



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7151

Konstruktive Lithographie mit selbstorganisierenden metall-organischen Systemen

M. Barczewski

Institut für Nanotechnologie

Juli 2005

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7151

**Konstruktive Lithographie mit
selbstorganisierenden metall-organischen
Systemen**

Matthias Barczewski

Institut für Nanotechnologie

Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2005

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-071515

Konstruktive Lithographie mit selbstorganisierenden metall-organischen Systemen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Matthias Barczewski
aus Baden-Baden

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 2004

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schimmel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Elmar Dormann

Zusammenfassung / Abstract

Konstruktive Lithographie mit selbstorganisierenden metall-organischen Systemen

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein neuartiges Verfahren zum selbstorganisierten Aufbau einer metall-organischen Schicht beschrieben. Diese bislang nicht in der Literatur beschriebenen Schichten wachsen auf metallischen Unterlagen, wobei sich organische Thiolmoleküle unter Verbrauch des Substratmetalls sukzessive zu einem metall-organischen Festkörper verbinden. Aufgrund ihrer Eigenschaft, substratinduziert unter Einbau der Metallsubstratome zu wachsen, wurden diese Schichten von uns als »Substrate-Consuming Metal-Organic Layers« (SCMOLs) benannt. Mit zahlreichen analytischen Methoden wie Rutherford Back-Scattering (RBS), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurden Informationen über das Wachstumsverhalten und die Morphologie eines SCMOL-Modellsystems gewonnen und Modelle über den molekularen Aufbau erstellt, die widerspruchsfrei die Meßdaten erklären. Theoretische Berechnungen, die an unserem Institut durchgeführt wurden, stützen diese Modelle. Durch erste Experimente an anderen Systemen wurde gezeigt, daß die Erzeugung solcher Schichten nicht auf dieses Modellsystem beschränkt ist, sondern eine ganze Molekülklasse zur Schichtbildung geeignet ist.

Aufgrund ihrer substratkonsumierenden Eigenschaft wachsen SCMOL-Schichten fast ausschließlich in Richtung senkrecht zur Oberfläche. Dies bedingt neben einem anisotropen molekularen Aufbau, der mittels Röntgenkleinwinkelstreuung nachgewiesen wurde, auch die Möglichkeit, dieses Wachstum für eine neue Art der Lithographie einzusetzen, die einen unkonventionellen Weg der dreidimensionalen, z-anisotropen Strukturierung darstellt (»Bottom-Up«-Lithographie). Das Metallsubstrat, dessen Dicke im ein- oder zweistelligen Nanometerbereich liegt und das durch eine 1–2 nm dicke, durch einen Stempelprozeß lateral definiert aufgebrachte Monolage vorstrukturiert wird, wird dabei durch den anisotropen Wachstumsprozeß in eine dreidimensionale Struktur umgewandelt, deren Dicke im Bereich vieler hundert Nanometer liegen kann. Dabei ist es mit geeigneter Vorstrukturierung möglich, lithographisch höchst anspruchsvolle oder bislang unerreichbare Aufgaben zu lösen, beispielsweise die Herstellung von verdeckten Röhren (Tunnels). Durch erste Versuche der nanoskaligen Vorstrukturierung mittels AFM wird schließlich die Eignung dieses Ansatzes für die Erzeugung nanoskaliger Strukturen demonstriert.

Constructive lithography with self-organizing metal-organic systems

In the course of this work a novel procedure for the self-organized assembly of metal-organic layers is described. These layers, which to our knowledge have not yet been described in the literature, grow from metal substrates. The organic molecules gradually combine with the metal atoms of the substrate to build-up a metal-organic solid. During this process the metal atoms are essentially consumed by the organics, and for this reason we call these layers "Substrate-Consuming

Metal-Organic Layers” (SCMOLs). Various experimental methods including Rutherford Back-Scattering (RBS), Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and Atomic-Force Microscopy (AFM) were applied to gather information about the growth behaviour and morphology of a SCMOL model system. A model of the molecular architecture, which is backed by theoretical calculations performed in our institute, was established to consistently explain the observed properties. Preliminary results on other systems indicate that the capability of producing such layers is not limited only to one model system, but to a whole class of molecules.

Because of their substrate-consuming growth behaviour the SCMOL grow almost exclusively in the direction perpendicular to the plane of the sample surface. Apart from the resulting anisotropic molecular morphology which was verified with SAXS, this growth behaviour can be used for a completely new type of lithography which represents an unconventional way of producing three-dimensional, z-anisotropic structures (“Bottom-Up” Lithography). The metal substrates, with thicknesses in the low nanometer range, are structured by covering them with laterally defined 1–2 nm thick monolayers by a printing process. These two-dimensional patterns are then transformed by an anisotropic growth process into three-dimensional structures with possible thicknesses in the range of many hundreds of nanometers. With suitable pre-structuring of the substrate, it is possible to create sophisticated z-anisotropic features or to solve previously unachievable tasks, e.g. the generation of embedded tubes (tunnels) in the layers, by self-organization. First experiments with nanoscale pre-structured substrates by AFM-tip-induced structuring show the suitability of this approach for the production of nanoscale self-organized structures.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Self-Assembled Monolayer (SAM)	5
2.3	Thiolate und Dithiolate	8
2.4	Coumarine und Photodimerisation	12
3	Experimentelle Methoden	15
3.1	Analytik	15
3.1.1	Rutherford Back-Scattering (RBS)	15
3.1.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	18
3.1.3	Röntgenbeugung (XRD)	19
3.2	Mikroskopie	21
3.2.1	Optische Mikroskopie	21
3.2.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	22
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	25
3.2.4	Focused Ion Beam (FIB)	29
4	Präparative Methoden	31
4.1	Substrate	31
4.1.1	Siliziumsubstrate	31
4.1.2	Polyimid-Substrate für die Röntgenbeugung	31
4.2	Magnetron-Sputtern (Kathodenzerstäubung) und Aufdampfen	32
4.3	Reaktives Ionenätzen (Reactive Ion Etching (RIE))	34
4.3.1	Oxidation der Metallschichten	35
4.3.2	Selektives Ätzen des Stempelmasters	36
4.4	Lösungen: Coumarin und Disulfid	38
4.5	Lichtquellen und Photodimerisierung	38
4.6	Micro-Contact Printing (μ CP)	40
5	Substrate Consuming Metal Organic Layer (SCMOL)	47
5.1	Bildung der SCMOL	47
5.1.1	Substrat	47
5.1.2	Selbstorganisierende Moleküle	47
5.1.3	Schichtherstellung	49
5.2	Strukturuntersuchungen der Schicht	50
5.2.1	Analyse mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)	50
5.2.2	Schichtuntersuchungen mit Rutherford Back-Scattering (RBS)	52
5.2.3	Röntgenuntersuchungen (XRD und SAXS)	55
5.2.4	Struktur getemperter Schichten	60
5.3	Schichtmodell der SCMOL	64
5.3.1	Theoretisches Modell der Ag-S-Koordination	68
5.3.2	Röntgenuntersuchungen der Ag-S-Stäbe	68

