den Rändern der Strukturen.

Die beschriebenen Probleme mit den üblichen Benetzungsmethoden machten es schwer, wenn nicht unmöglich, homogene funktionelle Monoschichten auf hydroxilierten Oberflächen zu erzeugen. Außerdem ist es ebenfalls nicht möglich, die Submikrometer-Grenze mit hoher lateraler Randauflösung der gestempelten Strukturen zu erreichen. Eine definierte laterale Randauflösung im Nanometerbereich ist jedoch für fortschrittliche technische Anwendungen notwendig. Im nachfolgenden Kapitel wird eine neue Methode, die wir als hochauflösende modifizierte μCP -Technik mit kontrollierter Benetzung bezeichnen, vorgestellt. Mit dieser Methode ist es möglich, über μCP -Technik Silanmoleküle mit höchster lateraler Randauflösung unter 100 nm herzustellen.

3.5.3 Hochauflösende (modifizierte) μ CP-Technik

Das Prinzip der hochauflösenden μ CP-Technik mit kontrollierter Benetzung läuft durch drei Schritte ab, die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt sind. Der erste Schritt ist die Oxidierung des hydrophoben Polydimethylsiloxane (PDMS)-Stempels. Dadurch wird die Stempeloberfläche hydratisiert, was in Silanol-Oberflächengruppen resultiert. Im zweiten Schritt wird die nun hydrophile Stempeloberfläche über einen definierten Gasphasenprozess mit Silanmolekülen benetzt. Definiert bedeutet in diesem Fall, die Verwendung einer Mischung aus ATPS-Molekülen mit Paraffinöl. Die Verwendung von Paraffinöl begründet sich dadurch, dass dessen Siedetemperatur bei ca. 400 °C liegt, während die Siedetemperatur der ATPS-Moleküle bei 90 °C liegt. Durch die vorgenommene Druckreduktion und der daraus resultierenden Temperaturerhöhung bei der Gasphasensilanisierung wird garantiert, dass aufgrund ihres höheren Molekulargewichtes keine polymerisierten ATPS-Moleküle, sondern nur einzelne ATPS-Moleküle in sehr kleiner Konzentration ausdiffundieren können. Mit den richtigen Parametern (siehe Kapitel 3.7) ist es somit möglich, die Konzentration der auf den Stempel diffundierten ATPS-Moleküle sehr genau einzustellen und dementsprechend Monolagen auf die Substratoberfläche aufzubringen. Diese ATPS-Moleküle haben darüber hinaus den entscheidenden Vorteil, dass sich die erste Schicht sehr stark durch eine kovalente Bindung (Chemisorption) mit der hydratisierten Stempeloberfläche (wie auch später mit der hydroxilierten Siliziumoberfläche) verbindet, während die nachfolgende Schicht relativ schwach über Wasserstoffbrückenbindungen mit den nächsten Schichten¹⁰ als auch untereinander verbunden sind und in physikalischer Wechselwirkung stehen. Wird nun im dritten Schritt ein derartig mit ATPS-Molekülen modifizierter Stempel mit einer hydroxilierten Siliziumoberfläche in Kontakt gebracht, werden sich die Kopfgruppen der zweiten (bzw. letzten) Schicht fest durch eine Chemisorption mit den Silanolen verbinden. Dieser Anbindungsmechanismus

¹⁰Im Idealfall eine Schicht

ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Nachdem der Stempel von der Siliziumoberfläche entfernt wurde, verbleibt im Idealfall eine Monolage auf dem Stempel und eine Monolage auf der Siliziumoberfläche. Diese Methode hat den entscheidenden Vorteil, dass gezielt¹¹ APTS-Moleküle auf die Stempeloberfläche aufgebracht werden können und dadurch den Stempel sehr genau mit der Menge an Molekülen benetzen zu können, die für die Funktionalisierung einer Monoschicht auf der Siliziumoberfläche benötigt werden. Dies schließt die ungewollte und nicht kontrollierbare Polymerisation der Silane aus. Des weiteren wird hier auch kein Lösungsmittel verwendet und damit ein Aufquellen des Stempel vermieden.

Mit dieser Methode haben wir damit den entscheidenden Vorteil, gezielt Monoschichten und Strukturen mit höchster lateraler Randauflösung von kleiner 100 nm auf der Siliziumoberfläche zu erzeugen. Dieses Verfahren ist inzwischen durch eine Patenterteilung DE 199 49 993.4 vom 03.05.2001 geschützt.

¹¹Einstellbar über die Plasmaparameter, Konzentration der APTS-Moleküle und der Auflagezeit des Stempels

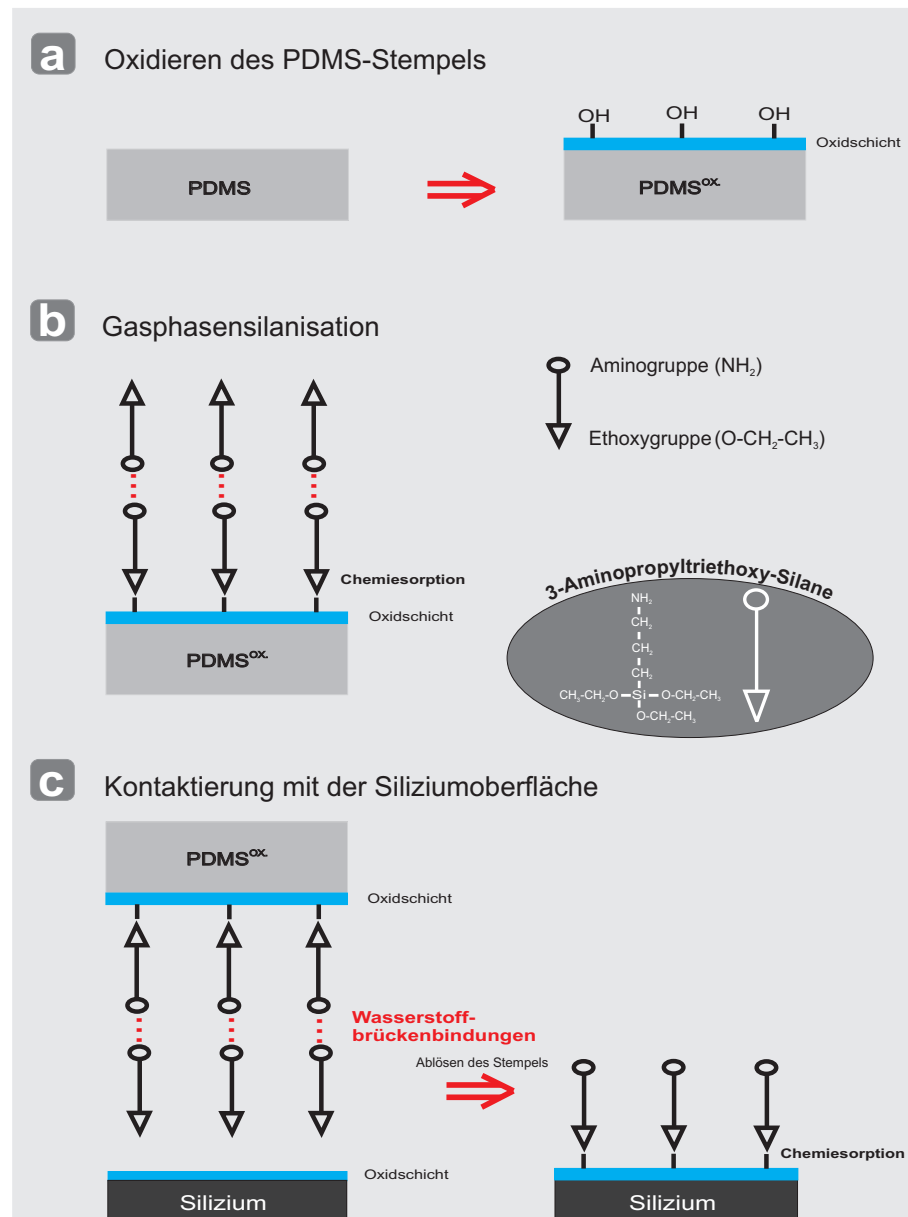


Abbildung 3.4: Funktionsweise der hochauflösenden μCP -Technik: a.) Der erste Schritt ist die Oxidation des strukturierten Stempels. b.) Im zweiten Schritt wird die oxidierte Oberfläche durch Gasphasensilanisation mit zwei Monolagen Silane belegt, die untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. c.) Diese Bindungen brechen leicht auf, wenn der Stempel nach der Kontaktierung mit der Substratoberfläche wieder entfernt wird, und falls sich die erste Monolage über eine Chemisorption fest mit der Substratoberfläche verbunden hat.

3.6 Ergebnisse

Um eine optimale Gasphasensilanisierung durchführen zu können, mussten die besten Parameter (Druck, Zeit, Konzentration) bestimmt werden. Die Dicke der ATPS-Schicht ist von der Silanisierungszeit der oxidierten Stempel abhängig. Um die besten Parameter bzgl. der Gasphasensilanisation zu finden, wurde eine große Anzahl an Experimenten mit flachen, d.h. unstrukturierten Stempeln mit unterschiedlichen Parameter silanisiert, auf die Siliziumoberfläche übertragen und mit dem Rasterkraftmikroskop analysiert. Zuvor wurden die besten Plasmaparameter durch Kontaktwinkelmessungen der mit unterschiedlichen Plasmaparameter präparierten Stempel bestimmt (Ergebnis siehe Kapitel 3.7). Um optimale Gasphasen-Parameter zu finden und zum Vergleich mit der Flüssigphasen-Silanisierung, wurden Proben zum einen über die Gasphase silanisiert und zum anderen durch Eintauchen in Lösung, wobei der Stempel hier durch das Eintauchen in eine mit Ethanol verdünnte Silanlösung funktionalisiert wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 3.5 dargestellt.

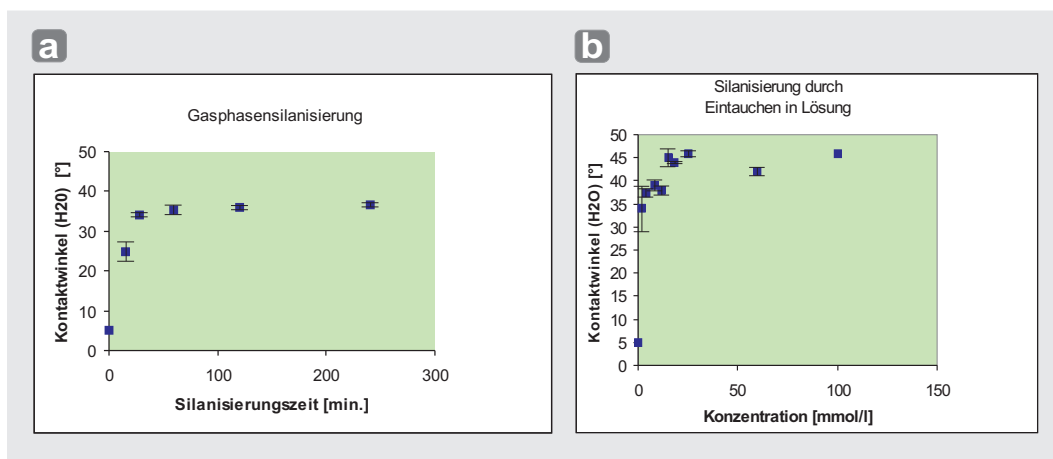


Abbildung 3.5: **Kontaktwinkelmessungen nach der Adsorption durch a.) Gasphasensilanisation und b.) Flüssigphasen-Silanisierung**

Der Plateauwert des Kontaktwinkels, welcher sich durch eine Gasphasensilanisation einstellt, ist signifikant kleiner als bei einer Adsorption durch

Flüssigphasen-Silanisierung. Wenn angenommen wird, dass die komplette Oberfläche bedeckt wird, kann der kleinere Kontaktwinkel dadurch erklärt werden, dass die Formation der Schicht sehr orientiert ist, da sich die Moleküle mit ihrer -Si-O-R Gruppe vorzugsweise zur Substratoberfläche ausrichten. Bei einer Adsorption über Flüssigphasen-Silanisierung zeigen die Moleküle keine Orientierung zur Substratoberfläche [Bier95],[Kin95]. Der Maximalwert des Kontaktwinkels wurde im Fall der Adsorption über Gasphasensilanisation nach einer Stunde erreicht, wobei im Gegensatz dazu dieser Wert bei einer Adsorption über Flüssigphasen-Silanisierung (bei 1mmol/l) schon nach 15 Minuten erreicht wurde. Bei in beiden Fällen angenommener gleicher Diffusions- und Reaktionsrate zwischen den ATPS-Molekülen und der -OH-Oberflächengruppe kann festgestellt werden, dass die Konzentration der ATPS-Moleküle bei einer Gasphasensilanisierung extrem klein ist. Mit einer solchen langsamen Kinetik war es uns möglich, die resultierende Schichtdicke durch die Variation der Silanisierungszeit sehr genau einzustellen. Die entsprechenden Parameter für eine Monoschicht sind in Kapitel 3.7 beschrieben.

Abbildung 3.6 zeigt in einer mit dem Pulsed-Force-Mode aufgenommenen Topographieaufnahme einen direkten Vergleich zweier Strukturen, die zum einem mit normaler μ CP-Technik und zum anderen mit der modifizierten μ CP-Technik erzeugt wurden. Es sind deutlich in Abbildung 3.6a.) die negativen unterschiedlichen Polymerisationsgrade und die Ausbildung von Sub-Strukturen in Form von Inseln zu erkennen. Die kreisrunde Struktur mit einem Durchmesser von $5\mu\text{m}$ konnte nicht als Ganzes auf der Substratoberfläche dargestellt werden, sondern sie ist in Form von Inseln auspolymerisiert und zeigt zudem keine definierte laterale Abgrenzung. Bei einem Inselabstand von bis zu $1\mu\text{m}$ ist hier die maximale Auflösungsgrenze nicht besser als $1\mu\text{m}$, was in [Kro97] bestätigt wird. In Abbildung 3.6 b.) wird das Ergebnis der modifizierten μ CP-Technik gezeigt. Hier zeigt sich ein einheitlicher Polymerisationsgrad mit definiert ausgebildeter Struktur und hoher Randauflösung bei einer Strukturbreite von 100 nm, was einer Verkleinerung gegenüber Abbildung 3.6 a.) um Faktor

50 entspricht.

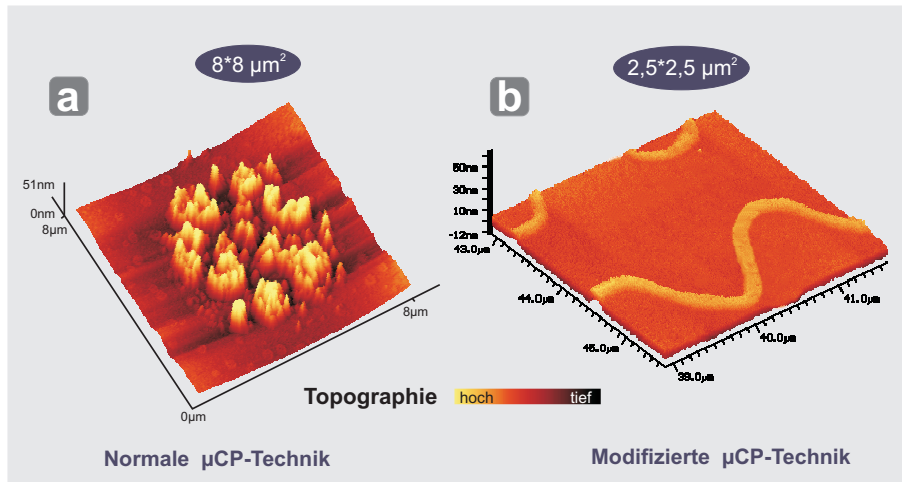


Abbildung 3.6: a.) Topographische Aufnahme einer mit normaler μ CP-Technik erzeugten Struktur mit $5\text{ }\mu\text{m}$ lateraler Breite auf einer Siliziumoberfläche. b.) Topographische Aufnahme einer mit modifizierter μ CP-Technik erzeugten Struktur mit ca. 100 nm lateraler Breite auf einer Siliziumoberfläche. Entspricht einer Strukturverkleinerung mit höchster lateraler Auflösung gegenüber a.) um Faktor 50. Alle SFM-Messungen wurden mit einer Si_3N_4 Spitze im Pulsed Force Mode unter folgenden Umgebungsbedingungen durchgeführt: $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(40 \pm 1)\%$ Luftfeuchtigkeit

Wie die weitere Abbildung 3.7 zeigt, übertragen wir mit den hier angewendeten Parametern¹² bei einer Strukturhöhe von $z_{\text{max}} = 41\text{ nm}$ mehrere Monolagen auf die Siliziumoberfläche. Diese Vielzahl an Monolagen lagern sich aber erfreulicherweise sehr definiert übereinander an, so dass sie keine negative Auswirkung auf die laterale Strukturabgrenzung darstellen.

¹²Silanisierungszeit 60 min, $160\text{ }\mu\text{l}$ ATPS mit 3 g Paraffinöl und einer Auflagezeit des Stempels von 30 min mit den Plasmawerten (80 W, 1,2 mbar, 5 min.)