5.3.3	Wachstumsmechanismus der Schicht	71
5.4	Relevante Parameter für die Schichtbildung	72
5.4.1	Schichtbildung auf verschiedenen Metallsubstraten	72
5.4.2	Änderungen des Schichtwachstums bei verschiedener Photodimerisation (»Aktivierung«) von Lösungen	74
5.4.3	Einfluß des Sauerstoffgehalts der Lösung auf das Schichtwachstum	74
5.5	Stabilität und Schichtabbau	75
5.5.1	Chemische Stabilität der Schichten	75
5.5.2	Kontrollierter photoaktivierter Schichtabbau	75
5.6	SCMOL-Bildung mit weiteren zwei- oder mehrfach thiolterminierten Molekülen .	76
5.7	Zusammenfassung	78
6	»Bottom-Up«-Lithographie mittels dreidimensionaler Selbstorganisation	81
6.1	Positiv-Lithographie	81
6.1.1	Vorstrukturierung und Schichtbildung	83
6.1.2	Ergebnisse der Positiv-Lithographie	84
6.2	Negativ-Lithographie durch invertierte Vorstrukturierung	86
6.2.1	Ergebnisse der Negativ-Lithographie	88
6.2.2	Tunnelbildung und Wachstumsmechanismus	89
6.3	Übergang zum nanoskaligen Regime	92
6.3.1	Freitragende Nanostrukturen	92
6.3.2	Vorstrukturierung mit dem AFM	93
6.4	Zusammenfassung und Ausblick	95
7	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Anhang	101
A.1	Synthese und Charakterisierung	101
A.1.1	Coumarinderivat (CD)	101
A.1.2	N,N'-Bis-(6-mercaptohexyl)-4,4'-bipyridinium dibromide	103
A.2	RBS-Modellbildung für Coumarin-Ag-Schichten	105
A.3	RIE-Parameter für selektives Ätzen von PMMA und SiO _x	109

Akronyme

AFM	Atomic Force Microscope	SCMOL	Substrate-Consuming Metal-Organic Layer
CD	Coumarinderivat	SPM	Scanning Probe Microscopy
CVD	Chemical Vapour Deposition	STM	Scanning Tunneling Microscope
DC	Gleichstrom (Direct Current)	TEM	Transmissionselektronenmikroskop
DDT	1-Dodecanthiol	THF	Tetrahydrofuran
ECT	1-Eicosanthiol	UHV	Ultrahochvakuum
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	VLSI	Very Large Scale Integration
EZ	Elementarzelle	XRD	X-Ray Diffraction
FIB	Focused Ion Beam	vdW	van der Waals
HV	Hochvakuum		
MIBK	Methylisobutylketon		
μCP	Micro-Contact Printing		
MUD	11-Mercapto-1-undecanol		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		
ODT	1-Octadecanthiol		
PDMS	Polydimethylsiloxan		
PMMA	PMMA Polymethylmethacrylat		
PSD	Position Sensitive Detector		
PTFE	Polytetrafluorethylen		
PVD	Physical Vapour Deposition		
RBS	Rutherford Back-Scattering		
REM	Rasterelektronenmikroskop		
RF	Radiofrequenz		
RIE	Reactive Ion Etching		
RMS	Root Mean Square		
SAM	Self-Assembled Monolayer		
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering		

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die in unserer Arbeitsgruppe gemachte Entdeckung, daß bestimmte thiolterminierte organische Moleküle in der Lage sind, auf metallischen Oberflächen spontan mehrere hundert Nanometer dicke Schichten zu bilden. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, daß dies bevorzugt bei zwei- oder mehrfach thiolterminierten Molekülen und der Verwendung von Silber- oder Kupfersubstraten zu beobachten ist, wobei die Metallatome der Oberfläche bei der Schichtbildung in die Schicht eingebaut werden, d.h. das Substrat beim Schichtaufbau verbraucht wird. Wegen dieser Art der Schichtentstehung wird die so entstandene metall-organische Schicht hier Substrate-Consuming Metal-Organic Layer (SCMOL) genannt.

Diese selbstorganisierte Ausbildung eines geordneten metall-organischen Multilagensystems unterscheidet sich fundamental von der Selbstorganisation bisher beobachteter thiolterminierter organischer Moleküle. Bei der Selbstorganisation von einfach thiolterminierten Alkanketten (Alkanthiolen) auf Münzmetalloberflächen, wie z.B. Gold, Silber und Kupfer wurde bisher nur die Ausbildung zweidimensional selbstorganisierter Monolagen (Self-Assembled Monolayer (SAM)) beobachtet, die je nach Länge der Alkankette eine Dicke von einem bis drei Nanometern haben [1]. Ein Einbau von Substratatomem zum Aufbau einer viele hundert Monolagen dicken metall-organischen Schicht wurde auch bei Verwendung von Alkandithiolen, d.h. zweifach thiolterminierten Alkanketten nicht berichtet; in einigen Fällen wurde allerdings der Aufbau wenige Monolagen dicker Multilagenschichten beobachtet, wobei dieser Schichtaufbau im Gegensatz zu den SCMOL-Schichten durch Anlagerung weiterer organischer Moleküle aus der Lösung entsteht, d.h. das Metallsubstrat bleibt vom weiteren Schichtaufbau unbeeinflusst [2].

In dieser Arbeit wird die Morphologie und das Wachstumsverhalten dieser neuartigen Schichten an einem aus einem zweifach thiolterminierten Coumarinphotodimer und dünnen Silber- oder Kupferfilmen bestehenden Modellsystem untersucht. Es wird gezeigt, daß die Schichtbildung lateral hochselektiv ist, was bedeutet, daß sich SCMOL-Schichten nur über metallbedeckten Bereichen der Oberfläche eines Substrates ausbilden, wobei die erreichbare maximale SCMOL-Schichtdicke linear mit der Dicke des ursprünglichen Metallsubstrats korreliert ist. Für das Modellsystem ergibt sich ein Schichtdickenverstärkungsfaktor von etwa 30, die resultierende SCMOL-Schichtdicke ist also ungefähr 30fach größer als die der ursprünglich vorhandenen Metallschicht. Als Grund für diese substratinduzierte SCMOL-Schichtdickenabhängigkeit kann der stöchiometrische Einbau der Metallatome in die SCMOL-Schicht identifiziert werden: Das Ag:S-Verhältnis in den Schichten ist eins, d.h. für jedes zwei Schwefelatome enthaltende organische Molekül werden zwei Metallatome in die Schicht eingebaut. Dies ermöglicht eine sehr genaue Kontrolle der SCMOL-Schichtdicke über die Auswahl der Schichtdicke des ursprünglichen Metallfilms. Das Schichtwachstum erfolgt ohne weitere äußere Eingriffe selbstorganisiert durch bloßes Einbringen des Substrates in eine Lösung des organischen Moleküls oder ganz einfach aus der Gasphase. Nach dem vollständigen Einbau der Metallsubstratatomem bricht das Schichtwachstum ab. Die dreidimensionale Schichtbildung und maximale Schichtdickenbildung ist also im eigentlichen Sinne selbstorganisiert. Röntgenographische Untersuchungen der SCMOL zeigen neben einer nahgeordneten Schichtstruktur deren anisotropen Aufbau bezüglich der Substratoberfläche. Durch diesen Umstand wird die hohe laterale Selektivität und die Anisotropie des Schichtwachstums verständlich.

Diese Eigenschaften der SCMOL ermöglichen eine in dieser Arbeit entwickelte neuartige Lithographiemethode: Bei lateraler Vorstrukturierung eines Silber- oder Kupferfilms auf einem Substrat findet das SCMOL-Schichtwachstum nur an den freiliegenden Metallflächen statt, d.h. die dünne metallische Vorstruktur wird 30fach verstärkt in die dritte Dimension übertragen. Da-

bei bleibt durch die laterale Selektivität die Auflösung der Vorstrukturierung beim Schichtwachstum erhalten und es entstehen randscharfe, viele hundert Nanometer hohe SCMOL-Strukturen mit Kantenwinkeln größer 80° , was bei dreidimensionalen selbstorganisierten Strukturen bisher nicht beobachtet wurde. Chen et al. [3] erzeugen nach UV-Passivierung von Teilen eines SAM durch Polymerisation Schichten von 500 nm Höhe, die allerdings einen Kantenwinkel von 25° erreichen, d.h. die erreichte Randschärfe liegt nur bei $2\ \mu\text{m}$. Bei einem anderen Verfahren, welches von Pomerantz et al. erstmals vorgestellt wurde [4], werden in mehreren Iterationsschritten verschiedenartige Moleküllagen übereinandergestapelt [5–8]. Auch hier werden sehr viel schlechtere Randauflösungen und nur Schichtdicken im Bereich von einigen zehn Nanometern erreicht. Die Begrenzung der Schichtdicke ist eine Folge des vertikal nicht selbstorganisierten Schichtaufbaus: Die einzelnen Lagen werden bei diesen Methoden einzeln, beispielsweise durch Einbringen der Substrate in verschiedene Lösungen, begleitet von verschiedenen Zwischenprozeduren, aufgebaut. Es findet hierbei also kein echter selbstorganisierter Aufbau in vertikaler Richtung statt.