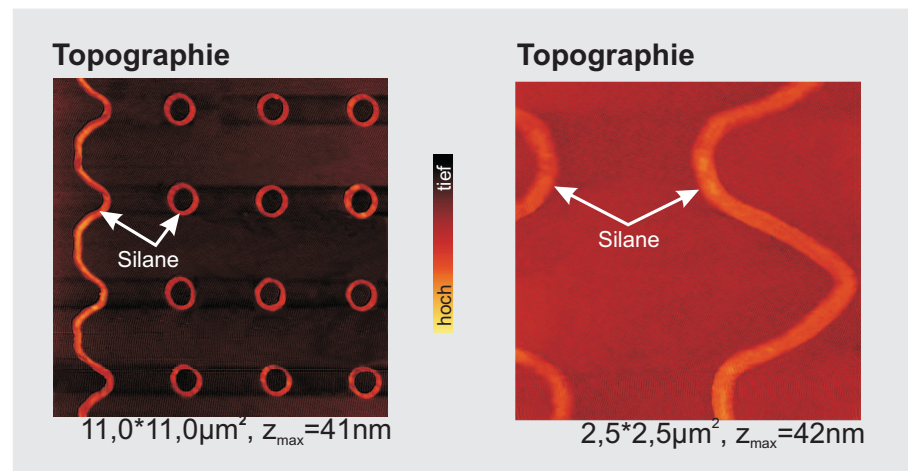


Abbildung 3.7: **Topographieaufnahmen einer mit modifizierter μCP -Technik erzeugten Struktur auf einer Siliziumoberfläche mit ca. 100 nm lateraler Breite und bisher unerreichter Kantschärfe und Homogenität . Alle SFM-Messungen wurden mit einer SI_3N_4 Spitze im Pulsed Force Mode unter folgenden Umgebungsbedingungen durchgeführt: $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(40 \pm 1)\%$ Luftfeuchtigkeit**

Um definiert Monoschichten auf die Siliziumoberfläche übertragen zu können, mussten neue Parameter gefunden werden. Nach einer nicht unerheblichen Anzahl an Experimenten mit unstrukturierten Stempeln, die silanisiert und auf die Siliziumoberfläche übertragen und anschließend mit dem SFM analysiert wurden, sind diese Parameter neu bestimmt worden. Das Ergebnis wird am Ende dieses Kapitels in 3.7 Experimentelles diskutiert und vorgestellt. In Abbildung 3.8 ist das Ergebnis einer mit den neuen Parametern hergestellten Struktur dargestellt. Wie man erkennen kann, kommen wir bei dieser Schichtdicke von ca. 1 nm an die Grenze der instrumentellen Auflösung mit dem Pulsed-Force-Mode. Die Struktur ist in dem Topographiebild nicht mehr auflösbar, während das gleichzeitig aufgenommene Adhäsionsbild deutlich die übertragenen ATPS-Strukturen aufzeigt.

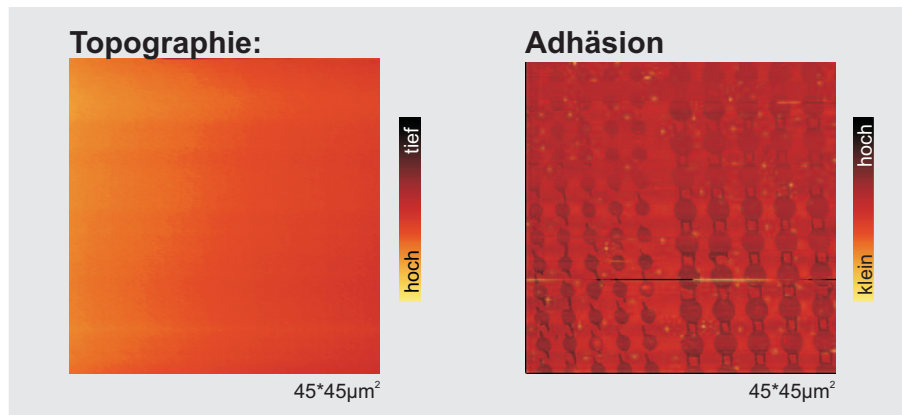


Abbildung 3.8: Topographieaufnahme einer mit neuen Parametern und modifizierter μ CP-Technik erzeugten Struktur auf einer Siliziumoberfläche. Aus Zeit- und Kostengründen wurde ein älterer Stempel verwendet, der schon Defekte hatte. Alle SFM-Messungen wurden mit einer SI_3N_4 Spitze im Pulsed Force Mode unter folgenden Umgebungsbedingungen durchgeführt: $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(40 \pm 1)\%$ Luftfeuchtigkeit

Aus Zeit- und Kostengründen wurden ältere Stempel verwendet, die aber schon gewisse Gebrauchsspuren z.B. ausgerissene Strukturen, durch den vielfältigen Einsatz und deren allgemeinen Beanspruchung beim Einsatz, zeigten. Diese ausgerissenen Strukturen hatten aber keinen Einfluss auf unser Experiment, da es uns bei der Einstellung der neuen Parameter in erster Linie nur um die Übertragung von Monoschichten auf die Siliziumoberfläche ging, und erst in zweiter Linie, um die Erreichung hoher lateraler Auflösung. Letzteres ist aber, wie die Abb. 3.8 in den dünnen ausgerissenen Strukturen zeigt, ebenfalls gegeben.

Definierte Monoschichten auf der Siliziumoberfläche sind für die weitere Bearbeitung, d.h. für die anschließende Propfpolymerisation und der damit verbundenen Schutzschicht der ATPS-Monoschicht wichtig! Wichtig in dem Sinne, dass wir erreichen wollten, dass das aufgebraute Polymer (in unserem Fall Styrol, siehe Kapitel 4) auf einer entsprechenden definierten und orientier-

ten Schicht aufgesetzt werden kann, um die laterale Strukturabgrenzung und Flankenausbildung nicht negativ zu beeinflussen. Bei Multischichten ist es sehr wahrscheinlich, dass die letzte Schicht nicht mehr so homogen orientiert ist wie gefordert und damit eine weitere orientierte Anbindung von Polymeren nicht mehr möglich sein wird.

Um die neuen Parameter zu überprüfen, wurden bessere Stempel mit Linienstrukturen präpariert und auf die Siliziumoberfläche übertragen. Es zeigt sich, wie die Abb. 3.9 darlegt, wieder eine sehr gute und lateral definierte Monoschicht, die wegen der entsprechend kleinen Schichtdicke wieder nur im Adhäsionsbild aufgelöst werden konnte.

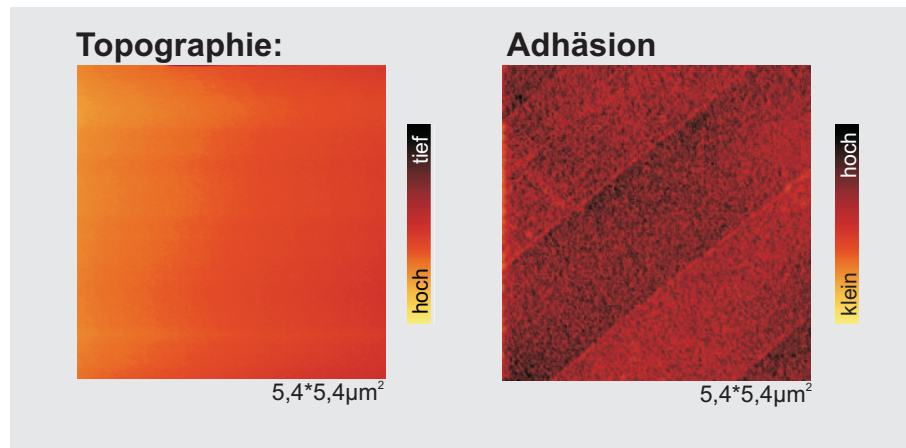


Abbildung 3.9: Topographieaufnahme und korrespondierende Adhäsionsaufnahme einer mit neuen Parametern und modifizierter μ CP-Technik erzeugten Struktur auf einer Siliziumoberfläche. Alle SFM-Messungen wurden mit einer SI_3N_4 Spitze im Pulsed Force Mode unter folgenden Umgebungsbedingungen durchgeführt: $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(43 \pm 1)\%$ Luftfeuchtigkeit

Der Kontrast, in diesem Fall der Adhäsionswert zwischen silanisiertem und nicht silanisiertem Bereich, ist nicht allzu groß. In Anlehnung an die Arbeiten von [Ba99] und im Speziellen von [Sti20], wo die Abnahme des Adhäsionswertes mit abnehmender Schichtdicke der Silane dadurch begründet wird,

dass vermutlich die Spitze des Rasterkraftmikroskops bei dünnen Schichten die Siliziumoberfläche spürt bzw. mit ihr wechselwirkt, und sich damit die kleinen Änderungen der Adhäsion kaum bemerkbar machen.

Um die Auflösungsgrenze der hochauflösenden μ CP-Technik zu überprüfen wurden neue Master gebraucht, da die uns zu Verfügung stehenden Master nur Strukturen bis 100 nm hatten. Demzufolge wurde am Paul Scherer Institut (PSI) in der Schweiz ein Master bestellt, der Strukturen in Form von Zick-Zack-Linien¹³ mit 30 nm und 80 nm lateraler Linienbreite haben sollte.

Dazu wurden auf einem 4 Zoll Wafer, 2-Felder der Größe $2 \times 2 \text{ mm}^2$ mit den vorher schon erwähnten Zick-Zack-Linien versehen. Die Feldgröße von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ war nötig, um sie besser mit dem Rasterkraftmikroskop finden zu können. Aufgrund der bei dieser Feldgröße verbundenen riesigen Datenmenge des Elektronenstrahlschreibers, wurden die $2 \times 2 \text{ mm}^2$ großen Felder in 400×400 Arrays aufgeteilt und jeweils mit einer Dimension von $23 \times 23 \mu\text{m}^2$ und einem Abstand von $77 \mu\text{m}$ erstellt, um zu gewährleisten, dass bei einem maximalen Scanradius von $100 \mu\text{m}$ ein Feld getroffen werden kann. In Abb. 3.10 ist die Dimension des Masters und der darauf befindlichen Zick-Zack-Linien in den zwei Feldern dargestellt. Die Strukturbreite von 30 nm und 80 nm wurde mit dem Elektronenstrahlschreiber nicht erreicht, sondern leider nur 50 nm und 100 nm, wie wir später noch sehen werden.

¹³Um eine bessere Stabilität der Strukturen zu bekommen.

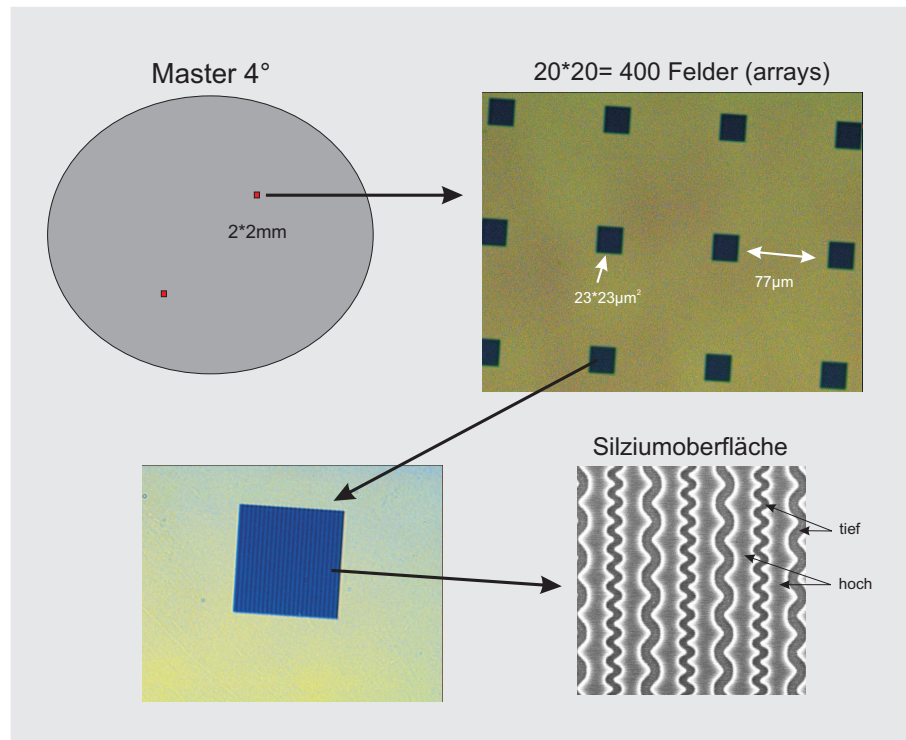


Abbildung 3.10: Dimension des Masters und der darauf befindlichen Zick-Zack-Linien, die in zwei Feldern der Größe $2 \times 2 \text{ mm}^2$ dargestellt sind. Die zwei Felder sind jeweils in 400×400 Arrays aufgeteilt, und mit einer Dimension von $23 \times 23 \mu\text{m}^2$ und einem Abstand von $77 \mu\text{m}$ versehen.

3.7 Experimentelles

3.7.1 Plasma und ATPS-Gasphasensilanisierung

Die besten Ergebnisse bei der Plasmaoxidation der PDMS-Stempel erreichten wir bei einer sehr kleinen Plasmaenergie von 30 Watt für 5 s und einem Druck von 0,4 mbar. Die frisch oxidierten Stempel wurden anschließend mit einer Mischung aus 160 μl Aminopropyltriethoxysilan (ATPS) und 3 g Paraffinöl in einem Exsikkator bei einem Druck von 0,4 mbar einer Gasphasensilanisierung unterzogen. Nach 15 Minuten Silanisierungszeit wurde der Exsikkator mit Stickstoff gespült, die Stempel entfernt und sofort für ebenfalls 15 Minuten mit dem Siliziumsubstrat in Kontakt gebracht.

3.7.2 Silizium und Siliziumoberflächen

Silizium ist mit 28 % nach Sauerstoff das häufigste Element auf der Erde. Es tritt gebunden in Form von Quarz (SiO_2) und einer Vielzahl von Silikaten auf. Seine Verbindungen finden auf allen industriellen Gebieten Verwendung. Technisch wird elementares Silizium aus SiO_2 z.B. aluminothermisch durch Umsetzung mit Aluminium oder durch thermisch aktivierte Reduktion mit Kohle gewonnen. Mit Hilfe von Tiegel- oder Zonenziehverfahren werden daraus hochreine Siliziumeinkristalle hergestellt, die u.a. in der Mikroelektronik und in der Mikrosystemtechnik Anwendung finden [Menz93],[Pet82],[Ange83],[Mehr91]. Silizium ist ein Halbmetall, das in reiner, kristalliner Form ($\alpha\text{-Si}$) metallisch glänzende, dunkelgraue, spröde, harte, reguläre Oktaederkristalle ausbildet. Es kristallisiert im kubischen Kristallsystem in Diamantstruktur. Dieses besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern, welche um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind, so dass jedes Si-Atom tetraedrisch von vier weiteren Si-Atomen umgeben ist (Abb. 3.11). Eine instabile hexagonale Modifikation ist ebenfalls bekannt [Sma62],[Roe95].

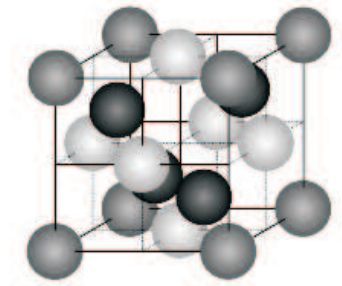


Abbildung 3.11: **Diamantstruktur des Silizium im kubischen Gitter (nach [Sma62]). Die unterschiedliche Einfärbung der Atome kennzeichnet jeweils äquivalente Gitterplätze.**

Kristallines Silizium ist chemisch sehr reaktionsträge und in Wasser praktisch unlöslich. Verdünnte Säuren, einschließlich Flusssäure, reagieren nicht mit Silizium. Heiße, konzentrierte, oxidierend wirkende Säuren greifen Silizium dagegen an [Büt91],[Koeh99],[Hil96]. In verdünnten Alkalilösungen wird Silizium zu Silikaten gelöst [Roe95]. An Siliziumoberflächen bildet sich bereits bei Raumtemperatur unter Einwirkung von Sauerstoff eine thermodynamisch stabile, passivierende amorphe Siliziumdioxid-Schicht (α - SiO_2), sog. native oxide, mit einer Dicke von ca. 1-2,5 nm [Gru86],[Grun86],[Koeh99].

Chemisch betrachtet ist Siliziumdioxid vor allem in kristallisiertem Zustand sehr reaktionsträge und in Wasser und Säuren nahezu unlöslich, wird jedoch von Flusssäure (HF) angegriffen. Die reine Siliziumoberfläche ist reaktionsfähiger und löst sich in wässrigen alkalischen Lösungen [Schr00], [Seidl90]. Beide Ätzevorgänge werden in Kapitel 5 behandelt.