Die in dieser Arbeit vorgestellte SCMOL-basierte Lithographiemethode kann prinzipiell in zwei Varianten durchgeführt werden, welche zu jeweils komplementären Strukturen führen: Bei der als Positiv-Lithographie bezeichneten Methode wird die Vorstrukturierung über eine Passivierung von Bereichen der Metalloberfläche durch Belegung mit einem SAM aus Alkanthiolen realisiert. Diese Vorstrukturierung des SAM kann z.B. im Mikrometerbereich durch Micro-Contact Printing (μCP) oder im nanoskaligen Regime durch »Molecular Editing« mit Rastersondenmethoden geschehen. Bei der anschließenden SCMOL-Schichtentwicklung entstehen dreidimensionale Mikro- oder Nanostrukturen aus den nicht bedeckten Metallbereichen und es verbleiben SAM-bedeckte nanometerdünne metallische Bereiche zwischen den SCMOL-Schichten, die z.B. als Leiterbahnen oder für weitere Lithographieprozesse genutzt werden können. Bei der zweiten, hier Negativ-Lithographie genannten, Methode werden Teile des Metallfilms nicht nur abgedeckt, sondern zusätzlich die unbedeckten Metallbereiche durch Ätzprozesse entfernt bzw. dreidimensional strukturiert. Durch das besondere Wachstumsverhalten der SCMOL-Schichten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Schichtwachstum nicht an der Oberfläche der bereits gebildeten Schicht, sondern an der Grenzfläche des Metallfilms mit der bereits gebildeten Schicht stattfindet, werden dreidimensionale Strukturen des Metallfilms dickenverstärkt und, zu einer zur Substratoberfläche parallelen Ebene gespiegelt, in die SCMOL-Schicht überführt. Die so entstehenden dickenverstärkten SCMOL-Strukturen stehen also bezüglich der konstituierenden Metallstruktur auf dem Kopf. Dieses Verfahren eröffnet somit die Möglichkeit, durch recht einfach zu realisierende dreidimensionale Oberflächenstrukturierung des Metallfilms, invertierte dreidimensionale Nanostrukturen, z.B. abgedeckte nanoskalige Kanäle zu erzeugen. Solche Strukturierungsaufgaben sind mit konventionellen Lithographieverfahren nur sehr schwer oder überhaupt nicht zu lösen. Die Schichtbildung durch dreidimensionale Selbstorganisation in Verbindung mit der vertikalen Umkehrung der Vorstruktur beim Schichtaufbau rechtfertigt die Benennung dieser Lithographiemethode als »Bottom-Up«-Lithographie in zweifachem Wortsinn und hebt sie von den konventionellen »Top-Down«-Methoden bzw. den mit zweidimensionaler Selbstorganisation durchgeführten Methoden ab.

Schwerpunkte dieser Arbeit sind die erstmalige experimentelle Beschreibung der SCMOL-Schichtbildung und des Schichtaufbaus sowie die Untersuchung wesentlicher Parameter der Schichtbildung an einem Modellsystem. Durch verschiedenartige experimentelle Methoden wird die Morphologie der Schicht untersucht und ein Modell des Schichtaufbaus und des Wachstumsverhaltens erstellt, welche durch theoretische Berechnungen, die am Institut für Nanotechnologie im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt wurden, gestützt werden. Erste Vorexperimente mit anderen mehrfach thiolterminierten organischen Molekülen zeigen, daß eine ganze Molekülklasse zur Bildung von SCMOL-Schichten und zur »Bottom-Up«-Lithographie geeignet ist und damit strukturierte Schichten für verschiedenste chemische und physikalische Anforderungen erzeugt werden können.

Im zweiten wesentlichen Teil dieser Arbeit werden die selbstentwickelten Lithographiemethoden und die damit erzielbaren Strukturen vorgestellt. Die Möglichkeiten der Erzeugung von

Strukturen, die eine Anisotropie in z-Richtung zeigen, werden an verschiedenen Beispielen demonstriert und es wird gezeigt, daß die minimale Größe derart erzeugter Strukturen bei geeigneter Vorstrukturierung im nanoskaligen Bereich zu finden ist. Erste Experimente und Ergebnisse einer nanoskaligen Vorstrukturierung durch »Molecular Editing« belegen die nanoskaligen Strukturierungsmöglichkeiten mit dieser Methode.

Die Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. In Kapitel 2 werden Grundlagen der Selbstorganisation von SAMs und die Morphologie und Eigenschaften von metall-organischen Thiolen und Dithiolen besprochen, bei denen die Verbrückung des Metalls mit dem organischen Teil sehr ähnlich zu dem der SCMOL-Schichten ist. Der organische Teil des in dieser Arbeit als Modellsystem für die Schichtbildung verwendeten Moleküls besteht aus einem photodimerisierten Coumarinderivat, dessen wichtigste Eigenschaften im Anschluß vorgestellt werden. Das dritte Kapitel rekapituliert kurz die wesentlichen Eigenschaften und physikalischen Grundlagen der verwendeten analytischen Methoden, während das vierte Kapitel den chemischen und physikalischen Methoden der Probenpräparation gewidmet ist. Hier findet sich auch die ausführliche Beschreibung der Herstellungsprozesse des Stempelmasters, der für die laterale Vorstrukturierung mittels μ CP im Rahmen dieser Arbeit angefertigt wurde. Die Herstellung und Untersuchung der SCMOL-Schichten ist das Thema des fünften Kapitels, in dem auch die Modelle des Schichtaufbaus und des Wachstumsverhaltens vorgestellt werden. Wichtige Parameter des Schichtaufbaus und der möglichen Metallsubstrate werden im Anschluß diskutiert, gefolgt von einer Betrachtung der chemischen Stabilität der Schichten und der Demonstration des kontrollierten photoinduzierten graduellen Abbaus von SCMOL-Schichten, was eine Besonderheit der Schichten ist, die mit dem verwendeten Modellsystem erzeugt wurden. Im sechsten Kapitel wird das neue Verfahren der »Bottom-Up«-Lithographie und ihrer Untergruppen, der Positiv- und Negativ-Lithographie, vorgestellt. Die Möglichkeiten dreidimensionaler und nanoskaliger Strukturierung werden aufgezeigt und abschließend eine Möglichkeit der nanoskaligen Vorstrukturierung demonstriert. Das siebte Kapitel dient der zusammenfassenden Diskussion der vorgestellten Ergebnisse.

1 Einleitung

2 Grundlagen

2.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften und der Aufbau der für diese Arbeit relevanten Materialien beschrieben bzw. die in der Literatur erwähnten, z.T. verschiedenen Modelle gegenübergestellt.

Im ersten Abschnitt wird die Struktur und das Bildungsverhalten von SAM aus Alkanthiolen und Alkandithiolen dargestellt. Eine weitere wichtige Materialgruppe sind die sogenannten Alkanthiolate. Auf die molekularen Wechselwirkungen, die zur SAM-Bildung führen, den resultierenden Aufbau und die mesogenen Phasen, die sich temperaturabhängig ausbilden, soll im folgenden Abschnitt eingegangen werden. Der letzte Teil des Kapitels beschäftigt sich mit Coumarinmolekülen und dem schon früh entdeckten Phänomen ihrer wellenlängenabhängigen Photodimerisation und Photospaltung [9].

2.2 Self-Assembled Monolayer (SAM)

Als SAM bzw. selbstorganisierte Monoschicht bezeichnet man eine geordnete Monolage aliphatischer Kettenmoleküle, die sich durch spontane Adsorption auf einem festem Substrat gebildet hat. Die Adsorption kann durch Eintauchen des Substrats in eine Lösung des organischen Moleküls oder aus der Gasphase erfolgen.

Der schematische Aufbau eines SAM-bildenden Moleküls ist in Abbildung 2.1(a) dargestellt. Es besteht aus drei verschiedenen Einheiten: einer zum Substratmaterial affinen Kopfgruppe, einer Alkankette und einer oberflächennahen funktionalisierten Endgruppe.

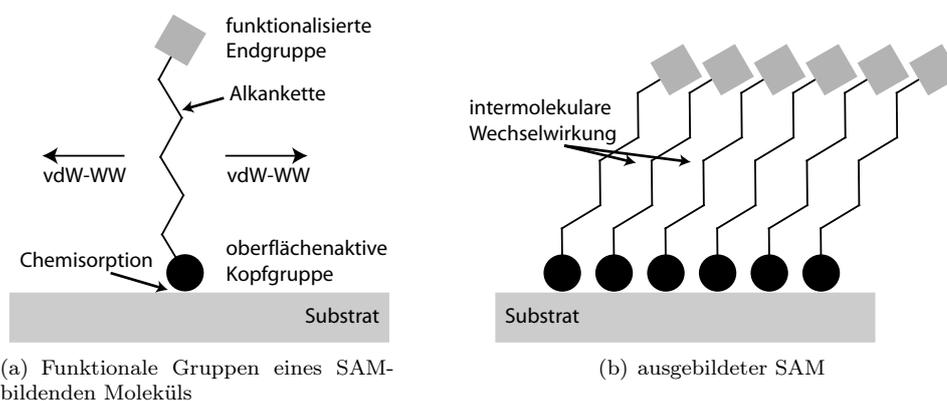


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Self-Assembled Monolayer. Das Molekül besteht aus drei funktionellen Gruppen: der Kopfgruppe, die am Substrat chemisorbiert, einer Alkankette, durch deren intermolekulare van der Waals (vdW)-Wechselwirkung die Ordnung des SAM begünstigt wird, und einer Endgruppe, deren chemische Zusammensetzung und Orientierung die Oberflächeneigenschaften des SAM wesentlich bestimmt.

Verschiedene Gruppen von SAMs werden durch ihre Substrat-Kopfgruppen-Kombination unterschieden. In der Literatur oft erwähnte Kombinationen sind z.B. Fettsäuren auf Oxiden, Alkansilane auf Siliziumoxid, Dialkyldisulfide, Alkanthiole und Alkandithiole auf Gold, Silber und Kupfer. Da in dieser Arbeit nur Alkanthiole und Alkandithiole benutzt wurden, werden nur diese im weiteren behandelt. Ausführliche Darstellungen vieler SAM-Systeme finden sich z.B. bei den Arbeiten von Ulman et al. [1, 10], Wilbur und Whitesides [11], Schreiber [2], Sandhyarani [12] und Duwez [13].

SAMs werden wegen der folgenden günstigen Eigenschaften eingesetzt:

Durch die spontane Selbstorganisation sind SAMs sehr leicht zu präparieren. Im Vergleich z.B. zu Langmuir-Blodgett Filmen ist keine mechanische Beeinflussung für den Filmaufbau nötig; das Einbringen eines geeigneten Substrats in eine Lösung oder in ein Gas des Moleküls reicht aus. Dabei sind SAMs sehr temperaturstabil. Einzeldefekte werden ab 100 °C festgestellt, während über die Ablösung größerer Bereiche durch Aufbrechen der Schwefel-Metall-Bindung erst ab Temperaturen über 170 °C berichtet wird [10]. Gut präparierte SAMs erreichen sehr geringe Defektdichten von nur 90 Punktdefekten/mm² [11], dabei lassen sich durch Änderung des molekularen Aufbaus die Oberflächeneigenschaften des SAM in weiten Bereichen einstellen. So können z.B. mit einer hydrophoben Endgruppe versehene SAMs als Korrosionsschutz eingesetzt werden [14]. Im weiteren sind SAMs als Grundlage für komplexere dreidimensionale Strukturen geeignet, z.B. als Unterlage für weitere Mono- oder Multilagen. Durch geeignete Vorstrukturierung konnten dadurch bereits laterale Strukturen im Bereich einiger zehn Nanometer aufgebaut werden [15–17].

SAM-bildende Alkan(di)thiole sind aliphatische thiolterminierte Kohlenwasserstoffe der Form $S(CH_2)_nX$, ($n \in \mathbb{N}$), wobei durch die Endgruppe X bei Alkanthiolen die Oberflächenenergie des SAM einstellbar ist. In dieser Arbeit wurden meist mit Methyl (CH_3) terminierte Alkanthiole verwendet.

Die treibende Kraft der SAM-Bildung ist die Chemisorption des Schwefels auf den Metallatomen des Substrats in Verbindung mit vdW-Wechselwirkungen zwischen den Alkanketten, die ihre parallele Ausrichtung bewirken.

Der Aufbau eines SAMs aus einer Lösung erfolgt im wesentlichen in den drei, in Abbildung 2.2 dargestellten Schritten:

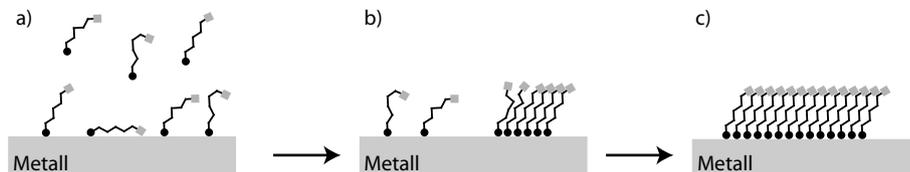


Abbildung 2.2: Schematischer Ablauf des Aufbaus eines SAM in Lösung. a) Oberflächennahe Moleküle binden sich durch Chemisorption und Physisorption an der Oberfläche. b) Jedes ankommende Molekül versucht eine Bindung an der Oberfläche einzugehen, dadurch werden schon adsorbierte Moleküle zusammengeschoben. c) Wenn die Moleküle dicht genug beieinanderliegen, ordnen sich die Alkanketten durch vdW-Wechselwirkung parallel zueinander an und erreichen so einen quasi-kristallinen Aufbau.