Unter Normalbedingungen neigen Siliziumdioxidoberflächen zur Adsorption von Wasser aus der Umgebungsluft. Die Adsorption von Wassermolekülen aus der Umgebungsluft erfolgt primär über Wasserstoffbrückenbindungen an die hydrophilen OH-Gruppen und ist von der thermischen Vorbehandlung abhängig. Zur vollständigen Entfernung physisorbierten Wassers von einer SiO_2 -Oberfläche werden Temperaturen von 400-450 °C benötigt. Die vollständige Desorption fest gebundener OH-Gruppen findet bei Temperaturen

über 800°C statt [Boe66],[Hai75]. Nach [Will74] ist das Benetzungsverhalten von Wasser im Kontakt mit dem auf dem Silizium befindlichen Siliziumdioxid von der Dicke der Oxidschicht abhängig. Für Schichtdicken > 4 nm wird der Benetzungswinkel mit ca. 0° angegeben. Nach Abtrag der SiO_2 -Schicht auf Schichtdicken von < 4 nm zeigt sich eine mit abnehmender Oxiddicke nicht-lineare Zunahme des Benetzungswinkels, die die Änderung des Oberflächencharakters von hydrophil hin zu hydrophob widerspiegelt. Bei vollständiger Entfernung des SiO_2 erweist sich die oxidfreie, reine Siliziumoberfläche als hydrophob. Der Benetzungswinkel im Kontakt mit Wasser liegt in diesem Fall bei fast 90° . Als ursächlich für dieses Verhalten werden nach [Will74] eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung und Änderungen in der atomaren Struktur des Siliziumdioxids in den ersten Atomlagen sowie Unterschiede in der Konfiguration der oberflächennahen Sauerstoffatome jeweils in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke angesehen.

3.7.3 Reinigung der Siliziumwafer

Die 4 Zoll Silizium-Wafer wurden von der deutschen Firma Wacker Siltronic GmbH bezogen. Zur besseren Handhabung wurden sie in $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Stücke geschnitten und in einem Ultraschallbad mit Chloroform, Aceton und Toluol gereinigt. Anschließend wurden die Wafer in einer 70°C warmen 7:3 Pirania Lösung aus Schwefelsäure 70 % und Wasserstoffperoxid 30 % gereinigt und danach mit zweifach destilliertem Wasser gespült. Zum Schluss wurden die einzelnen Stücke durch eine Stickstoffspülung getrocknet und bis zur weiteren Verwendung in einem Exsikkator aufbewahrt.

3.7.4 Stempelherstellung

Die Stempel wurden aus Polydimethylsiloxane (PDMS) unter dem Handelsnamen Sylgard 184 mit einem thermisch aktivierbaren Vernetzer im Verhältnis

10:1 hergestellt, indem das flüssige PDMS über einen strukturierten Master gegossen wurde. Damit das PDMS nicht wegläuft, wurden die Master in eine entsprechende Teflonform eingelegt. Beim Gießen war es unvermeidlich, dass Luftblasen in die Silikonmasse eingeschlossen wurden. Die beste Methode zum Beseitigen dieser eingeschlossenen Luftblasen war, die Teflonform für einige Minuten in einem Exsikkator einem Unterdruck auszusetzen. Nachdem alle Luftblasen ausgedampft waren, wurde das PDMS für eine Stunde bei 65 °C ausgehärtet. Als letzter Schritt wurden die den Master bedeckenden Stempel entsprechend auf 1*1 cm² große und handliche Stücke ausgeschnitten und der Master vom Stempel entfernt.

3.7.5 Kontaktwinkelmessung

Die Kontrolle der erzeugten Oxidschicht durch die Plasmabehandlung der Stempeloberfläche erfolgte durch Kontaktwinkelmessung. Die Messungen wurden dabei an einem selbst aufgebauten Abbildungsverfahren direkt im Reinraum durchgeführt. Die Messungen des Kontaktwinkels eines Flüssigkeitstropfens ermöglicht exakte Aussagen über das Benetzungsverhalten von Festkörperoberflächen. Darüber hinaus kann aus den gemessenen Kontaktwinkeln die Oberflächenspannung des Festkörpers berechnet werden. Die Oberflächenspannung wirkt an Oberflächen von Festkörper und Flüssigkeiten in dem Bestreben, die Oberfläche durch zwischenmolekulare Anziehungskräfte zu verkleinern. Jedoch nur Flüssigkeitsoberflächen besitzen die Fähigkeit, dem Wirken der Oberflächenspannung nachzugeben.

Durch Anlegen einer Tangente an den Punkt, wo der aufgesetzte Flüssigkeitstropfen die Festkörperoberfläche und die Umgebungsphase (meist Luft) berührt, wird der Kontaktwinkel bestimmt. Dieser nimmt ab mit zunehmender Benetzbarkeit des Festkörpers entsprechend der Young-Gleichung [Cha92] (siehe Gleichung 3.1 und Abb. 3.12).

$$\sigma_{fest} = \gamma + \sigma_{flss} * \cos \Theta \quad (3.1)$$

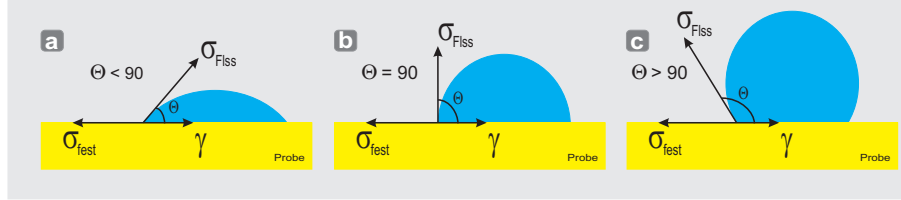


Abbildung 3.12: **Kontaktwinkelmessungen:** Zwischen unterschiedlichen Festkörperoberflächen und einem Flüssigkeitstropfen bildet sich ein mechanisches Gleichgewicht. a.) $\Theta < 90^\circ$, b.) $\Theta = 90^\circ$, c.) $\Theta > 90^\circ$

Der Kontaktwinkel Θ , genauer der Gleichgewichtswinkel, bildet sich also durch das Einstellen eines mechanischen Gleichgewichts für den Flüssigkeitstropfen auf der Festkörperoberfläche infolge des Wirkens von drei verschiedenen Oberflächenspannungen σ_{fest} , σ_{flss} und γ . Dabei ist γ die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Diese wird meist als Grenzflächenspannung bezeichnet, da sie zwischen zwei kondensierten Phasen wirkt. Die Oberflächenspannung σ_{flss} , die an der Oberfläche der Flüssigkeit gegen ihre gesättigte Dampfphase wirkt, entspricht der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Die Oberflächenspannung σ_{fest} an der Festkörperoberfläche in Angrenzung an eine Gasphase ist der Oberflächenspannung des Festkörpers gleichzusetzen, wenn die Gasphase nicht an der Festkörperoberfläche adsorbiert. Andernfalls bewirkt der Spreitendruck ρ entsprechend der Formel: $\sigma_{fest}^{adsorbiert} = \sigma_{fest} - \rho$ eine Verringerung der gemessenen Oberflächenspannung $\sigma_{fest}^{adsorbiert}$ gegenüber der tatsächlichen Oberflächenspannung σ_{fest} des Festkörpers. Wenn gilt: $\sigma_{flss} > \sigma_{fest}$ findet keine Adsorption aus der Dampfphase statt, da für die Schaffung der zusätzlichen Flüssigkeitsoberfläche mehr Energie benötigt wird, als die Bildung der gleich großen Festkörperoberfläche erfordert. In diesem Fall ist der Spreitendruck ρ zu vernachlässigen. Aus gleichem Grund gilt auch, dass der Festkörper vollständig benetzt wird, wenn gilt: $\sigma_{flss} \leq \sigma_{fest}$ d.h., wenn die

Oberflächenspannung der Flüssigkeit kleiner oder gleich der Oberflächenspannung des Festkörpers ist.

3.7.6 Instrumentelles

Alle Pulsed-Force-Mode Messungen wurden mit einem kommerziellen SFM (Atomic Scale Tribometer der Firma Centre Suisse d'Electroique et Microtechnique (CSEM) aus Neuchâtel Schweiz) aufgenommen, welches mit einem von der Abteilung Experimentelle Physik selbst hergestellten Pulsed-Force-Mode Modul ausgestattet war und nach dem Lichtzeigerprinzip arbeitete (Details siehe Kapitel 2.2 und [Ale89]). Alle Daten wurden mit einer rechteckigen Siliziumnitrit-Spitze mit einem Spitzenradius von 30 nm und einer Höhe von $2,9\text{ }\mu\text{m}$ der Firma Olympus aufgenommen. Um die Steilheit der Strukturen bzgl. ihrer Flankenausbildung besser analysieren und darstellen zu können, wurden entsprechende super scharfe Siliziumspitzen (Abb. 3.13) mit hohem Aspektverhältnis (7:1), einem Spitzenradius von 8 nm und einer Höhe von $11\text{ }\mu\text{m}$ ebenfalls von der Firma Olympus verwendet. Die Messungen wurden mit einer Vertikalfrequenz $f_{\text{vertikal}} = 1\text{ kHz}$ mit unbekannter Amplitude und unter normalen Umgebungsbedingungen aufgenommen. Um Messungen mit einem größeren Scanbereich als $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ durchführen zu können, wurde ein Scantisch der Firma PI verwendet, der einen maximalen Scanbereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ erlaubte.

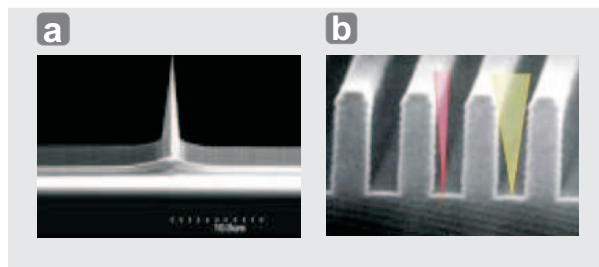


Abbildung 3.13: a.) Frontansicht der super scharfen Siliziumspitze von Olympus. b.) Vergleich der super scharfen Siliziumspitze (rot) mit einer standard Spitze (gelb), allerdings mit gleichem Aspektverhältnis.

Kapitel 4

Pfropfpolymerisation

Das Ziel dieser Arbeit war einerseits, die Siliziumoberfläche definiert mit Silanmolekülen im Nanometerbereich mit hoher lateraler Randauflösung reproduzierbar zu strukturieren, wobei die entsprechenden Parameter Silanisierungszeit, Plasmazeit, Druck,.. neu modifiziert wurden (siehe Kapitel 3.7). Andererseits war das gesteckte Ziel dieser Arbeit auch, dass sie möglicherweise eine alternative Technik für die optische Lithographie und im Besonderen für die EUV-Lithographie in der Halbleiterindustrie darstellen möchte. Dementsprechend war es erforderlich, die Strukturen analog zu den Lithographie-Techniken über einen abschließenden Ätzprozess in die Siliziumoberfläche übertragen zu können.

Als mögliche Ätzprozesse stand uns nur die nasschemische Ätzung zur Verfügung. Nach einigen Experimenten stand eindeutig fest, dass unsere mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (ATPS) strukturierte Silizium-Oberfläche einer nasschemischen Ätzung nicht standhalten konnte. Dadurch waren wir gezwungen, die mit ATPS-Molekülen strukturierte Oberfläche mit einer Schutzschicht zu versehen, damit Sie einer nasschemischen Ätzung standhalten könnte. Die Verwendung von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) als Träger für Initiatorsysteme für die oberflächeninitiierte Pfropfpolymerisation ist gut untersucht und ermöglicht die Herstellung von einheitlichen und wohldefinierten Po-

lymerschichten bzw. Polymerbürsten mit hoher Pfpdichte. Die Pfpolymerisation an Oberflächen wurde mittlerweile mit fast allen Polymerisationsarten einschließlich der lebenden anionischen und kationischen Polymerisation durchgeführt¹. Diese Methoden wurden geprüft und entsprechend auf unser Modell angewendet [Sen03]. Die Arbeiten in Bezug auf die Pfpolymerisation, wurden in Zusammenarbeit mit dem Chemiker Volodymyr Senkovskyy durchgeführt. Seine kreativen Ideen und herausragenden chemischen Fähigkeiten, haben entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Ihm gebührt der Erfolg dieser Pfpolymerisation.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, eine Polymerisationsreaktion zur Herstellung einer Schutzschicht in Gang zu setzen. Daher lassen sich verschiedene Arten der Polymerisation unterscheiden, je nachdem, wie die Reaktion eingeleitet wird und welche Arten von Teilchen miteinander reagieren sollen. Die häufigsten Polymerisationsarten sind:

- Radikalische Polymerisation
- Ionische Polymerisation
- Anionische Polymerisation
- Kationische Polymerisation

Abgesehen davon gibt es auch noch die Ziegler-Natta-Polymerisation, die zur Synthese von Kunststoffen mit bestimmter Taktizität, d.h. von Kunststoffen mit bestimmtem räumlichem Aufbau dient, und die Ringöffnungspolymerisation, bei der ringförmige Moleküle miteinander zu Molekülketten reagieren. Polymerisationen lassen sich, abhängig von Art der Monomeren, außerdem einleiten durch Bestrahlung mit sichtbarem und/oder ultravioletttem Licht (Photopolymerisation) oder durch Erwärmen (thermische Polymerisation).

¹[Rue98], [Pru98], [Pru98(2)], [Rue98(2)], [Pru98(3)], [Moc05], [Pen99(1)], [Bie99], [Hab99], [Tro95], [Bov91], [Bov90], [Zen02], [Bov91(2)], [Schm03], [Jor06], [Jor03], [Jor99], [Jor98], [Sug94]

Das Reaktionsprinzip ist bei all diesen Polymerisationsarten immer dasselbe: Bei der Polymerisation entstehen aus Monomeren, die Doppelbindungen enthalten, in einer Kettenreaktion, die ohne erkennbare Stufen abläuft, lange Polymerketten. Es finden dabei keinerlei Umlagerungen oder Abspaltung von Molekülbestandteilen statt.

Eines der einfachsten Beispiele für eine Polymerisationsreaktion ist die Herstellung von Polystyrol² (auch gelegentlich Polystyren genannt), das durch die Polymerisation von Styrol entsteht (siehe Abbildung 4.3).

Eine solche Kettenreaktion lässt sich in folgende Abschnitte unterteilen:

- Initiation (auch als Kettenstart oder Primärreaktion bezeichnet): Die Reaktion(en), die die Kettenreaktion und damit die Entstehung von Polymeren in Gang bringen;
- Wachstumsreaktion (auch Aufbau- oder Fortpflanzungsreaktion oder Propagation genannt): Hier werden die Molekülketten länger und länger;
- Kettenabbruch (Termination): Reaktionen, die zum Abbruch der Kettenreaktion führen;

4.1 Radikalische Polymerisation

Da wir in dieser Arbeit mit der radikalischen Polymerisation gearbeitet haben, soll sie hier etwas näher beschrieben werden. Bei dieser Art von Polymerisation reagieren, wie der Name schon sagt, Radikale. Das sind Teilchen, die ungepaarte Elektronen besitzen und daher in der Regel sehr reaktiv sind.

²Bekannte Handelsnamen für Polystyrol sind Luran, Lustron, Styropor, Styrodur, Styroflex und Sagex (letzterer in der Schweiz).

4.1.1 Initiation

Zur Initiation der Reaktion dient ein sogenannter Initiator. Diese Moleküle zerfallen leicht und bilden dabei Radikale. Der von uns verwendete Initiator war 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säurechlorid (ABCPA-CL), welchen wir vor unseren Experimenten synthetisieren mussten, da er im Handel nicht erhältlich war.

4.1.2 Synthese von 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säurechlorid (ABCPA-Cl)

Das Ausgangsprodukt war eine normale im Handel erhältliche 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säure (ABCPA).

Die Herstellung von (ABCPA-Cl) erfolgte durch folgende Prozessschritte:

5g (18mmol) der Säure (ABCPA) wurden mit 50ml Dichlormethan (CH_2Cl_2) versetzt und auf 0°C abgekühlt. Im zweiten Schritt wurde eine Suspension aus 40g (190mmol) Phosphorpentachlorid (PCl_5) in 100ml Dichlormethan (CH_2Cl_2) hinzugefügt.

Durch die eintretende Reaktion wurden die OH-Gruppen der Säure durch Cl-Gruppen ersetzt (siehe Abbildung 4.1).

Die Mixtur wurde anschließend unter Argon-Atmosphäre³ ($\ll 1$ ppm) über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt⁴. Bei dieser Reaktion wurde ein relativ großer Überschuss an Phosphorpentachlorid (PCl_5) verwendet, welcher garantieren sollte, dass ABCPA vollständig in ABCPA-Cl umgewandelt wird. Wegen dem großen Überschuss reagierte das Phosphorpentachlorid (PCl_5) nicht vollständig und die Mixtur musste filtriert werden. Dazu wurde entsprechend die Lösung bei reduziertem Druck durch die Zugabe von Dichlormethan (CH_2Cl_2)

³Um Sauerstoff- und Luftfeuchtigkeitsreaktionen auszuschließen.

⁴Um eine Hydrolysereaktion zu verhindern, da die Säurechloride sehr schnell mit Wasser reagieren.

angereichert, um den Hauptteil von Phosphorpentachlorid (PCl_5) auszufällen⁵. Das Ergebnis war eine Lösung aus ABCPA-Cl in Dichlormethan (CH_2Cl_2). Um sie voneinander zu trennen, wurde 300 ml trockenes Hexane (C_6H_{14}) mit Überschuss beigemischt, da ABCPA-Cl in Hexane nicht löslich ist. Damit entsteht ein Niederschlag von ABCPA-Cl als weißes Pulver, welches wir durch wiederholte Filtration voneinander getrennt haben. Die Gesamtausbeute der Reaktion betrug ca. 84%.