Die Alkanthiole adsorbieren auf der Oberfläche des Metallsubstrats. Dies kann durch Chemisorption oder Physisorption geschehen. Wegen der recht hohen exothermen Wechselwirkung (Chemisorption: z.B. 126 kJ/mol (1.3 eV) für die S-Au-Bindung bei Alkanthiolen [2]) versuchen alle in die Nähe der Oberfläche des Substrats kommenden Moleküle eine Bindung einzugehen. Dabei können auch durch vdW-Wechselwirkung physisorbierte, liegende Moleküle aufgerichtet werden. Die Aufrichtung der Moleküle ermöglicht, daß die eher kurzreichweitigen Londonschen Dispersionskräfte (etwa 6–7.5 kJ/mol (0.06–0.08 eV) pro CH_2 , exotherm [18]) – das sind vdW-

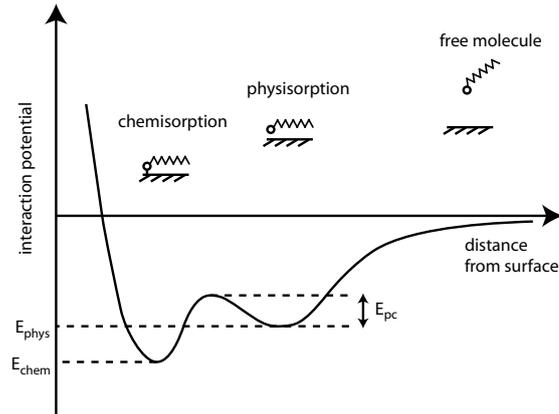


Abbildung 2.3: Schema des Wechselwirkungspotentials zwischen Decanthal und einer Au(111)-Oberfläche. Die genaue Form des Potentials ist nicht bekannt [2].

Kräfte, die durch Elektronendichtefluktuationen zwischen den Alkanketten entstehen – ausreichen, damit sich die Alkanketten parallel zueinander ausrichten können.

Das in Abbildung 2.3 dargestellte Schema des Wechselwirkungspotentials für Chemisorption und Physisorption anhand von thermisch programmierten Desorptionsmessungen von Decanthal auf Au(111) [2] zeigt, daß Chemisorption die günstigste Energiesituation darstellt. Die Aufrichtung der Alkanketten, um damit möglichst viele S-Atome chemisorbieren zu können, ist deswegen besonders vorteilhaft.

Nach erfolgtem SAM-Aufbau bildet sich eine quasikristalline Struktur. Im Fall von Alkanthiolen auf Au(111) bildet sich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur, deren Ordnung über einige hundert Quadratnanometer reichen kann (siehe Abb. 2.4). Um ihre vdW-Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen zu maximieren, wird ein nicht verschwindender Neigungswinkel θ zur Oberflächennormalen von den Molekülen eingenommen. Damit ist der Neigungswinkel abhängig von der Moleküllänge. Für Alkanketten mit mehr als 8 CH_2 -Gruppen auf Au bildet sich oft ein Winkel von etwa 30° aus, wobei die Alkanketten in trans-Konfiguration, d.h. mit ausgestreckten Alkanketten vorliegen. Bei Ag oder Cu als Substrat verkleinert sich der Winkel auf 12° [19].

Die zeitliche Entwicklung der Belegung Θ eines aus einer Lösung gebildeten SAM folgt in erster Näherung der Langmuir-Adsorption

$$\Theta = 1 - e^{-ck_L t} \quad (2.1)$$

mit der Thiolkonzentration c , der Adsorptionsrate k_L und der Zeit t . Bereits nach einigen Minuten ist eine Belegung von 80 % erfolgt, während die vollständige SAM-Bildung erst nach einigen Stunden abgeschlossen ist [21].

Eine besondere Untermenge der Alkanthiole bilden die sogenannten α - ω -Dithiole. Bei diesen besteht sowohl die Kopf- als auch die Endgruppe aus einer Thiol-Endgruppe, womit bei Dithiolen die Möglichkeit besteht, daß gleichzeitig beide Enden des Moleküls an der Substratfläche chemisorbiert sind. Es hängt dann von den jeweiligen Stärken der Chemi- und Physisorptionswechselwirkungen ab, also dem Substrat, der Alkanlänge und gegebenenfalls dem Lösungsmittel, ob sich eine liegende Phase, bei der beide Schwefelenden des Moleküls am Substrat adsorbiert sind und die Alkankette flach oder gekrümmt auf der Oberfläche liegt, oder eine stehende Phase mit nur einem adsorbierten Schwefel ausbildet.

Daß die Existenz der verschiedenen Phasen von komplexen Wechselwirkungen abhängt, spie-

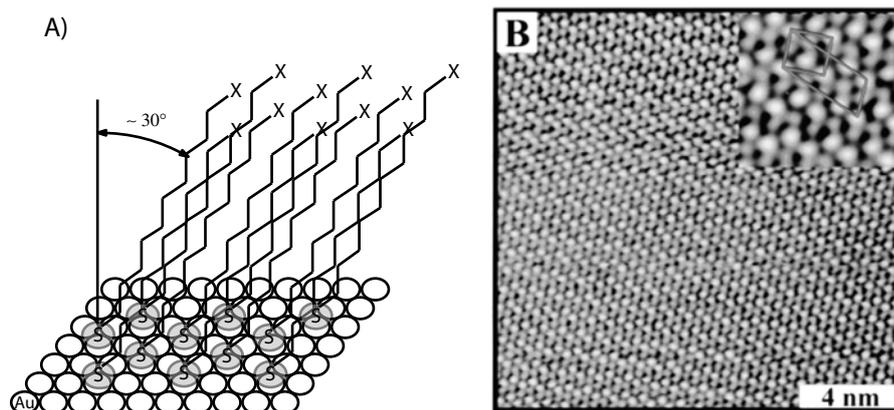
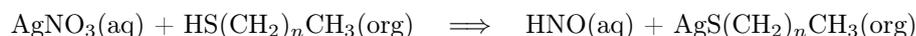


Abbildung 2.4: Alkanthiol-SAM auf Au(111). A) Die Alkanthiole bilden eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur auf der Au(111)-Oberfläche. Der Neigungswinkel der Alkanketten zur Oberflächennormale beträgt etwa 30° [11]. B) Rastertunnelmikroskop-Topographieaufnahme eines Alkanthiol-SAM auf Au(111) nach vierstündigem Tempern bei 350 K von Yang et al. [20]. Die Überstruktur und die Au-Elementarzelle sind im Inset dargestellt.

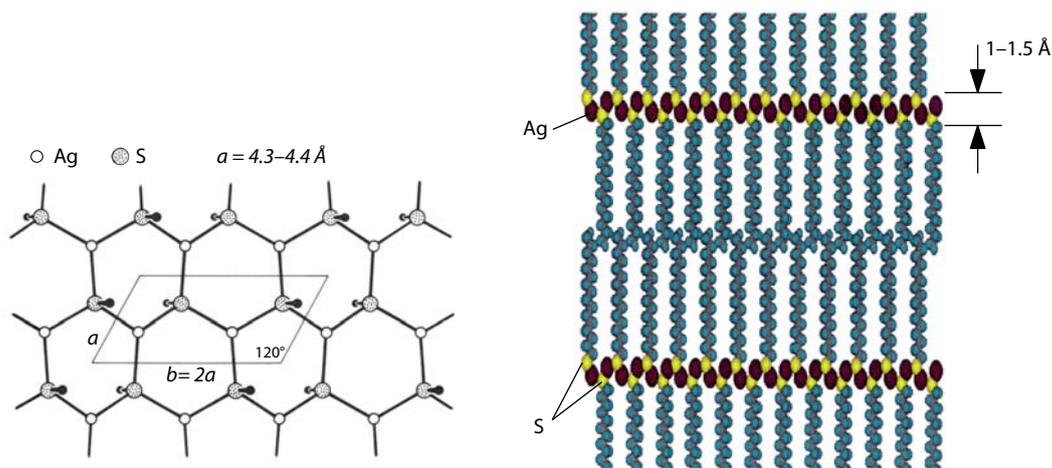
gelt sich in der aktuellen Literatur wieder: Leung et al. [22] haben nach Deposition von 1,6-Hexandithiol auf Au aus der Gasphase und aus Lösungen bei verschiedenen Temperaturen mittels Scanning Tunneling Microscopy (STM), Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXD) und Low-Energy Atom Diffraction (LEAD) nur die liegende Phase gefunden. Ebenso fanden Kobayashi et al. [23] bei STM-Untersuchungen von in Ethanol gelöstem 1,8-Octandithiol nur Anzeichen für die liegende Phase. Dagegen fanden Rieley et al. [24] bei 1,8-Octandithiol auf Au mit X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) und Deng et al. [25] bei Untersuchungen von 1,5-Pentandithiol und 1,9-Nonandithiol mit XPS, Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen die stehende Phase.

2.3 Thiolate und Dithiolate

Eine weitere Eigenschaft von Alkanthiolen, die ebenso auf der Bindungsaffinität der Thiolenden zu Münzmetallen und auf der vdW-Wechselwirkung nebeneinanderliegender Alkanketten beruht, ist die Bildung von dreidimensionalen Molekülverbänden, sogenannte Thiolatstrukturen. Bei gleichzeitiger Zugabe von Alkanthiolen und Münzmetallnitraten, z.B. AgNO_3 in ein Lösungsmittel fallen nach einiger Zeit Kristalle aus der Lösung aus. Die Reaktionsgleichung nach der sich die Kristalle bilden ist:



Dance et al. [26] untersuchten als erste Thiolatverbindungen der Form AgSR , im besonderen $\text{AgS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, mit $n = 2, 3, 5, 7$ mittels Pulverdiffraktometrie. Sie fanden, daß die kristalline Substanz den in Abbildung 2.5 dargestellten Aufbau hat. Auf einem quasihexagonalen Netzwerk, in dem S-Atome dreifach zu Ag-Atomen verbrückt sind (μ^3 -Verbrückung), stehen die Alkanketten in beiden Richtungen senkrecht. Die Ag- und S-Atome liegen nicht koplanar in einer Ebene, sondern bilden eine etwa $1\text{--}1.5 \text{ \AA}$ dicke Platte, wobei die S-Ebenen etwa $0.5\text{--}0.75 \text{ \AA}$ ober- und unterhalb der Ag-Ebene angeordnet sind. Der Ag-S Abstand beträgt 2.56 \AA . Die Winkel S-Ag-S betragen 116.3° und 121.3° ; die Ag-S-Ag Winkel sind 116.3° groß. Die Endgruppen der Alkanketten sind über vdW-Wechselwirkung miteinander gebunden und greifen bis zu etwa



(a) Schema des quasihexagonalen Netzwerks der Ag-S-Platte nach Dance et al. [26]. Die Ag-Atome liegen in einer Ebene, die S-Atome jeweils etwa 0.5 \AA ober- und unterhalb derselben. In der Mitte ist die Elementarzelle eingezeichnet.

(b) Schematische Ansicht senkrecht zur Ag-S-Platte. Die Dicke der Ag-S-Platte beträgt $1-1.5 \text{ \AA}$. Der Abstand der Platten zueinander wird durch die Alkanlängen bestimmt, wobei die Endgruppen der Ketten leicht ineinandergreifen und über vdW-Wechselwirkung verbunden sind.

Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau von Ag-Thiolat-Verbindungen der Form AgSR nach Parikh et al. [27, 28], wobei R eine Alkankette mit Methylendgruppe ist.

1 \AA ineinander.

Die Lamellendicke der so entstehenden Schichtstruktur hängt von der Ag-S-Plattendicke, der Alkankettenlänge und dem Ineinandergreifen der Endgruppen ab. Pro CH_2 -Gruppe ändert sich die Lamellendicke um ca. $1.21-1.25 \text{ \AA}$ [26, 27]. Daß wirklich eine lamellare Schicht mit guter Fernordnung vorliegt, zeigt das Auftreten von Beugungsreflexen der Ordnung $k = 5-10$. Der Aufbau der lamellaren Schicht ist nach Parikh et al. in zwei Schritte gegliedert [27]. Getrieben durch die starke Dreifachkoordination von Ag und S bildet sich zuerst das quasihexagonale Netzwerk aus den Ag^+ -Ionen mit den $-\text{SR}$, mit in beiden Richtungen stehenden Alkylketten R. Diese Pseudo-2D-Elemente stapeln sich in einem zweiten Schritt übereinander, was durch vdW-Wechselwirkungen der Methylenden geschieht.

Das von Dance et al. vorgeschlagene Modell für die Thiolat-Struktur wurde im wesentlichen bestätigt und erweitert [27-30]. Während die Stöchiometrie von Ag:S in den entstandenen Verbindungen als 1:1 angegeben wird [31], wird über den Winkel, unter dem die Alkanketten zur Ag-S-Platte stehen, sowie über die Konfiguration der Alkanketten verschieden berichtet. Fijolek et al. [30] finden z.B. neben der ausgestreckten »all-trans«-Konfiguration der Alkanketten auch eine »gauche«-Konfiguration, in der die Alkanketten gekrümmt angeordnet sind. In ihrem Modell stehen die Alkanketten im Winkel von 30° auf der Ag-S-Platte und das quasihexagonale Gitter der Ag-S-Platte ist verzerrter als bei Dance et al. Bensebaa et al. finden einen 12° Winkel [32, 33], während Parikh et al. [27, 28] dagegen die senkrechte, all-trans-Konfiguration der Alkylketten bestätigen.

Thiolate der Form CuSR haben im wesentlichen die gleiche Struktur [31, 34]. Allerdings unterscheiden sich bei gleichem R die Winkel, unter denen die Alkylketten bei Ag und Cu zur Platte stehen.

Thiolate der Form MeSR mit $\text{Me}=\text{Ag}, \text{Cu}$ haben auch die Möglichkeit eine μ^2 -Verbrückung zwischen S und Ag einzugehen [35]. Bensebaa et al. schlagen anstelle des quasihexagonalen Netzwerks von Metall und S eine hexagonale geordnete Metallebene vor, an der oberhalb und unterhalb diagonal zwischen zwei Metallatomen zweifach verbrückte Schwefelatome angeordnet