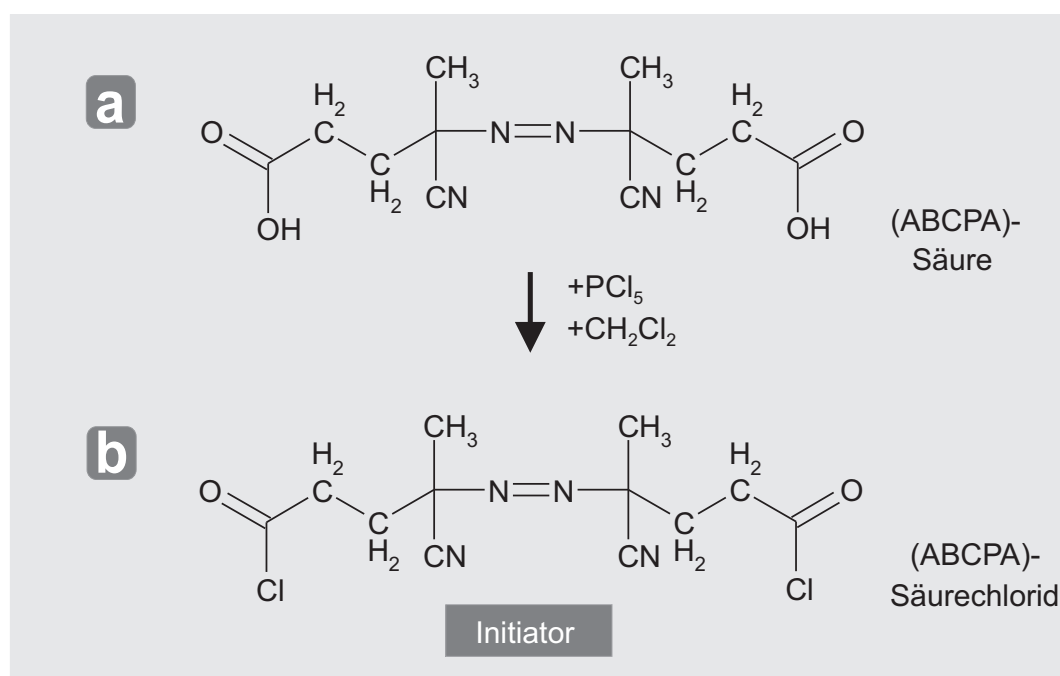


Abbildung 4.1: Synthese von a.) ABCPA in b.) ABCPA-Cl:

Die chemische Anbindung des Initiators auf die mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (ATPS) strukturierte Silizium-Oberfläche (siehe Abbildung 4.2) erfolgte durch Beimischung einer Lösung aus 0,66g ABCPA-Cl und 0,36ml Triethylamin ($C_6H_{15}N$) in 50ml (CH_2Cl_2).

Die Zugabe von Triethylamin ist notwendig, um die bei der Reaktion gebildete Salzsäure (HCl) zu binden. Triethylamin (starke Base) reagiert nicht mit

⁵(PCl_5) ist teilweise in (CH_2Cl_2) löslich, deswegen verdampften wir die Lösung, um das gelöste (PCl_5) abzutrennen

dem Säurechlorid aber mit der Salzsäure zu Triethylammoniumchlorid (einem Salz). Zur Initiatoraufbringung wurde die Probe für zwei Stunden in die Lösung gelegt.

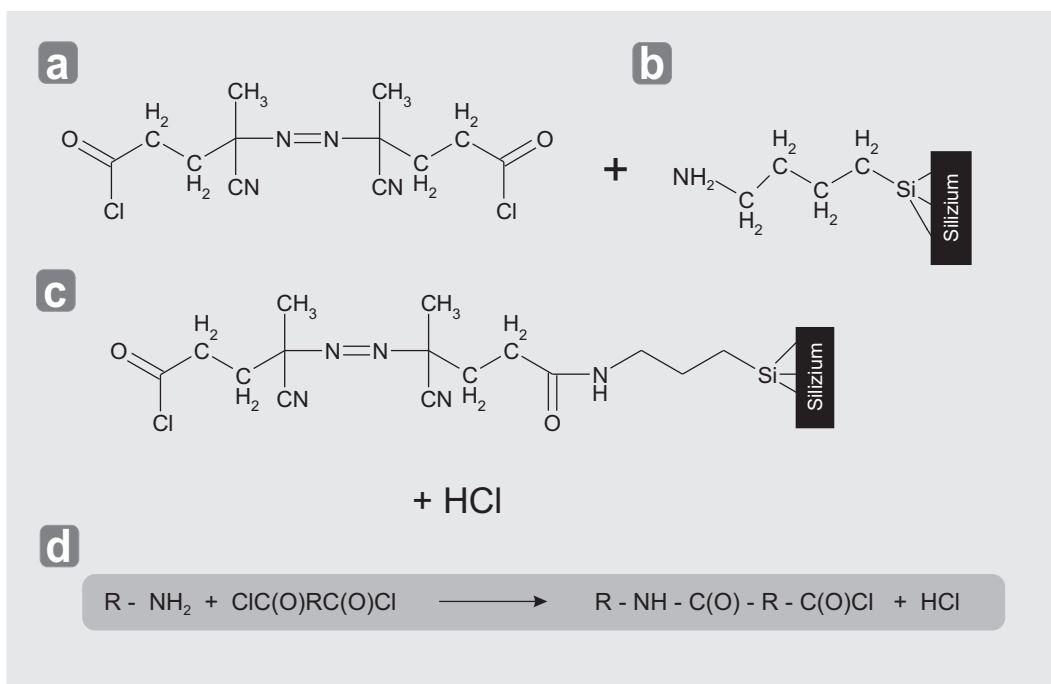


Abbildung 4.2: Chemische Anbindung des Initiators auf die mit ATPS-Molekülen modifizierte Siliziumoberfläche a.) ABCPA-Cl, b.) mit ATPS-Molekülen modifizierte Siliziumoberfläche, c.) Angebundener Initiator an mit ATPS-Molekülen modifizierte Siliziumoberfläche und d.) die entsprechende Reaktionsgleichung. Der Initiator ist nur mit einer C(O)Cl-Gruppe an die Aminogruppe angebunden, die zweite C(O)Cl-Gruppe wird durch die Reaktion mit Luft in eine C(O)OH-Gruppe umgewandelt.

4.1.3 Wachstumsreaktion

Als Ausgangsstoffe für eine Polymerisation eignen sich ungesättigte Monomere mit einer C=C-Doppelbindung; sie sind gute Elektronenlieferanten und daher leicht von Radikalen angreifbar.

Wir haben für die Polymerisation das Monomer Styrol als Ausgangsstoff verwendet, da die Polymerisationseigenschaften des Styrols⁶ sehr gut sind und sie schon bei kleinen Temperaturen stattfindet. Bei der radikalischen Polymerisation verbindet sich ein Radikal mit dem Styrol. Dadurch wird das Styrol selbst zum Radikal und diese Radikale können nun zu Polystyrol polymerisieren (siehe Abbildung 4.3). Dabei bilden sich immer wieder erneut Radikale und die Polymerisation führt zu einer Kettenreaktion bzw. einem Kettenwachstum (siehe Abbildung 4.6b). Diese Reaktion geht von sich aus immer weiter, solange noch reaktionsfähige Teilchen vorhanden sind.

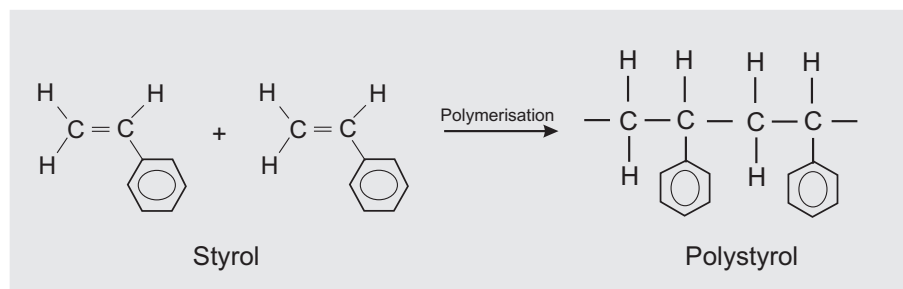


Abbildung 4.3: Polymerisation von Styrol

Der eingesetzte Initiator ABCPA-Cl ist thermisch sehr instabil und zerfällt bei Wärmezufuhr entsprechend in zwei gleiche Radikale R• (siehe Abbildung 4.4), welche die Polymerisationreaktion mit Styrol starteten (siehe Abbildung 4.5a).

⁶Es geht die thermische, radikalische, koordinative, anionische sowie kationische Polymerisationen ein.

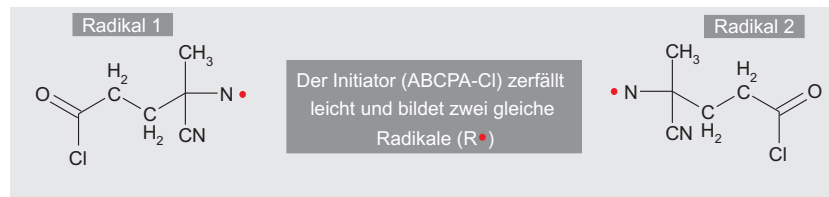


Abbildung 4.4: Thermischer Zerfall des Initiators 4,4'-Azobis(4-Cyanpentanoic) Säure Chlorid in zwei Radikale

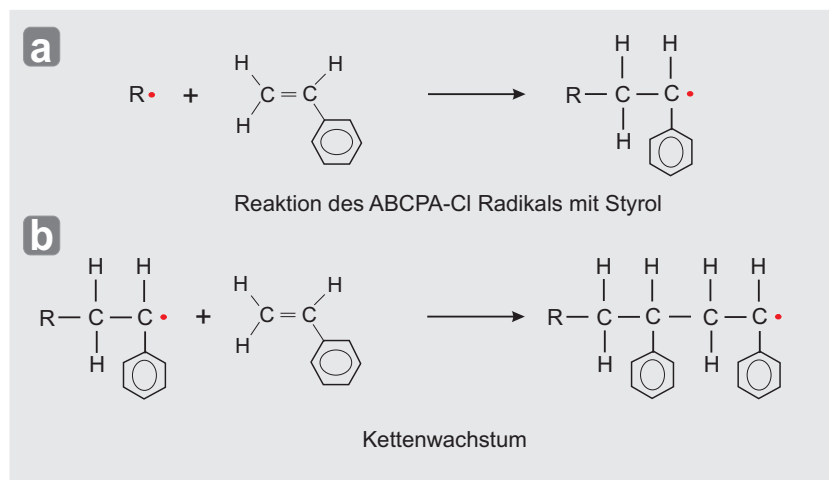


Abbildung 4.5: a.) Reaktion eines Initiatorradikals mit Styrol b.) Kettenwachstum

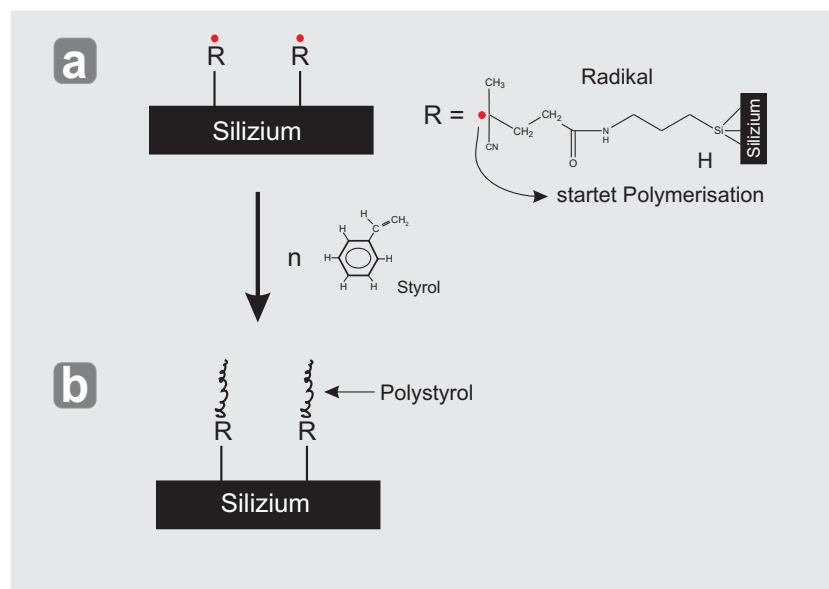


Abbildung 4.6: Schematische Reaktion des Initiatorradikals mit Styrol

Schematisch lässt sich die gesamte radikalische Polymerisation von Styrol durch den thermischen Zerfall des Initiators 4,4'-Azobis(4-Cyanpentanoic) Säurechlorid in zwei Radikale darstellen, wie sie in der Abbildung 4.6 veranschaulicht ist.

4.1.4 Kettenabbruch

Der Abbruch einer radikalischen Kettenreaktion geschieht am häufigsten durch Rekombination oder durch Disproportionierung, man kann aber auch sogenannte Radikalfänger zum Reaktionsgemisch hinzugeben, die - wie ihr Name sagt - die Radikale abfangen, sodass sie nicht weiter reagieren können. Oder wie in unserem Fall, wo die Polymerisation durch Wärmezufuhr und einem Initiator ausgelöst wurde, geschieht der Kettenabbruch durch Abkühlung, d.h. wir haben unsere Probe in den Kühlschrank gestellt.

4.2 Ergebnisse

Die mit ATPS-Monoschichten strukturierten Siliziumsubstrate wurden mittels einer oberflächen-initiierten Propfpolymerisation zu Polymerschichten umgewandelt. Dazu wurden die mit ATPS-Monoschichten strukturierten Siliziumsubstrate zuerst mit einer Initiatorschicht bedeckt. Dies erfolgte -wie oben beschrieben- durch eine Behandlung der Schichten mit 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säurechlorid unter zusätzlicher Anwesenheit eines tertiären Amins. Tertiäres Amin wird verwendet, um Seitenreaktionen der Aminogruppe zu verhindern. Um die radikalische Polymerisation mit Styrol zu starten, wurden die mit 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säurechlorid modifizierten Proben unter Stickstoff-Atmosphäre in eine auf 60°C erwärmte Monomer-Lösung (Styrol 5-6mol/l) in Glasbehälter eingelegt. Hierbei zerfällt, wie bereits beschrieben, der Initiator in zwei gleiche Radikale. Einer geht in die Lösung und der andere reagiert mit den Styrolmolekülen (siehe Abbildung 4.5). Nach erfolgten sechs

Stunden Polymerisationszeit und gründlicher Reinigung der Substratoberfläche von nicht gebundenem Polystyrol durch Soxhlet-Extraktion wurde die Oberfläche mit dem SFM charakterisiert.

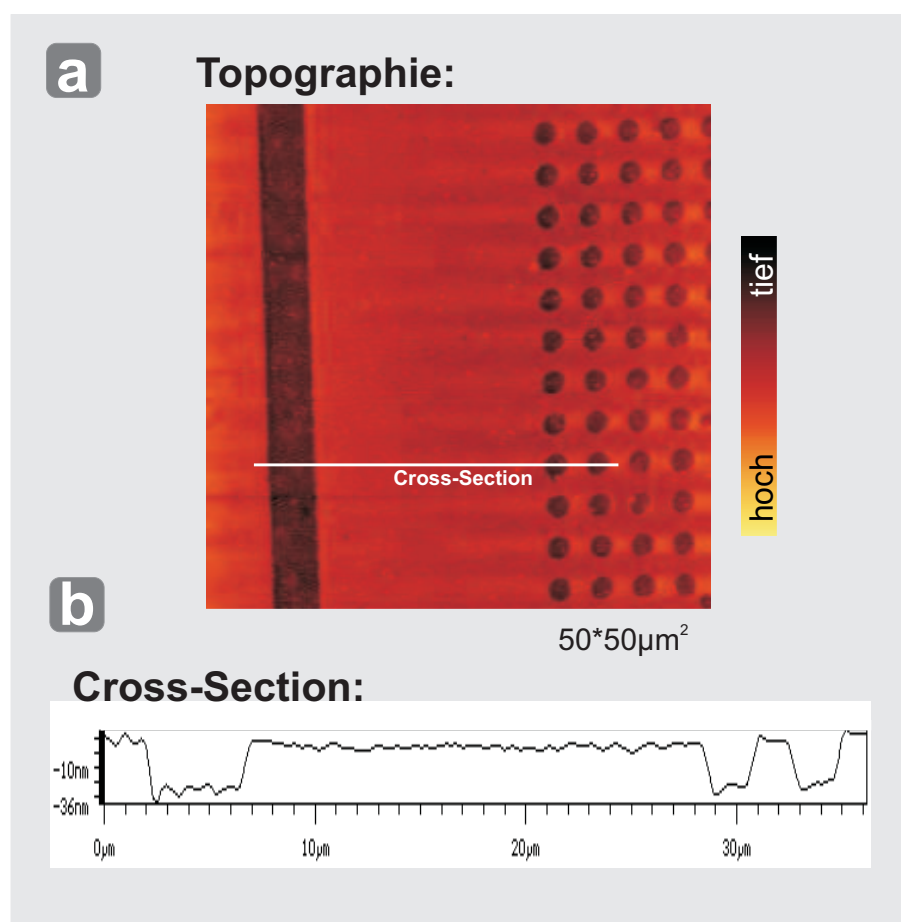


Abbildung 4.7: a.) Topographie einer Probe, die durch eine mit dem Initiator 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säure Chlorid (ABCPA-Cl) ausgelöste radikalische Polymerisation mit einer 3-Aminopropilttriethoxysilan (ATPS) strukturierte Silizium-Oberfläche stattgefunden hat und b.) Cross-Section: Die Schichtdicke hat von 1 nm auf 30-35 nm nach der Polymerisation zugenommen.