2 Grundlagen

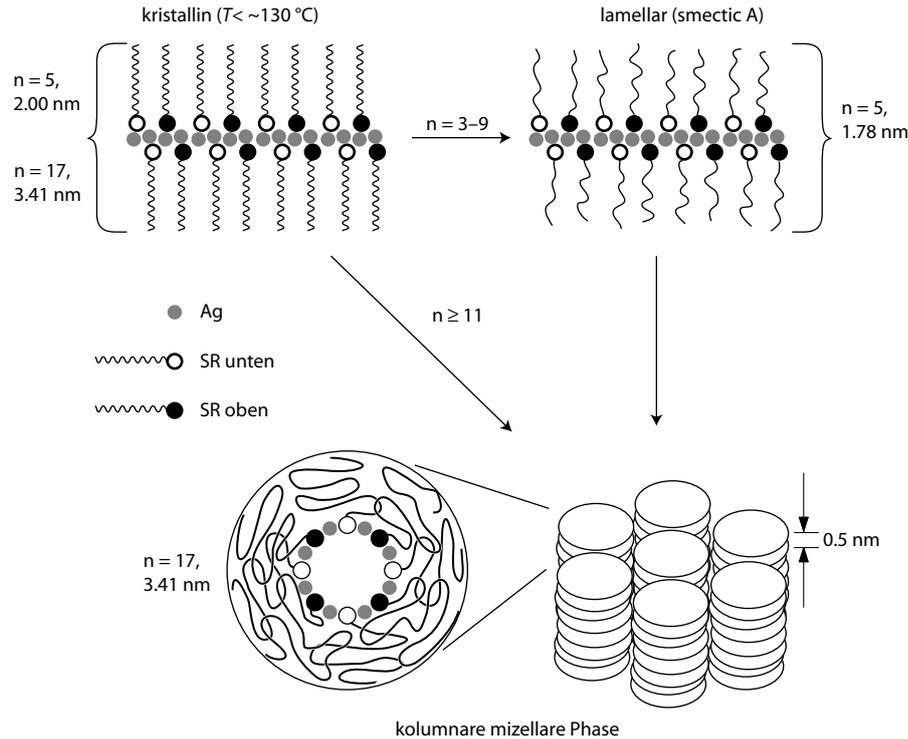


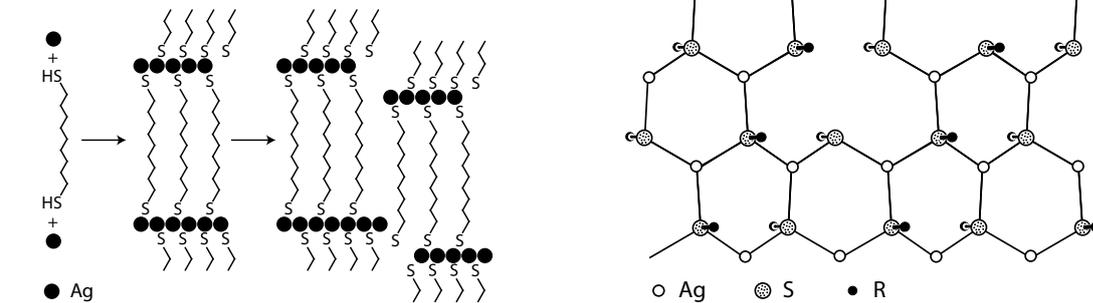
Abbildung 2.6: Entwicklung der kolumnaren mizellaren Phase aus Thiolat nach Baena et al. [29]. Die oben links dargestellte kristalline Phase geht ab etwa 130 °C in die unten dargestellte kolumnare mizellare Phase über. Je nach Länge der Alkankette kann dies direkt oder über Mesophasen geschehen. Die entstehenden Säulen sind hexagonal geordnet.

sind [32, 33].

Von Baena und Espinet et al. wurde die Temperaturabhängigkeit von (Ag,Cu)-SR-Thiolaten der Form $\text{MeS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n = 1, 3 \dots 17$, $\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cu}$ mittels Röntgenbeugung und Kalorimetrie untersucht [29, 31]. Die Thiolate erfahren ab etwa 130 °C einen Phasenübergang zu einer mesogenen thermotropen mizellaren Phase, deren Aussehen und Entwicklung aus der kristallinen Phase in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

Bei Erwärmung der kristallinen Phase über 130 °C geht diese bei Kettenlängen $n \leq 9$ in eine lamellare (smectic A) Phase über, deren Ordnung wegen der nicht mehr gut ausgerichteten Alkanketten im Vergleich zur kristallinen Phase schlechter ist. Weitere Temperaturerhöhung bzw. Kettenlängen von $n \geq 11$ führen zur kolumnaren mizellaren Phase. Die Alkanketten verlieren ihre Ausrichtung und verschlingen sich ineinander. Hierbei ordnet sich die zweilagige μ^3 -verbrückte zu einer ringförmigen μ^2 -verbrückten Struktur um. Die Mizellen haben einen alkankettenabhängigen Durchmesser, der z.B. für $n = 17$, $3,41\text{ nm}$ ist, und können sich zu Scheiben von $0,5\text{ nm}$ Dicke anordnen. Die so entstandenen Säulen ordnen sich hexagonal dicht gepackt an. Der Phasenübergang von kristalliner zu mizellarer Ordnung ist reversibel. Das wird auch von Bardeau und Voicu et al. [28, 36] bestätigt, die die Phasenübergänge mit temperaturabhängiger Infrarotspektroskopie und mit magnetischer Resonanzspektroskopie (NMR) untersuchten. Bardeau et al. finden einen weiteren, nicht reversiblen Phasenübergang von der mizellaren Phase in eine amorphe bei etwa 190 °C . Dieser Übergang wird von der thermischen Degradation des Materials ausgelöst.

Bei Verwendung von α - ω -Dithiolen anstelle methylterminierter Thiole entstehen Dithiolate.



(a) Schichtwachstum bei Dithiolaten. Die mit Ag terminierten Dithiole verbinden sich zu kleineren Stücken, welche sich in größeren dreidimensionalen Einheiten anordnen. Dadurch entstehen Ag-Fehlstellen und die lamellare Ordnung verringert sich im Vergleich zu Thiolaten.

(b) Aufbau einer Ag-S Platte bei Dithiolaten. Das quasihexagonale Ag-S-Netzwerk bleibt bestehen. Um die Ag-Fehlstellen sind die S-Atome nicht mehr μ^3 -, sondern nur noch μ^2 -verbrückt.

Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau von Dithiolaten [38].

Diese können eine ähnlich lamellare Struktur wie die Thiolate haben, allerdings ohne die vdW-Wechselwirkung und das Ineinandergreifen der Methylgruppen, sondern mit einer S-Ag-Bindung auf beiden Seiten der Alkanketten.

Fijolek et al. finden mittels UV-VIS-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Ag-1,5-Pentandithiolat eine dem AgSR-Thiolat ähnliche, lamellare Struktur [37]. Die Lamellenordnung ist aber deutlich schlechter als bei Thiolaten und das Ag:S Verhältnis ist nicht mehr eins, sondern es liegt ein S-Überschuß vor (S:Ag \approx 1.13). Im weiteren ist kein mesogener Phasenübergang mehr festzustellen.

Neuere Untersuchungen von Choi et al. [38] an Silber-1,9-Nonandithiolat mit verschiedenen Methoden, wie z.B. FT-IR-Spektroskopie, Kalorimetrie und Röntgenbeugung festigen diese Ergebnisse. Die Unterschiede gegenüber den Thiolaten erklären sie auf folgende Weise: Das Schichtwachstum findet bei Dithiolaten nicht mehr wie bei den Thiolaten in einem sequentiellen zweistufigen Prozeß statt, da beide SH-Endgruppen der Alkankette sich mit einem Ag^+ -Ion koordinieren können. Dadurch entstehen zu Beginn der Reaktion kleine Dithiolatstücke, die sich zu größeren dreidimensionalen Einheiten zusammenfügen, wie in Abbildung 2.7(a) dargestellt. Durch diesen Prozeß können Ag-Fehlstellen, d.h. ein S-Überschuß, entstehen. Ebenso erklärt dies die von Fijolek und Choi et al. festgestellte schlechtere Ordnung der Lamellen und Alkanketten. Das quasihexagonale Ag-S-Netzwerk bleibt dabei bestehen. Durch die Ag-Fehlstellen ändert sich nur für einige S-Atome die μ^3 - zu einer μ^2 -Verbrückung (Abb. 2.7(b)).

Das Fehlen einer mesogenen mizellaren Phase bei Dithiolaten resultiert aus der fehlenden vdW-Bindung einer Seite der Endgruppen. Beide Seiten der Kette sind in ihrer Wechselwirkung gleichberechtigt, was ein einseitiges Lösen mit anschließender Ringbildung verhindert.

Bei weiterer Temperaturerhöhung finden Choi et al. Anzeichen für thermische Degradation des Dithiolats bei etwa 257 °C. Ab etwa 277 °C finden sie im Röntgenspektrum Peaks, die metallischem Ag entsprechen.