Alle SFM-Messungen wurden mit einer SI_3N_4 Spitze im Pulsed Force Mode unter folgenden Umgebungsbedingungen durchgeführt: $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(41 \pm 1)\%$ Luftfeuchtigkeit

Die Polymerschicht erwies sich sowohl bei erhöhter Temperatur als sehr stabil, als auch als sehr resistent gegenüber Extraktionsversuchen (Soxhlet), was auf die kovalente Bindung der Polymerketten an eine quervernetzte Monoschicht und auf die stabilisierenden Effekte der Polymerschichten selbst zurückzuführen ist [Jor99], [Jor98]. Auch der erwünschte Effekt, einer nasschemischen Ätzung standzuhalten, wurde erreicht (siehe Kapitel 5).

In Abbildung 4.7 ist das Ergebnis einer durchgeführten Polymerisation dargestellt. Regionen ohne Polymerschichten, in unserem Fall die Siliziumoberfläche, zeigten sich als schwarze Bereiche in Form einer durchgehenden Linie und als Löcher. Die Schichthöhe wurde über eine Cross-Section-Analyse des Topographiebildes bestimmt. Es zeigte sich, dass durch die Polymerisation die Monoschicht mit einer Schichthöhe von ca. 1 nm auf 30-35 nm zugenommen hat. Zudem ist deutlich erkennbar, dass es keinerlei Einbußen der Strukturgröße durch die Polymerisation gegeben hat, sondern eine reine Zunahme der Schichtdicke stattgefunden hat.

Dadurch können wir festhalten, dass die kontrollierte Herstellung funktionalisierter Oberflächenbereiche in der Monoschicht in Kombination mit konsekutiver oberflächeninitiiertem Propfpolymerisation resultiert in definierten strukturierten Polymerschichten. Die deutlich dickeren Schichten aus flexiblen Polymerbürsten können die Oberflächenrauigkeit des Substrats nivellieren und etwaige Defektstellen der Monoschichten ausgleichen. Die Charakterisierung der Polymerschichtdicke kann zusätzlich zur SFM-Analyse mit Ellipsometrie bestimmt werden [Hab99].

Wir haben auch einfachere Strukturen durch den einfacheren Silanisierungsprozess (Eintauchen in Lösung) erzeugt und dabei festgestellt, dass hierbei die polymerisierte Schichtdicke neun mal kleiner ausfällt als bei einer Gasphasensilanisierung. Eine mögliche Erklärung könnte die unterschiedliche Struktur der ATPS-Moleküle auf der Stempeloberfläche sein, die bei einer Gasphasensilanisierung eine deutlich höhere Ordnung aufweist (siehe Kapitel 3.6 und

[Sen03]).

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Qualität der μ CP-Technik und damit auch die Qualität der Propfpolymerisation vor allem von der Ordnung der Struktur der Molekülschicht auf der Stempeloberfläche und damit sehr stark von der angewendeten Silanisierungstechnik abhängig ist. Denn durch eine Änderung der Silanisierungstechnik wird in erster Linie die Anordnung der zu übertragenden Moleküle auf dem Stempel beeinflusst. In der Arbeit von [Sen03] werden unter anderem drei weitere unterschiedliche Azo-Initiatoren vorgestellt, die ebenfalls aus der kommerziell erhältlichen 4,4'-Azobis (4-cyanpentanoic) Säure (ABCPA) synthetisiert und zur Initiation der Propfpolymerisation eingesetzt wurden.

Es lässt sich feststellen, dass die Flüssigphasen-Silanisierung eine gute und schnelle Methode darstellt, um funktionalisierte Oberflächen mit einer lateralen Auflösung von bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$ zu erzeugen. Um jedoch in den Nanometerbereich vorzustößen, muss die etwas zeitaufwendigere Methode der Gasphasensilanisierung eingesetzt werden. Mit der neuen hochauflösenden modifizierten μ CP-Technik haben wir gezeigt, dass wir damit in der Lage sind, Strukturen von $\leq 100\text{ nm}$ mit bisher unerreichter Kantenschärfe, Homogenität und lateraler Auflösung zu erzeugen.

Kapitel 5

Ätzprozess

In der heutigen Zeit werden in immer mehr Geräten Halbleiterbauelemente eingesetzt. Unter der Zielsetzung, möglichst viele Strukturen auf einer Fläche unterzubringen, haben sich Ätztechniken zu einem der wichtigsten Werkzeuge bei der Herstellung von Halbleiter-Mikrostrukturen entwickelt.

Jede Weiterentwicklung der Ätztechnik erlaubt die genauere Kontrolle der Ätzrate, der Selektivität, der Flankensteilheit, der immer besseren Reproduzierbarkeit des Ätzvorganges und dergleichen mehr. Jede Ätztechnik schädigt aber auch den zu ätzenden Halbleiterkristall. So ist die Auswahl einer Ätztechnik ein Abwägen der Vorteile und Nachteile. In der Halbleitertechnik müssen die Materialien Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Polysilizium, Aluminium sowie Wolfram und Titan mit ihren jeweiligen Metallsiliziden geätzt werden. Es bieten sich einerseits nasschemische Ätzlösungen an, zum anderen eignen sich speziell entwickelte Trockenätzverfahren zur geforderten präzisen Strukturübertragung an den unbedeckten Bereichen in das Material (in unserem Fall Silizium).

Es wird grundsätzlich zwischen isotrop und anisotrop wirkenden Ätzprozessen unterschieden. Ein isotroper Ätzprozess trägt das Material in alle Raumrichtungen gleichmäßig ab, er führt folglich zur Unterätzung der Ätzmaske. Bei anisotropen Ätzprozessen wird das Material nur senkrecht zur Oberfläche an-

gegriffen, folglich wird die Ätzmaske bzw. werden die nicht bedeckten Bereiche genau in die darunterliegende Schicht übertragen (siehe Abb. 5.1). Entsprechend lässt sich ein Grad der Anisotropie σ für die Zwischengrößen definieren:

$$\sigma = 1 - \frac{r_l}{r_v} \quad (5.1)$$

mit r_l als laterale und r_v als vertikale Ätzrate. Damit gilt $\sigma=1$ bei völlig anisotroper Strukturübertragung und $\sigma=0$ für eine richtungsunabhängige Ätzung [Hil96].

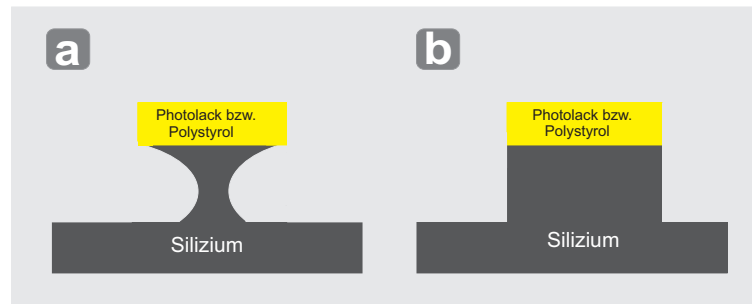


Abbildung 5.1: Ätzprofile für a.) den isotropen Ätzprozess, und b.) den anisotropen Ätzprozess.

Eine wichtige Größe der Ätzprozesse ist die Selektivität S . Sie gibt das Verhältnis des Materialabtrages der zu ätzenden Schicht zur Abtragsrate anderer Schichten an. Das bedeutet, ein Prozess mit der Selektivität $S=2$ für Oxid zu Photolack trägt die zu strukturierende Oxidschicht doppelt so schnell ab wie die Lackmaske.

5.1 Nasschemisches Ätzen

Das nasschemische Ätzen überführt das feste Material der abzutragenden Schicht in eine flüssige Verbindung unter Anwendung einer chemischen Lösung und erfolgt durch Eintauchen in ein Ätzbad oder durch Besprühen mit einer

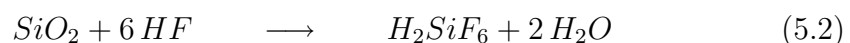
Ätzlösung. Die Selektivität des Ätzvorgangs ist bei den meisten Lösungen sehr hoch. Die nasschemische Ätzlösungen müssen in der Halbleitertechnologie den folgenden Anforderungen genügen:

- sie dürfen die Maske, in unserem Fall Polystyrol nicht angreifen;
- die Reaktionsprodukte müssen zur Vermeidung von Partikeln direkt in Lösung gehen;
- ein definierter Ätzstopp durch Verdünnung mit Wasser muß möglich sein;
- sie müssen umweltverträglich und leicht entsorgbar sein;
- es dürfen sich keine gasförmigen Reaktionsprodukte bilden, um lokale Abschattungen zu vermeiden.

5.2 Ätzenlösungen für die nasschemische Strukturierung

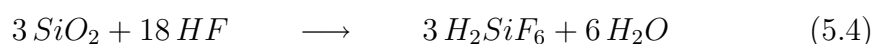
5.2.1 Isotrope Siliziumätzung

Für die verschiedenen Materialien stehen in der Siliziumtechnologie jeweils spezielle Ätzlösungen zur Verfügung, die einerseits eine hohe Selektivität zu anderen Materialien aufweisen, andererseits den Ansprüchen einer partikel- und bläschenfreien Ätzung sowie einer reproduzierbaren Handhabbarkeit genügen. Siliziumdioxid wird von Flusssäure angegriffen, die Reaktion verläuft entsprechend der Gleichung [Hil96]



Die Siliziumdioxidschicht wurde für zehn Sekunden in einer 2-%igen HF-Lösung bei Zimmertemperatur abgelöst.

Kristallines und polykristallines Silizium lassen sich in HNO_3 zunächst oxidieren, das SiO_2 kann entsprechend Gleichung 5.2 in Flusssäure abgetragen werden. Folglich ist zum Ätzen des Siliziums eine Mischung aus HF und HNO_3 geeignet, wobei Essigsäure oder Wasser als Verdünnung zugegeben werden. Die Selektivität zum Oxid ist durch den HF-Anteil der Ätzlösung gering.



5.2.2 Anisotrope Siliziumätzung

Die anisotrop wirkende Ätzung ist durch die Mikromechanik bekannt geworden. Sie nutzt den kristallinen Aufbau des Siliziums aus, indem sie die (100)- und die (110)- Kristallebenen deutlich schneller abträgt als die (111)- Ebenen. Dieser Effekt resultiert aus der höheren Bindungszahl und damit Bindungsenergie in der (111)-Ebene. Folglich lassen sich im kristallinen Silizium in Abhängigkeit von der Kristallorientierung V-Gräben ((100)-Si) oder senkrechte Wände ((110)-Si) ätzen.

Für die anisotrop wirkende Siliziumätzung werden Alkalilaugen wie KOH, NaOH, LiOH oder eine Mischung aus Ethylendiamin ($C_2H_8N_2$), Brenzkatechin ($C_6H_8N_2$) und Wasser eingesetzt [Rai97], [Hil96].

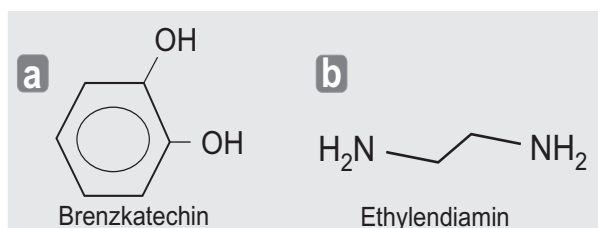
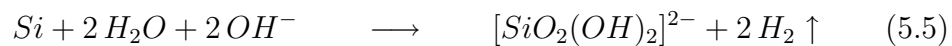


Abbildung 5.2: Anisotrop wirkende Ätzstoffe a.) Brenzkatechin b.) Ethylendiamin

Brenzcatechin auch 1,2-Dihydroxybenzol oder Benzol-1,2-diol genannt, besitzt zwei benachbarte, in so genannter ortho-Position befindliche Hydroxygruppen (-OH) an einem Benzolring (Abb. 5.2).

Die Reaktion wird in allen Fällen von den Hydroxylionen ausgelöst:



Als Ätzapparatur eignet sich ein doppelwandiges öltemperiertes Ätzgefäß mit Temperaturregelung. Um eine möglichst konstante Zusammensetzung des Ätzbades zu gewährleisten, wird in idealer Weise ein Rückflusskühler verwendet, der die entstehenden Dämpfe auskondensieren lässt und ein Entweichen des beim Ätzen entstehenden Wasserstoffs erlaubt. Die Siliziumscheiben bzw. Siliziumproben werden linear auf und ab bewegt. Dadurch wird gesorgt, dass die Ätzprodukte weggeschwemmt werden und dass unverbrauchte Ätzlösung an die zu ätzende Oberfläche kommt. Anstelle der Waferbewegung kann auch ein permanentes Umrühren der Ätzlösung mit einem Magnetrührer treten.

In (110)-Siliziumscheiben stehen zwei Scharen von $\{111\}$ -Ebenen senkrecht zur Oberfläche, die jedoch nicht senkrecht zueinander stehen, sondern einen Winkel von $109,47^\circ$ bilden. Eine korrekt orientierte Öffnung auf einer solchen Scheibe erzeugt beim Ätzen einen Graben mit senkrechten Seitenwänden (siehe Abb. 5.3).

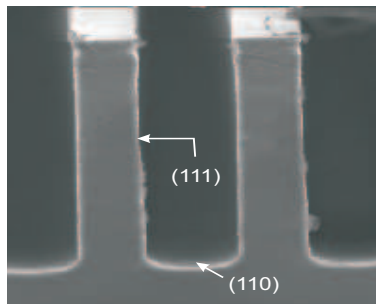


Abbildung 5.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von anisotrop geätzten Gräben in (110)-Silizium.

Für eine sehr ausführliche Arbeit zum anisotropen Ätzen von Silizium mit Alkalilaugen sei hier auf [Schr00] und insbesondere auf [Seidl90] verwiesen.

5.3 Trockenätzen

Das Trockenätzverfahren erlaubt eine homogene Ätzung sämtlicher Materialien der Silizium-Halbleitertechnologie mit ausreichender Selektivität zur Maske und zum Untergrund. Sowohl anisotrope als auch isotrope Ätzprofile lassen sich bei sehr geringem Chemikalienverbrauch realisieren. Wegen der strukturgetreueren Übertragung der nicht abgedeckten Bereiche in die darunterliegende Schicht hat sich dieses Verfahren trotz hoher Anlagekosten durchgesetzt und die Nasschemie weitgehend verdrängt.

Das Trockenätzverfahren nutzt gasförmige Medien, die durch eine Gasentladung im hochfrequenten Wechselfeld (typ. 13,56 MHz) angeregt werden. Der Prozess findet im Unterdruckbereich von ca. 1 Pa bis 100 Pa statt, so dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Zentimeter- bis Millimeterbereich liegt. Handelt es sich um ein reaktives Gas, so findet ein chemischer Materialabtrag statt, der von einer physikalischen Komponente, resultierend aus der Energieaufnahme des Gasmoleküls im elektrischen Feld, unterstützt wird. Bei inerten Gasen dagegen findet ein rein physikalischer Materialabtrag durch Herausschlagen von Atomen/Molekülen aus der zu ätzenden Schicht statt. Das resultierende Ätzprofil ist in weiten Bereichen über die Parameter Hochfrequenzleistung, Druck, Gasart und Gasdurchfluss sowie der Wafertemperatur einstellbar. Als Gase werden vorwiegend Flour- und Chlorverbindungen eingesetzt.

Da wir in dieser Arbeit diese Technologie nicht zur Verfügung hatten, sollen an dieser Stelle nur kurz die wichtigsten Trockenätzverfahren angeführt aber nicht explizit beschrieben werden. Die zur Zeit wichtigsten Verfahren sind das Plasmaätzen mit rein chemischem Materialabtrag, das reaktive Ionenätzen als physikalisch/chemisches Ätzen und das Ionenstrahlätzen als rein physikalische Technik.

5.4 Ergebnisse

Wir hatten bezgl. der richtigen Ätzlösung erhebliche Schwierigkeiten, da alle von uns gelesenen Veröffentlichungen mit den darin beschriebenen Ätzlösungen für das von uns verwendete (110)-Silizium einfach nicht funktionieren wollten. Entweder haben die angegebenen Ätzlösungen für unsere Schutzmaske aus Styrol nicht gepasst oder sie waren mit falschen Angaben versehen. Fast alle präparierten Proben gingen uns bei den vielen versuchten Ätzlösungen verloren. Erst ein zufälliges Gespräch mit Herr Dr. Plettl aus der Festkörperphysik brachte die entscheidende Wende. Er berichtete von der gleichen Erfahrung mit diversen Veröffentlichungen und empfahl das Buch von H. Köhler [Koe99]. Mit den darin zitierten und auch funktionierenden Mischungen stellte sich nach ein paar Experimenten ein sehr gutes Ergebnis ein.

Im ersten Schritt wurde die Siliziumdioxidschicht ($\sim 1\text{-}2,5\text{ nm}$) für 10 Sekunden in einer 2-%igen HF-Lösung (Flusssäure) bei Zimmertemperatur abgelöst. Anschließend wurde das Silizium im zweiten Schritt sofort in eine Lösung aus 53 %-Ethylendiamin, 11 %-Brenzcatechin und 36 %-Wasser bei 90° Celsius für 70 sec. gegeben. Der Ätzstopp erfolgte durch ein Eintauchen und Schwenken in destilliertem Wasser.

In Abb. 5.4 ist eine Ausschnittvergrößerung einer durchgeführten Ätzung der in Abb. 3.10 in Kapitel 3.6 mit Styrol geschützten Strukturen dargestellt. Die Tiefe der geätzten Löcher ergab sich nach einer Cross-Section Analyse zu einer mittleren Tiefe von 420 nm. Die wirkliche Tiefe in der Siliziumoberfläche entspricht 420 nm minus der mittleren Höhe der aufpolymerisierten Schutzschicht¹ von 35 nm und ergibt eine mittlere Äztiefe in der Siliziumoberfläche von ca. 385 nm. Die Schicht aus Styrol zeigt eine hohe Selektivität, da sie sich nach der erfolgten Ätzung in einem guten Zustand befindet. Auch die Strukturabgrenzungen zeigen mit senkrechten Flanken ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis.

¹incl. ATPS-Monoschicht und (ABCPA-CL)-Initiatorschicht

Die Schutzmaske aus Styrol wurde nach erfolgter Ätzung nicht entfernt, um einen besseren Kontrast bei der anschließenden SFM-Analyse zu haben. Mit der Ätztiefe von ca. 385 nm berechnet sich die Ätzrate zu 5,5 nm pro Sekunde. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 5,0 nm pro Sekunde überein.

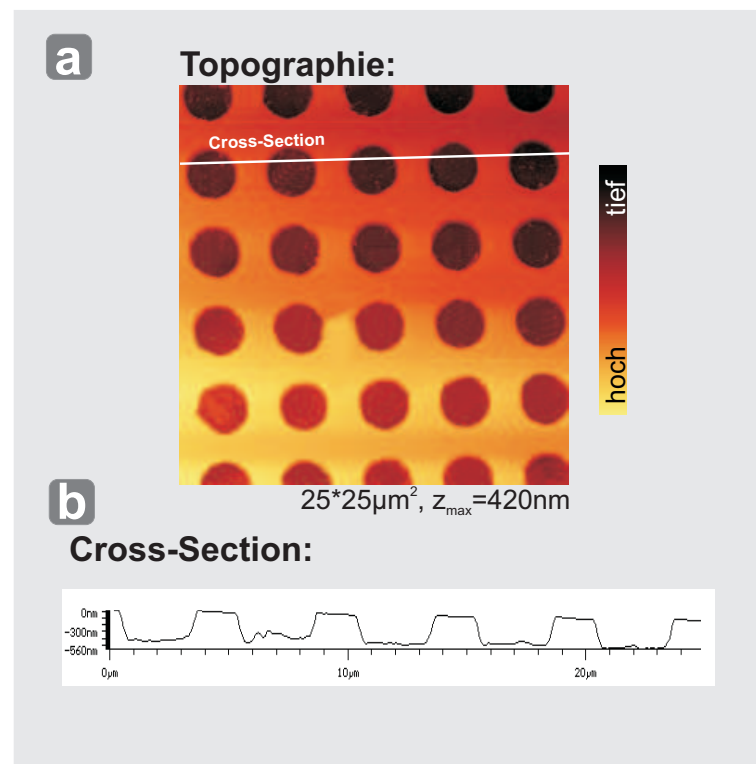


Abbildung 5.4: Geätzte (110)-Siliziumstruktur mit einer Strukturbreite von 5 μm und einer Ätztiefe von ca. 385 nm. Die Schutzmaske aus Styrol ist wegen des besseren Kontrasts bzgl. der SFM-Analyse nicht entfernt worden.

Alle SFM-Messungen wurden mit einer SI_3N_4 Spitze im Pulsed Force Mode unter folgenden Umgebungsbedingungen durchgeführt: $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(40 \pm 1)\%$ Luftfeuchtigkeit

In Abb. 5.5 ist die geätzte Struktur der Zick-Zack-Linien von dem in Kapitel 3.5 dargestellten neuen Stempel aufgezeigt. Wie eine Cross-Section-Analyse zeigt, ist die gewünschte Strukturbreite von 30 nm für die kleinere Zick-Zack-

Linie und 80 nm für die größere Zick-Zack-Linie nicht erreicht worden. Wie mir Dr. Goedhe vom schweizerischen PSI daraufhin erklärte, ist es immer schwer bei nur einem Testwafer mit Elektronenstrahl-Lithographie die richtigen Parameter einzustellen. Diese Methode ist bzgl. Parametereinstellung mindestens genau so kompliziert, wie bei der von uns verwendeten Gasphasensilanisierung mit ATPS-Molekülen. Aber alles in Allem, sind wir mit der erreichten Auflösung der kleineren Zick-Zack-Linie mit 50 nm und 100 nm für die größere Zick-Zack-Linie mehr als zufrieden, zumal uns der Wafer freundlicherweise vom PSI² kostenfrei überlassen wurde. Die Tiefe der geätzten Löcher ergibt nach einer Cross-Section-Analyse hier eine mittlere Tiefe von 405 nm, d.h. die wirkliche Tiefe in der Siliziumoberfläche entspricht in diesem Fall ca. 370 nm. Wie man an der relativ guten Steilheit der Cross-Section-Analyse sehen kann, sind die Löcher 385 nm tiefe Gräben mit senkrechten Wänden, genauso wie es die Theorie bei (110)-Silizium beschreibt. Die waagrechte (110)-Ebene wird anisotrop abgetragen und von der dazu senkrechten (111)-Ebene begrenzt (vgl. Abb.5.3). Die erfolgte SFM-Analyse wurde mit einer in Kapitel 3.7 beschriebenen super scharfen Spitze aufgenommen, um erstens gut zwischen die Strukturen zu kommen und zweitens, um deren Höhe bzw. deren Flankenausbildung besser darstellen zu können.

²Vielen Dank nochmal an Herrn Dr. Goedhe vom PSI, Schweiz

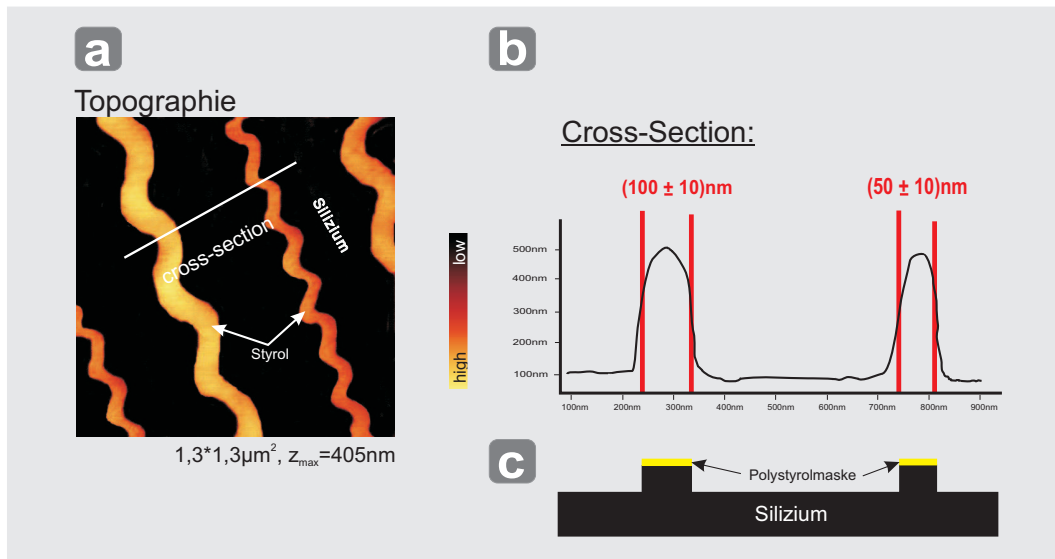


Abbildung 5.5: a.) Geätzte (110)-Siliziumstruktur mit hoher Randauflösung. b.) Cross-Section-Analyse: Strukturbreite von 100 nm und 50 nm mit sehr guter Flankenausbildung. c.) Seitenansicht des geätzten Masters mit der Schutzmaske aus Styrol, die auch hier wegen des besseren Kontrasts bzgl. der SFM-Analyse nicht entfernt worden ist.

Alle SFM-Messungen wurden mit einer super scharfen Si-Spitze im Pulsed Force Mode unter folgenden Umgebungsbedingungen durchgeführt: $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(42 \pm 1)\%$ Luftfeuchtigkeit

Die Plasmaoxidation der PDMS-Stempeloberfläche spielt eine entscheidende Rolle zur erfolgreichen Strukturierung von Siliziumoberflächen mit der hochauflösenden modifizierten μCP -Technik. Dabei stellte sich heraus, dass der Stempel während einer Plasmabehandlung an den Bereichen, die dem Plasma ausgesetzt sind, einer dauerhaften Strukturerrhöhung unterliegt, wobei die Strukturhöhe über die Plasmaparameter einstellbar ist. Zur Demonstration wurde ein Goldgitter mit einem Gitterabstand von $10 \mu\text{m}$ auf eine PDMS-Oberfläche gelegt und einem Plasma ausgesetzt [Ba99].

Bei den Plasmaparametern (80 W, 0,1 mbar für 5 min.) zeigte sich eine Struk-

turerhöhung um ca. 40 nm, eine Adhäsionsverkleinerung um Faktor 3,4 und eine Steifigkeitserhöhung um Faktor 3 [Ba99]. Mit diesem Verfahren ist es damit möglich den PDMS-Stempel direkt zu strukturieren.

Der Vorteil dieser direkten Strukturierung, ist die Unabhängigkeit von einer Mastervorlage und damit die Möglichkeit den PDMS-Stempel relativ schnell mit Strukturen im μm -Bereich auszustatten.

Bowdem et al. stellte mit dieser Methode sinusförmige Strukturen aus PDMS-Oberflächen dar, wobei er zusätzlich den PDMS-Stempel vor der Plasmaoxidation aufheizte [Bow99] und damit Strukturen in der Größenordnung von 0,5 - 1 μm erzeugte (siehe dazu auch [Chu00]). Carpick et al. verwendete kein Sauerstoff-Plasma, sondern ein Argon-Plasma, erzielt aber ähnliche Ergebnisse in seiner Arbeit [Zhao]. In den relativ neuen Veröffentlichungen von Constantoudis et al. und Groenewold et al. werden durch eine Sauerstoff-Plasma Oxidation kontrollierbare wellenförmige Strukturen im sensationellen Bereich von 50 - 300 nm erzeugt [Tse05], [Gen06]. Solche Strukturen könnten z.B. in der Biomechanik zur gezielten Anordnungen oder zum gezieltem Wachstum von Zellen eingesetzt werden. Eine Anwendung in der Optik oder zur Sensorenherstellung wäre selbstverständlich auch denkbar.

Bei der normalen μCP -Technik ist es allgemein bekannt, dass das Aspektverhältnis der Strukturen einen großen Einfluß zeigt. Einen negativen Einfluß zeigen die Strukturen auf der Stempeloberfläche, wenn zum einen die Strukturen zu hoch mit zu kleinem Abstand gewählt werden und zum anderen, wenn der Abstand der Strukturen zu groß gewählt wird. Im ersten Fall werden die Strukturen zusammenfallen (Paarbildung) und im zweiten Fall, wird der Stempel durchhängen und somit die Oberfläche an Stellen funktionalisieren, die nicht funktionalisiert werden sollten [Xia98(2)]. Mit den richtigen Plasma-Parametern und daraus folgender Steifigkeitserhöhung (‘Verglasung’) könnten diese negativen Eigenschaften der μCP -Technik evtl. behoben oder zumindest positiv beeinflusst werden.

In der Abb. 5.6 ist ein schematischer Überblick des kompletten Prozessablaufs dieser Arbeit von der Stempelherstellung über dessen Benetzung gefolgt von der Initiatoraufbringung mit anschließender Polymerisation bis hin zum Ätzprozess oder alternativ die Auffüllung der Zwischenräume mit anderen Polymeren dargestellt.

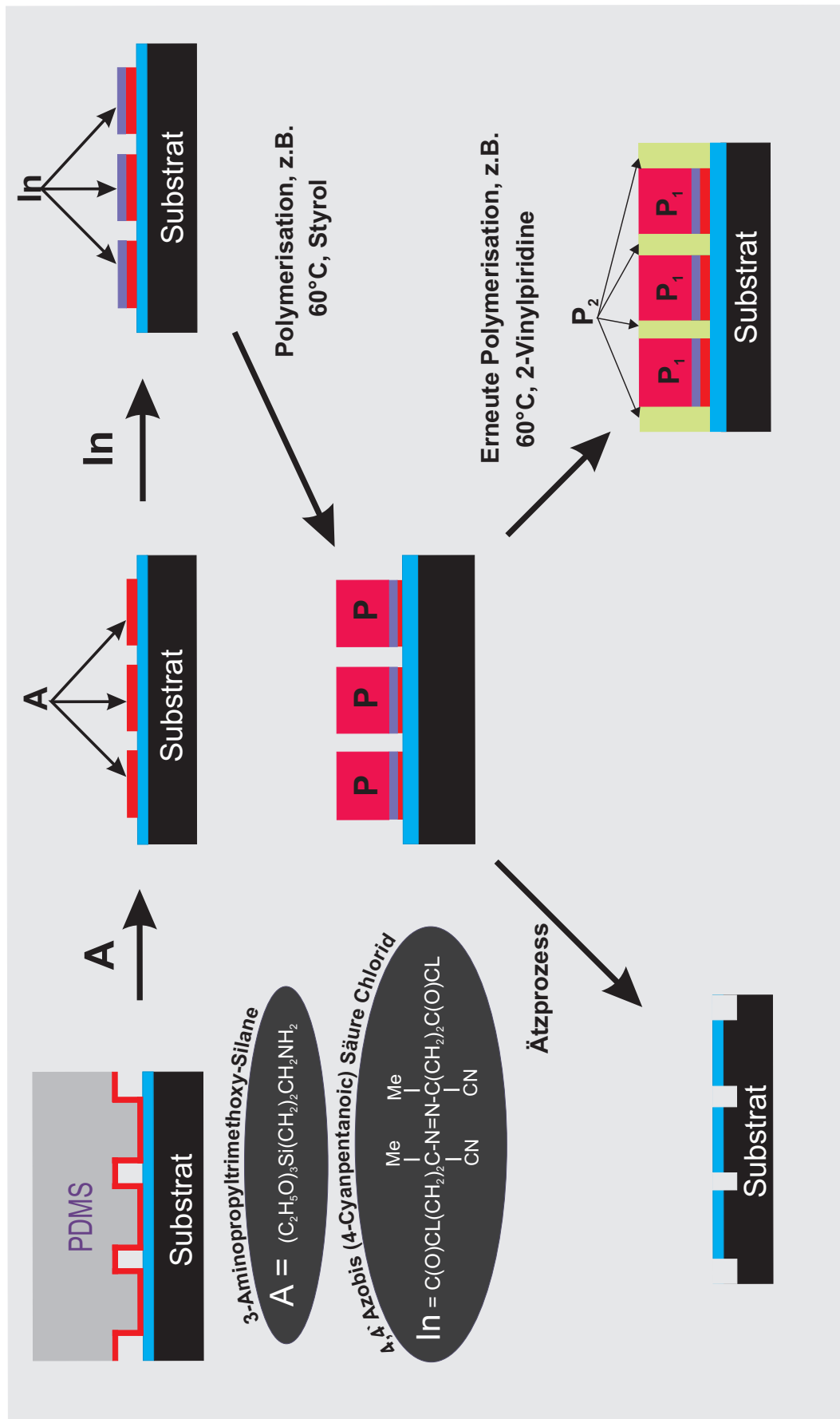


Abbildung 5.6: Schematischer Überblick des kompletten Prozessablaufs dieser Arbeit.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Eine stetige Verkleinerung von elektronischen und optischen Bauteilen sowie chemischer und biologischer Sensoren beschäftigt viele Forscher aus nahezu allen Bereichen der Oberflächen- und Halbleiterphysik. Da die optische Lithographie im Bereich von Strukturbreiten < 100 nm an die Grenze des bezahlbaren stösst, sind alternative Strukturierungstechniken zur gezielten funktionalen Oberflächenmodifikation von großem Interesse. Korrespondierend dazu sind auch hochsensitive Methoden zur Oberflächencharakterisierung von großem Interesse. Die Mikrokontaktdrucktechnik und die Rasterkraftmikroskopie gehören zu diesen Techniken und stehen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Das Ziel dieser Arbeit war, mittels der Mikrokontaktdrucktechnik die Siliziumoberfläche zu funktionalisieren und über einen anschließenden Ätzprozess die nicht funktionalisierten Bereiche direkt in die Siliziumoberfläche zu übertragen.

Die Mikrokontaktdrucktechnik wurde auf das selbstorganisierende Silan/Silizium System angewandt, ein für diese chemische Strukturierungsmethode noch so gut wie unbekanntes System. Mit den bisher bekannten Benetzungsmethoden war die Erzeugung von Nanostrukturen im Vergleich zu anderen selbstorganisierenden Systemen (z.B. Alkanthiol/Gold) nur eingeschränkt bzw. gar nicht möglich. Deswegen wurde ein neues Verfahren zur kontrollierten Molekülbenetzung (hochauflösende modifizierte μ CP-Technik) entwickelt.

Erste Ergebnisse dieser Methode zeigten sehr gute Strukturen mit hoher Kantenschärfe und lateraler Auflösung. Mit den ersten Parametern für die Oxidation des Stempels und der angewandten Gasphasensilanisierung wurden jedoch keine Monoschichten übertragen. Definierte Monoschichten auf der Siliziumoberfläche waren für unsere weitere Bearbeitung wichtig, wichtig in dem Sinne, damit sich eine zweite Schicht (z.B. Polystyrol) entsprechend definiert und orientiert auf die erste Schicht anlagern kann, und sich keine negativen Einflüsse bzgl. der lateralen Strukturabgrenzung und Flankenausbildung zeigen. Bei Multischichten, ist es sehr wahrscheinlich, dass die letzte Schicht nicht mehr so homogen orientiert ist wie gefordert und dadurch eine weitere orientierte Anbindung von Polymeren nicht mehr möglich ist. Wie unsere weiteren Experimente zeigten, waren wir mit der neuen Methode in der Lage, die Konzentration der auf den Stempel diffundierten ATPS-Moleküle sehr genau einzustellen und damit definierte Monolagen auf das Siliziumsubstrat aufzubringen.

Mit dieser Methode konnten Monolagen auf Siliziumsubstraten mit bisher unerreichter Kantenschärfe, Homogenität und lateraler Auflösung (ca. 50 nm) erzielt werden. Gegenüber dem derzeitigen Stand der Technik bedeutet dies eine Verkleinerung der mittels hochauflösender modifizierter μ CP-Technik hergestellten lateralen Silanstrukturen um Faktor 20.

Die von uns für die hochauflösende modifizierte μ CP-Technik neu eingeführten 3-Aminopropyltrimethoxysilane (ATPS) zur Strukturierung des Siliziumsubstrats waren jedoch gegen einen nasschemischen, anisotropen Ätzprozess nicht resistent. Um die mit ATPS-Molekülen strukturierten Bereiche auf dem Siliziumsubstrat dennoch resistent gegenüber einem nasschemischen, anisotropen Ätzprozess zu machen, wurden sie mit einer Schutzschicht aus Polystyrol durch eine Propfpolymerisation bedeckt, die - wie gezeigt wurde - einem solchem Ätzprozess standhält und damit eine direkte Strukturübertragung in das Siliziumsubstrat ermöglichte.

Um die Propfpolymerisation zu starten, benötigten wir einen Initiator, der gut

mit der Aminogruppe der verwendeten ATPS-Molekülen reagiert. Dazu wurde aus der im Handel erhältlichen 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säure (ABCPA) der Initiator 4,4' Azobis (4-cyanpentanoic) Säurechlorid (ABCPA-Cl) synthetisiert. Mit diesem Initiator und der anschließenden Polymerisation mit Styrol erhielten wir Schichtdicken bis zu 40 nm, die sich exakt auf der strukturierten Siliziumoberfläche anlagerten und einer nasschemischen Ätzung standhielten.

Der abschließende Ätzprozess war mit vielen Experimenten verbunden, konnte aber dennoch erfolgreich mit einer Äztiefe von ca. 400 nm durchgeführt werden.

Insgesamt ist uns in dieser Arbeit damit eine definierte Strukturübertragung im Nanometerbereich (ca. 50 nm) in die Siliziumoberfläche gelungen, die somit als gute und vor allem sehr billige Alternative für die kostspielige EUV-Lithographie eingesetzt werden könnte. Der einzige Wermutstropfen an dieser Methode ist die benötigte Zeit, die in der jetzigen Ausführung für die Industrie zu hoch sein dürfte. Daher wäre es sicherlich noch angebracht zu untersuchen, ob die ATPS-Moleküle einem Trockenätzverfahren standhalten können, um die zeitintensive Polymerisation zu eliminieren.

Kapitel 7

Summary

A steady reduction of the size of electronic and optical components as well as chemical and biological sensors occupy many researchers from nearly all areas of the surface- and semiconductor physics. Because optical lithography reaches a limit of cost-effectiveness around $<100\text{nm}$, alternative structuring technologies to achieve the targeted functional layer modification are of great interest. Correspondingly, highly sensitive surface characterisation methods are also of great interest. Microcontact Printing and Scanning Force Microscopy belong to these technologies and are central to the present work. The purpose of this work, was the functionalisation of the silicon surface by Microcontact Printing and removal of the unfunctionalized regions with an etching process directly into the silicon surface.

The Microcontact Printing was applied on the self-assembled monolayer silan/silicon system, a system still practically unknown for this chemical structuring method. With the wetting methods known up to now the production of nanometer structures in comparison to other self-assembled system (e.g., organic thiols/gold) was limited or impossible. So a new procedure was developed for controlled molecule wetting (high-resolution modified μCP -technique). The first results of this method showed very good structures with high edge resolution and lateral resolution. Nevertheless, with the first parameters for the

oxidation of the stamp and the applied gas phase inking no monolayers were transferred. Defined monolayers on the silicon surface are very important for the next manufacturing steps, in the sense that the second layer (e.g. polystyrene) could be added in a defined and oriented manner to the first layer, without negative influence on lateral structure and flank definition. With multilayers, it is very likely that the last layer is not oriented any more as homogeneously as required and thereby an other oriented binding of polymers any more would not be possible. As our other experiments indicated, we were able with the new method to very exactly position the concentration of the ATPS molecules diffuse on the stamp and so to create defined mono layers on the silicon substrate.

With this method, mono layers on silicon substrates with unequalled edge Sharpness, homogeneity and lateral resolution (approx. 50 nm) could be achieved. Compared with the present state of the art this represents a reduction (by means of high-resolution modified μ CP-technique made lateral silane structures) of around a factor of 20.

Nevertheless, the 3-Aminopropyltrimethoxysilane (ATPS) newly introduced by us for the high-resolution modified μ CP-technique was not resistant against the wet-chemical, anisotropic etching process. To make the areas of the silicon substrate structured with ATPS molecules resistant against the wet-chemical anisotropic etching process, they were covered with a layer of polystyrene. This was shown to resist the etching process and so allowed a direct structure transfer into the silicon substrate.

To begin the grafting polymerisation we needed an initiator which reacts well with the amino group of the ATPS molecules used. Therefore, the initiator 4,4'-Azobis (4-cyanpentanoic) acid chloride (ABCPA-CL) was synthesised from (4-cyanpentanoic) acid (ABCPA). With this initiator and the following grafting polymerisation with styrene we achieved layer-thick up to 40 nm which was added precisely to the structured silicon surface and stood firm against the

wet-chemical etching process.

After many experiments, the final etching process was successful with a depth of approx. 400nm

All together a defined structural transference is successful in this work in the nanometer area (approx. 50 nm) in the silicon surface and could be used therefore as a good and very cheap alternative for costly EUV lithography. The only disadvantage in this method is the time required, which might be too high in the current execution for the industry. Hence, it should still be examined whether the ATPS molecules for a dry-etching process can stand firm to eliminate the time consuming Polymerisation.

Literaturverzeichnis

- [Ale89] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Longmire und J. Gurley *An atomic resolution atomic force microscope implemented using an optical lever* J. Appl. Phys. 65 (1), 164, 1989
- [Ange83] J.B. Angell, S.C. Terry, P.W. Barth *Silicon micromechanical devices* Sci. Amer., 248 (1983) 4, 36- 47
- [At96] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 2 Aufl., 1996
- [Ba99] P. Barth, Diplomarbeit 1999, Experimentelle Physik, Universität Ulm, 2000
- [BaSe01] P. Barth, V. Senkovskyy: Patent DE 19949993.4 *Verfahren zur Oberflächenstrukturierung* Patenterteilung am 03.05.2001
- [Ben92] H. Beneding *Halbleiter-Technologie* B.G. Teubner Stuttgart, 1991
- [Bing94] M. Binggeli, C. M. Mate *Influence of capillary condensation of water on nanotribology studied by force microscopy* Appl. Phys. Lett. 65 (4), 25 July 1994
- [Bie99] M. Biesalski, J. Rühle *Preparation and characterization of a poly-electrolyte monolayer covalently attached to a planar solid surface* Macromolecules, Vol. 32, 1999, 2309-2316

- [Bier95] K. Bierbaum, M. Grunze, A.A. Baski, L.F. Chi, H. Fuchs *Growth of Self- Assembled n-Alkyltrichlorosilane on Si(100) Investigated by Atomic Force Microscopy* Langmiur 1995, 11, 2134-2150
- [Bin82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett., Vol 49(1),(1982) 57-61
- [Bin86] G. Binnig *Aus dem Nichts* R. Piper GmbH & Co. KG, München 1989
- [Boe66] H.-P. Boehm *Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen* Angew. Chem., 78 (1966) 12, 617 - 628
- [Bov90] G. Boven, M. L. C. M. Oosterling, G. Challa, A. J. Schouten, *Polymer* 1990, 31, 2377
- [Bov91] G. Boven, R. Folkersma, G. Challa, A. J. Schouten, *Radical Grafting Polymerization of Vinylformamidewith Functionalized Silica Particles* Polym. Commun. 1991, 32, 5
- [Bov91(2)] G. Boven, R. Folkersma, G. Challa and A.J. Schouten *Grafting of poly(acrylic acid) onto nonporous glass bead surfaces* Polym. Commun., 32, 50 (1991)
- [Bow99] N. Bowden, W.T.S. Huck, K.E. Paul, G.M. Whitesides *The Controlled Formation of Ordered, Sinusoidal Structures by Plasma Oxidation of an Elastomeric Polymer* Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 2557-2559
- [Bur91] N.A. Burnham und R.J. Colton. *Force Microscopy* aus D.A. Bonnell : *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy* VCH Publishers Verlagsgesellschaft (1993)
- [Büt91] S. Büttgenbach *Mikromechanik (2.Auflage)* Teubner Studienbücher, 1991

- [Cas48] H.B.G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., 73, 360 (1948)
- [Cir90] S. Ciraci, A. Baratoff und I.P. Batra *Tip - sample interaction effects in scanning tunneling and atomic force microscopy* Phys. Rev. 1990, B 41, 2763
- [Cha91] M.K. Chaudhury, G.M. Whitesides *Direct Measurement of Interfacial Interactions between Spherical Lenses and Flat Sheets of Poly(dimethylsiloxane) and Their Chemical Derivatives* Langmuir, 7, 1090-1055, 1991
- [Cha92] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides *Correlation between Surface free Energy and Surface Constitution* Science 1992, 255, 1230
- [Chou02] S. Y. Chou, C. Keimel, J. Gu *Ultrafast an direct imprint of nanostructure in silicon* Nature 2002, 417, 835-837
- [Chu00] Diana B. H. Chua, H. T. Ng, Sam F. Y. Lia *Spontaneous formation of complex and ordered structures on oxygen-plasma-treated elastomeric polydimethylsiloxane* Appl. Phys. Lett. 2000, Vol. 76, No. 6
- [Col93] J. Colchero *Reibungskraftmikroskopie* Dissertation 1993
- [Esa93] M. Esashi *Silicon micromachining and micromachines* Wear, 168 (1993), 181 -187
- [Fang] Y. Fang and X. Tan *A Dynamic JKR Model with Application to Vibrational Release in Micromanipulation* Smart Microsystems Laboratory Department of Electrical and Computer Engineering Michigan State University, East Lansing, MI 48824 USA
- [Fer97] G.S. Ferguson, M.K. Chaudhury, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides *Monolayers on Disordered Substrates: Self-Assembly of Alkyltrichlorsilanes on Surface-Modified Polyethylene and Poly(dimethylsiloxane)* Macromolecules, 27, 5873, 1997

- [Fuj94] S. Fujisawa, M. Ohta, T. Konishi, Y. Sugawara, S. Morita *Difference between the forces measured by an optical lever deflection and by an optical interferometer in an atomic force microscope* Rev. Sci. Instrum. 1994, 65(3), 644 - 647
- [Gei99] B. Geisler *Rastersondenmikroskopie von DNA* Dissertation, Universität Marburg, 1999
- [Gen06] J. Genzer and J. Groenewold *Soft matter with hard skin: From skin wrinkles to templating and material characterization* Soft Matter 2006, 2, 310
- [Ger83] C. Gerber, E. Weibel, H. Rohrer, G. Binnig *Phys. Rev. Lett.*, 50, 120, 1983
- [Goo91] F.O. Goodman und N. Garcia. *Roles of attractive and repulsive forces in atomic force microscopy* Phys. Rev. B 43 (1991), 4728
- [Gru86] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner *Chemical and electronic structure of the SiO₂/Si interface* Mat. Sci. Rep., 1 (1986), 65 - 160
- [Grun86] M. Grundner, H. Jacob *Investigations on hydrophilic and hydrophobic silicon (100) wafer surfaces by X-ray photoelectron and high-resolution electron energy loss spectroscopy* Appl. Phys., A 39 (1986), 73 - 82
- [Gue95] H.-J. Güntherodt, D. Anselmetti und E. Meyer *Forces in scanning probe methods* NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences Vol. 286 (Kluwer Academic Publishers 1995)
- [Gut95] W. S. Gutowsky, D. Y. Wu, and S. Li. *J. Adhesion*, 43:139, 1993
- [Hab99] J. Habicht, M. Schmidt, J. Rühe, D. Johannsmann *Swelling of thick polymer brushes investigated with ellipsometry* Langmuir, Vol. 15, 1999, 2460-2465

- [Hai75] M.L. Hair *Hydroxyl groups on silica surface* J. Non-Crystalline Solids, 19 (1975), 299 - 309
- [Har92] U. Hartmann *Ultramicroscopy*, 73, 42-44, (1992)
- [Har96] U. Hartmann *Theory of noncontact force microscopy, Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer-Verlag, 2, 1996
- [Hea05] J. E. Headrick, M. Armstrong, J. Cratty, S. Hammond, B. A. Sheriff, C. L. Berrie *Nanoscale Patterning of Alkyl Monolayers on Silicon Using the Atomic Force Microscope* Langmuir 2005, 21, 4117-4122
- [Hert82] H. Hertz *Über die Berührung fester elastischer Körper* J. Reine, Angew. Mathematik, 1882
- [Hil96] U. Hilleringmann *Silizium-Halbleitertechnologie* Teubner Studienskripten, 1996
- [Hil98)] S. Hild, A. Rosa, G. Volkswinkler, O. Marti *Pulsed Force Mode -a new method for the simultaneous imaging of mechanical and chemical surface properties* ABull. Mic. Soc. Can., 24:26, 1998
- [Hil98(2)] S. Hild, O. Marti *Temperature dependent properties of thin polymer films* APolym. Preprints Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 39(2):1230, 1998
- [Hof05] A. Hoffknecht, D. Wechsler *Kontrollierte Selbstorganisation* Physik Journal 2005, 4, 43-46
- [How94] L. Howald *Raster-Kraftmikroskopie an Silizium und Ionenkristallen im Ultrahochvakuum* Dissertation 1994
- [Isr72] J.N. Israelachvili, Proc. Roy. Soc. Lond. A331, 19, (1972)

- [Isr92] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 2, 1992
- [Isr91] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd Edition Academic Press, London, 1991
- [Isr89] J.N. Israelachvili *Intermolecular and surface forces* Academic Press (London 1989)
- [Ito00] Ito, T. & Okazaki S. *Pushing the limits of lithography* Nature 2000, 406, 1027
- [Jac95] R.J. Jackman, J.L. Wilbur, G.M. Whitesides *Fabrication of sub-micrometer features on curved substrates by microcontact printing* Science, 250, 065, 1995
- [Jac01] H.O. Jacobs, G.M. Whitesides *Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets* Science 2001, 291, 1763
- [Jor98] R. Jordan, A. Ulman *Controlled structure and density of living polystyrene brushes on flat silica surfaces* J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 243
- [Jor99] R. Jordan, A. Ulman, J.F. Kang, M. H. Rafailovich, J. Sokolov *Surface-Initiated Anionic Polymerization of Styrene by Means of Self-Assembled Monolayers* J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1016-1022
- [Jor03] R. Jordan *New Strategies in the Synthesis of Grafted Supports Polymeric Materials in Organic Chemistry and Catalysis*; M. Buchmeiser (ed.); Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 371-444
- [Jor06] R. Jordan *Surface-Initiated Polymerization I/II* (Advances in Polymer Science Vol. 197 und 198) Publisher:Springer Published 2006/03

- [Jun05] G.Y. Jung, Z. Li, W. Wu, Y. Chen, D. L. Olynick, S. Y. Wang, W. M. Tong, R. S. Williams *Vapor-Phase Self-Assembled Monolayer for Improved Mold Release in Nanoimprint Lithography* *Langmuir* 2005, 21, 1158-1161
- [Kim03] S.O. Kim, H.H. Solak, M. P. Stoykovich, N.J. Ferrier, J.J. de Pablo, P.F. Nearly *Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates* *Nature* 2003, 424, 411-414
- [Kim05] S.O. Kim, K. Cho, J.E. Curry *Measurements of the Thickness Compressibility of an n-Octadecyltriethoxysilane Monolayer Self-Assembled on Mica* *Langmuir* 2005, Received March 14, In Final Form: June 13
- [Kin95] M. Kinzler, Ch. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid, F. Effenberger *A Near X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Film Properties of Self-Assembled Monolayers of Organosilanes on Oxidized Si(100)* *Langmuir* 1995, 11, 512-518
- [Koeh99] M. Köhler *Etching in Microsystem Technology* Wiley-VCH (1999)
- [Kra03] S. Krämer, R.R. Furer, C. B. Gorman *Scanning Probe Lithography Using Self-Assembled Monolayers* *Chem. Rev.* 2003, 103, 4367-4418
- [Kro97] H.U. Krotil *Untersuchung von funktionalisierten Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop* Diplomarbeit, Experimentelle Physik, Universität Ulm, 1997
- [Kro99] H.U. Krotil, Th. Stifter, H. Waschibky, K. Weishaupt, S. Hild, O. Marti *Pulsed Force Mode: A new method for the investigation of surface properties* *Surface and Interface Analysis*, 27:336-340, 1999

- [Kro00] H.U. Krotil *CODYMode® Scanning Force Microscopy: The Concurrent Measurement of Adhesion, Friction and Viscoelasticities* Dissertation, Experimentelle Physik, Universität Ulm, 2000
- [Kum94] A. Kumar, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides *Patterning self-assembled monolayers* Langmuir, 12, 1498-1511, 1994
- [Lee03] J.N. Lee, C. Park, G.M. Whitesides *Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices* Anal. Chem. 2003, 75, 6544-6554
- [Lov01] J.C. Love, D.B. Wolfe, H.O. Jacobs, G.M. Whitesides *Microscope Projection Photolithography for Rapid Prototyping of Masters with Micron-Scale Features for Use in Soft Lithography* Langmuir 2001, 17, 6005-6012
- [Lüt93] R. Lüthi, H. Haefke, K.P. Meyer, E. Meyer, L. Howald, H.J. Güntherodt *Surface and domain structures of ferroelectric crystals studied with scanning force microscopy* J. Appl. Phys. 1993, Vol. 74
- [Marti92] O. Marti, J. Colchero *Reibungsmikroskopie* Phys. Bl., 12, 1007-1009, 1992
- [Mau92] D. Maugis *The JKR-DTM Transition using a Dugdale Model* Journal of Colloid and Interface Science 1992, 150(1), 243
- [Mehr91] M. Mehregany, Y.-C. Tai *Surface micromachined mechanisms and micromotors* J. Micromech. Microeng., 1 (1991), 73 - 85
- [Menz93] W. Menz, P. Bley *Mikrosystemtechnik für Ingenieure* VCH Verlag, Weinheim, (1993)
- [Mey88] G. Meyer und N.M. Amer *Novel optical approach to atomic force microscopy* Appl. Phys. Lett. 53 (12), 1045, 1988

- [Mey90] G. Meyer, N.M. Amer *Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope* Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 20, 2089 - 2091
- [Mey90(2)] G. Meyer, N.M. Amer *Optical-beam-deflection atomic force microscopy: The NaCl (001) surface* Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 21, 2100 - 2101
- [Mly90] J. Mlynek, J. Colchero, O. Marti *Combined scanning force and friction microscopy* Nanotechnology 1990, 1, 141 - 144
- [Moc05] U. Mock, T. Michel, C. Tropea, I. Roisman, J. Rühe *Drop impact on chemically structured arrays* J. Phys.: Condens. Matter, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 17, 2005, 595-605
- [Mol97] S. Molitor, J. Miltat und L. Belliard. *MFM Messungen an Co/Pt Multischichten* OMICRON Vakuumphysik GmbH / Universit   Paris-Sud (F) (1997)
- [Mor01] P.M. Morana, C. Robert *Microstamping of freestanding bipolymer features* Appl. Phys. Lett. 2001, Vol. 78, No. 23
- [Pea02] R.F. Pease *Imprints offer Moore* Nature 2002, 417, 802-803
- [Pen99(1)] B. Peng, D. Johannsmann, J. Rühe *Polymer brushes with liquid crystalline side chains* Macromolecules, Vol. 32, 1999, 6759-6766
- [Pet82] K.E. Petersen *Silicon as a mechanical material* Proc. IEEE, 70 (1982) 5, 420 - 457
- [Pie99] O. Pietrement, J.L. Beaudoin and M. Troyon *Tribology Letters* 1999, 7, 213-220
- [Poi96] G.E. Poirier, E.D. Pylant *The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111)* Science 1996, 272, 1145

- [Pom99] T. Pompe, A. Fery, S. Herminghaus, A. Kriele, H. Lorenz and J.P. Kotthaus *Submicron contact printing on silicon using stamp pads* Langmuir 1999,15, 2398-2401
- [Pru98] O. Prucker, J. Rühe *Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles* Macromolecules, Vol. 31, 1998, 602-613
- [Pru98(2)] O. Prucker, J. Rühe *Polymer layers through self-assembled monolayers of initiators* Langmuir, Vol. 14, 1998, 6893-6898
- [Pru98(3)] O. Prucker, J. Rühe *Synthesis of poly(styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators* Macromolecules, Vol. 31, 1998, 592-601
- [Qua86] C.F. Quate, C. Gerber, G. Binnig *Atomic Force Microscope* Phy. Rev. Lett. , 56, 930-933, 1986
- [Rai97] P. Rai-Choudhury *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication* SPIE Optical Engineering Press, Vol.1, Bellingham WA., 1997
- [Reg03] R.A. Register *On the straight and narrow* Nature 2003, 424, 378-879
- [Roe95] Römpp *Chemie Lexikon* Thieme-Verlag, Stuttgart, (1995)
- [Ros97] A. Rosa, E. Weilandt, S. Hild, O. Marti *Simultaneous measurement of viscoelastic, electrostatic and adhesive properties by sfm* Measurements Science and Technology 8, 11:1333, 1997
- [Ros97(2)] A. Rosa *Der PFM als kraftmikroskopische Untersuchungsmethode für unterschiedlich gefüllten Naturkautschuk bei linearer Deformation*, Shaker Verlag Aachen 1997
- [Roz03] N. Rozlosnik, M.C. Gerstenberg, N. B. Larsen *Effect of Solvents and Concentration on the Formation of a Self-Assembled Mono-*

- layer of Octadecylsiloxane on Silicon (001)* Langmuir 2003, 19, 1182-1188
- [Rue98] J. Rühe, *Effects of surface modification of glass beads with poly(acrylic acid)* Macromol. Symp. 126 (1998), 215-222
- [Rue98(2)] J. Rühe *Polymers grafted from solid surfaces* Macromolecular Symposia, Vol. 126, 1998, 215-222
- [Sai99] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann und J. Berger; *Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies*, J. Appl. Phys. 1999, 86, 9, 5245-5248
- [Sag80] J. Sagiv *Organized Monolayers by Adsorption 1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid Surfaces* J. Am. Chem. Soc., 102, 92, 1980
- [Sar91] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, 1991
- [Schm03] U. Schmelmer, R. Jordan, W. Geyer, W. Eck, A. Götzhäuser, M. Grunze, A. Ulman *Surface-Initiated Polymerization on Self-Assembled Monolayers: Amplification of Patterns on the Micrometer and Nanometer Scale* Macromolecules, Vol. 39, 2003, 412
- [Schr00] H. Schröder *Modell des anisotropen Ätzens von einkristallinem Silizium in wässrigen KOH-Lösungen* Dissertation 2000, Technischen Universität Berlin
- [Sco01] Scott T. Brittain, Olivier J.A. Schueller, Hongkai Wu, S. Whitesides, G.M. Whitesides *Fabrication of Small, Three-Dimensional, Metallic Structures* J. Phys. Chem. B, 105, 347-350
- [Sen03] V. Senkovskyy *Thin Polymer Films on non-polymer Substrates* Dissertation, Experimentelle Physik, Universität Ulm, 2003

- [Seidl90] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel *Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I. Orientation dependence and behaviour of passivation layers* J. Electrochem. Soc. 1990, 137, Heft 11 , 3612-3626
- [Sma62] A. Smakula *Einkristalle - Wachstum, Herstellung und Anwendung* Springer-Verlag, Berlin, (1962)
- [Spi03] P. M. Spizig *Dynamische Rasterkraftmikroskopie* Dissertation, Universität Ulm, 2003
- [Sti96] T. Stifter *Kraftwechselwirkung im Rasterkraftmikroskop bei elektrochemischer Potentialkontrolle* Diplomarbeit, Universität Ulm, 1996
- [Sti98] T. Stifter, E. Weilandt, O. Marti und S. Hild *Influence of the topography on adhesion measured by SFM* Appl. Phys. A 66, 597, 1998
- [Sti20] T. Stifter, Doktorarbeit 2000, Experimentelle Physik, Universität Ulm
- [Sug94] T. Sugawara, T. Matsuda *Novel surface graft copolymerization method with micron-order regional precision* Macromolecules 1994, 27, 7809
- [Tho96] D. Thománek: *Theory of Atomic-Scale Friction in: Scanning Tunneling Microscopy III*, 2 nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [Tse05] A. Tserepi, E. Gogolides, K. Tsougeni, V. Constantoudis *Tailoring the surface topography and wetting properties of oxygen-plasma treated polydimethylsiloxane* J. Appl. Phys. 2005, 98, 113
- [Tro95] G. Trovar, S. Paul, W. Knoll, O. Prucker, J. Rühle *Patterning molecular thin films of polymers - new methods for photolithographic structuring of surfaces* Supramolecular Science, Vol. 2, 1995, 89-98

- [Ulm95] A. Ulman *Organic thin films and surfaces: Directions for the Nineties* Academic Press 20 (1995)
- [Wal89] W. Walcher, *Praktikum der Physik*, B.G.Teubner, Stuttgart, 1989
- [Wang05] M. Wang, K. M. Liechti, Q. Wang, J. M. White *Self-Assembled Silane Monolayers: Fabrication with Nanoscale Uniformity* Langmuir 2005, 21, 1848-1857
- [Wie94] R. Wiesendanger *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press , 1994
- [Wie96] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt *Scanning Tunneling Microscopy I-III*, Springer-Verlag, Berlin, 3 rd ed. 1996
- [Wil96] J.L. Wilbur, A. Kumar, H.A. Biebuyck, E. Kim, G.M. Whitesides *Nanotechnology*, 7, 452-457, 1996
- [Will74] R. Williams, A.M. Goodman *Wetting of thin layers of (SiO₂) by water* Appl. Phys. Lett., 25 (1974) 10, 531 - 532
- [WITec] WITec: Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH
- [Wol04] D.B. Wolfe, J.C. Love, B.D. Gates, G.M. Whitesides *Fabrication of planar optical waveguides by electrical microcontact printing* Appl. Phys. Lett. 2004, Vol. 84, No. 10, 1623-1625
- [Xia95] Y. Xia, M. Mrksich, E. Kim, G.M. Whitesides *Microcontact printing of octadecylsiloxane on the surface of silicone dioxide and its application in microfabrication* J. Am. Chem. Soc., 117, 1506-1547, 1995
- [Xia98] Y. Xia, G.M. Whitesides *Reduction in size of features of patterned surfaces generated by microcontact printing with mechanical compression of stamps* Adv. Mater, 5, 471, 1998

- [Xia98(2)] Y. Xia, G.M. Whitesides *Soft Lithography* Angew. Chemie, 110, 568-594, 1998
- [Zac05] M. Zacharias, P. Werner *Das Wachstum von Nanodrähten* Physik Journal 2005, 5, 29-34
- [Zen02] H. Zengin, B. Hu, J.A. Siddiqui, R.M. Ottenbrite *Effects of surface modification of glass beads with poly(acrylic acid)* Designed Monomers & Polymers, Volume 5, Numbers 2-3, 2002, pp. 173-182(10)
- [Zhao] S. Zhao, F. Denes, S. Manolache, R.W. Carpick *Nano-Scale Topographic Control of Polymer Surfaces via Buckling Instabilities* University of Wisconsin - Madison, Madison WI 53706 USA

Publikationen

- P. Barth, H.-U. Krottil, V. Senkowsky, S. Minko, S. Hild, O. Marti *Pulsed Force Rasterkraftmikroskopie: Charakterisierung von lateral strukturierten Si-Oberflächen mittels Mikrokontaktdrucktechnik* DPG Frühjahrstagung 2000
- H.-U. Krottil, P. Barth, S. Hild, O. Marti *Microcontact Printed Self-Assembled Silane Monolayers: Investigation in Pulsed Force Mode SFM* International Discussion Meeting 1999, MPI Mainz
- V. Senkowsky, P. Barth, S. Hild, O. Marti *Fabrication of patterned polymer films using templates prepared by microcontact printing* Molecular systems and devices. Workshop of the Graduate College 'Molecular Organisation and Dynamics at Interfaces' and the SFB 569 'Hierarchic Structure Formation and Function of Organic-Inorganic Nanosystem', Ulm 2001
- P. Barth, V. Senkowsky *Verfahren zur Oberflächenstrukturierung* Patent DE 199 49 993.4 C1, Mai 2001
- P. Barth, V. Senkowsky, S. Hild, O. Marti *Mit organischen Monoschichten lateral strukturierte Oberflächen: Basis für die Herstellung von funktionalen Nanostrukturen* Klausurtagung Ulm Juni 2001

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Peter Barth
Geburtsdatum: 11. Oktober 1964
Geburtsort: Ulm
Familienstand: verheiratet
Kinder: eine Tochter, geb. 04.04.05

Berufserfahrung

seit 04/2003: Patent Professional,
Mahle International GmbH, Stuttgart

Universitäre Ausbildung

10/1999 – heute: Doktorarbeit,
Abteilung Experimentelle Physik
09/1998 – 09/1999: Diplomarbeit,
Abteilung Experimentelle Physik
10/1989 – 08/1998: Studium der Physik an der Universität Ulm

Schulische und berufliche Ausbildung

1987 – 1989: Technische Oberschule,
Ferdinand-von-Steinbeis-Schule Ulm,
Abschluß: fachgebundene Hochschulreife

- 1986 – 1987: Berufsaufbauschule,
Ferdinand von Steinbeis Schule Ulm,
Abschluß: Fachschulreife
- 1983 – 1986: Selbständig als Schreiner
- 1980 – 1983: Berufsausbildung zum Facharbeiter des
Schreiner -\ Glaserhandwerks
- 1971 – 1980: Grund- und Hauptschule, Heroldstatt

Betriebswirtschaftliche Weiterbildung

- 10/2000 – 07/2001: IHK-Zertifikate: Betriebsführung und Controlling:
Allg. Betriebswirtschaftslehre I + II,
Steuerrecht des Unternehmens,
Unternehmensrecht und Recht des Kaufmanns,
Buchführung I + II,
Kosten- und Leistungsrechnung I + II,
Integrierte Planung

sonstige Tätigkeiten

- 1992 – 1998: Mitarbeiter in Produktion und EDV,
Süddekori Druckerei GmbH, Laichingen
- 1990 – 1995: Mitarbeiter in Planung und Montage,
Bohnacker Ladeneinrichtungen GmbH, Blaubeuren

Danke

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Abteilung Experimentelle Physik, Universität Ulm, bedanken. Das gute Arbeitsklima, und insbesondere die entgegengebrachte Unterstützung, haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn **Prof. Dr. Othmar Marti**, der mir die Möglichkeit gab diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen und mich trotz meiner mittlerweile 3-jährigen Abwesenheit von der Abteilung nie drängte endlich abzugeben, sondern nur bei den ganz seltenen Treffen von Promotionsprüfungen anderer Abteilungsmitglieder lächelnd sagte: ‘Sie sind der nächste‘! Ganz besonders erwähnen möchte ich hier, die großartige Unterstützung und die Lösung meiner L^AT_EX-Probleme und nicht zuletzt die fruchtbaren Diskussionen und die gute Betreuung während meiner Promotion.

Herrn **Prof. Dr. Peter Reinecker**, der freundlicherweise die Erstellung des Zweitgutachtens übernahm.

Volodymyr Senkovskyy für die großartige Zusammenarbeit und seine herausragenden chemischen Fähigkeiten, welche entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Danke auch für deine Freundschaft, die für mich eine ganz besondere Bereicherung darstellt.

Ulrich Krottil für viele hilfreiche Diskussionen, die sehr wichtig für meine Arbeit waren. Nicht zu vergessen unsere grandiosen Tischtennis-Spiele, einfach super klasse!

Den Postdocs **Dr. Sabine Hild** und **Dr. Andreas Döring** für viele Anregungen und Diskussionen.

Dr. Goedhe vom Paul Scherrer Institut in der Schweiz, für die Herstellung und die kostenlose Überlassung des Masters.

Gerhard Volkswinkler für seine großartige Hilfe bei allen elektronischen Problemen.

Dr. Tilger für die präzise und schnelle Patentanmeldung.

Tamara Stadter für ihre großartige Unterstützung bei den Anmeldeformalitäten im Promotionssekretariat.

Den Ehemaligen aus der ExPhysik: **Wolfgang Striebel** als meinen Zimmerkollegen, **Thomas Stifter**, **Matthias Wellhöfer**, **Andreas Boger**, **Kai Schroth**, **Peter Spitzig**, **Marcell Ott** und speziell **Holger Schieferdecker** für seine motivierenden Emails und seine Fern-Unterstützung bei L^AT_EX-Fragen.

Den ‘alten Hasen‘ der Abteilung: **Prof. Dr. Pietralla**, **Dr. Heise** und **Dr. Asbach**, für viele wertvolle Tips und Anregungen.

Meiner Schwägerin **Kerstin Ruess-Gassmann** für das zeitaufwendige Korrekturlesen.

Und nicht zuletzt möchte ich mich an dieser Stelle bei meiner Frau **Carola** und meiner Tochter **Aline Sophie** bedanken, die im letzten Jahr und vor allem in den letzten 6 Wochen Urlaub (FULLTIME) viele Entbehrungen hinnehmen mussten und mich dennoch liebevoll und mit viel Verständnis unterstützt haben. Aline Sophie sagte immer an Papas geschlossener Bürotür: ‘Auf, Auf,...‘ woraufhin meine Frau ihr erklärte: ‘Nein, Nein, Papa muss jetzt arbeiten...‘! Meine Lieben, das hat jetzt ein ENDE!

Erklärung

Hiermit bestätige ich, daß ich diese Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden durch Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Peter Barth