2.4 Coumarine und Photodimerisation

Coumarin (2H-1-Benzopyran-2-on, $C_9H_6O_2$, siehe Abbildung 2.8 links) und Derivate der Coumarinringssysteme haben sowohl im Bereich der Wissenschaften als auch industriell große Bedeutung. Natürliche Coumarine, die in vielen Pflanzen, wie z.B. in Tonkabohnen, Erdbeeren, Klee und Waldmeister vorkommen, werden in Nahrungsmittel- und auch Parfümindustrie als Odorierungsmittel (Vanillegeruch) eingesetzt. Coumarine sind ebenso von beträchtlichem biologischen und medizinischen Interesse und zeigen antibiotische, antikoagulierende, aber auch karzinogene Eigenschaften [39]. Wegen ihrer guten Fluoreszenzeigenschaften im sichtbaren Spektrum sind Coumarinderivate eine der wichtigsten Gruppen von Laser- und Fluoreszenzfarbstoffen [40, 41]. Die vielfache Anwendung von Coumarinderivaten liegt im wesentlichen an der relativ leichten Synthetisierbarkeit und chemischen Stabilität.

Eine weitere, für diese Arbeit wichtige, Eigenschaft der Coumarine, die schon 1902 von Ciamician und Silber entdeckt wurde [9], ist die Photodimerisation und -spaltung. Bei in Alkohol gelöstem Coumarin stellten sie bei Bestrahlung mit Sonnenlicht den Ausfall von Kristallen fest. Weitere Untersuchungen der Photodimerisation von Coumarinen und Coumarinderivaten in Lösungen [42–46], in Kristallen [47, 48] und als Monolayer auf Oberflächen [49] erbrachten, daß bei Bestrahlung mit Lichtwellenlängen von $\lambda > 300$ nm vier verschiedene Photodimere entstehen können: Die syn-head-to-head (syn-hh)-, syn-head-to-tail (syn-ht)- sowie anti-hh- und anti-ht-Dimere. Diese Photodimere können durch Bestrahlung mit Lichtwellenlängen $\lambda < 300$ nm wieder in ihren Monomierzustand gespalten werden. Die photoinduzierte Aufspaltung wurde in Photodimerlösungen [45, 50], aber auch bei Photodimeren im festen Zustand [49] beobachtet. Die Schemata der vier Photodimere sind für nichtsubstituiertes Coumarin in Abbildung 2.8 dargestellt.

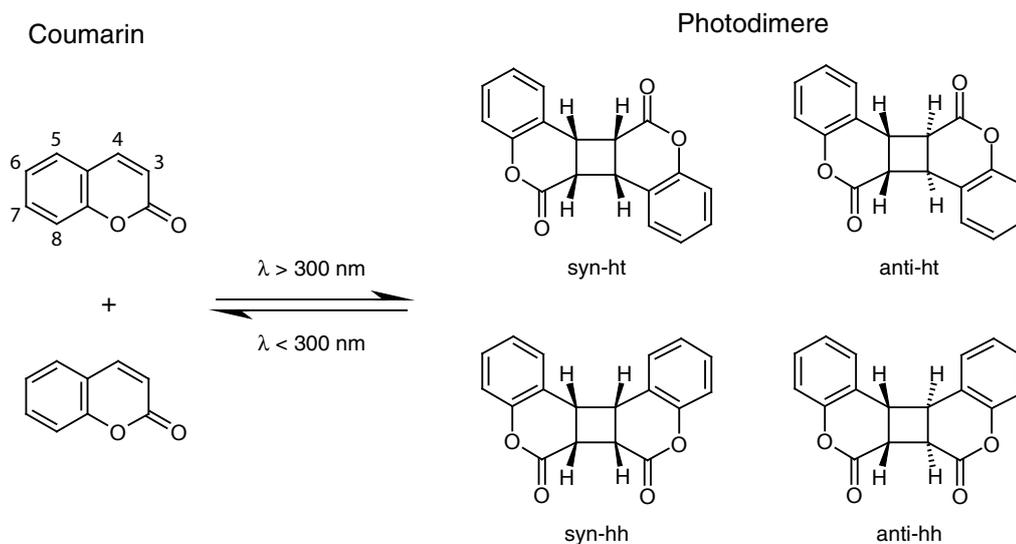


Abbildung 2.8: Schema der Photodimerisation und -spaltung von Coumarin. Bei Bestrahlung der Coumarine mit Wellenlängen $\lambda > 300$ nm bilden sich vier verschiedenen Photodimere. Die Photodimere lassen sich durch Bestrahlung mit UV-Licht mit $\lambda < 300$ nm wieder in Monomere aufspalten.

In vielen Arbeiten wurde die Verteilung der verschiedenen Photodimerarten in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Konzentration, Coumarinderivattyp und Temperatur untersucht [43–45, 51–53]. Die Bildung der verschiedenen Dimerarten hängt danach wesentlich vom verwendeten Lösungsmittel ab. In wenig polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, ist die Dimerbildung sehr

eingeschränkt, in polaren Lösungsmitteln entwickelt sich hauptsächlich das syn-hh-Dimer. Das anti-hh- und, in Spuren, das anti-ht-Dimer kann durch Zugabe von Benzophenon ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, Anteil im Lösungsmittel etwa 10%) in nichtpolaren und polaren Lösungsmitteln erzeugt werden [42, 43]. Neuere Untersuchungen von Yu et al. [54] und Wolff et al. [46] von nichtsubstituierten Coumarinen und 6-Alkylcoumarinen zeigen, daß der Anteil der hh-Dimere immer überwiegt und in nicht oder wenig polaren Lösungsmitteln, wie Cyclohexan oder Benzol, ebenso wie in Ketonen (z.B. Aceton, Cyclohexanon) fast ausschließlich anti-hh-Dimere gebildet werden. Nur in polaren Lösungsmitteln bilden sich syn-Dimere aus.

Die Photodimerausbeute wächst mit geringerer Konzentration c des Coumarinedukts, wobei wieder das anti-hh-Dimer bei geringeren Konzentrationen überwiegt (c z.B. 0.01 mol Coumarin pro dm^3 Lösungsmittel). Bei höheren Konzentrationen und in polaren Lösungsmitteln ($c = 0.5 \text{ mol/dm}^3$, Ethanol) können sich auch syn-Dimere bilden oder sogar das Hauptprodukt bilden.

Die in der Literatur bezüglich Photodimerisation untersuchten Coumarinderivate sind meist an ihrem Benzolring an den Positionen 5–8 substituiert. Rao et al. [55] haben die Photodimerisation an Coumarinderivaten mit Substituten an Positionen 3 und 6 untersucht. Eines ihrer Coumarinderivate, welches dem in dieser Arbeit verwendeten sehr ähnlich ist (Abb. 2.9), zeigte Photodimerisierung mit einem hohem Dimerisierungsgrad von 78 % in Benzol und 57 % in Ethanol. Sie konnten ht-Photodimere nachweisen, allerdings war nicht zu klären, ob die syn- oder anti-Konfiguration vorlag.

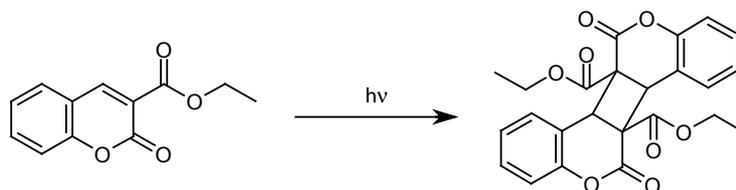


Abbildung 2.9: Schema der Photodimerisation eines Coumarinderivats mit Carboxyl-Substituent nach Rao et al. [55].

In einer Arbeit von Graf et al. [56] wurde die Photodimerisation von Coumarinderivaten mit einer Carboxylatgruppe als Substituent an Position 3 beschrieben (Abb. 2.10). Nikolova et al. [57] stellen die Photodimerisation bei 2-Alkoxy-2-Oxo-2H-1,2-Benzoxaphosphorin fest, was eine ähnliche Carboxylatgruppe an Position 3 besitzt. Die entstandenen Photodimere hatten eine anti-ht-Struktur.

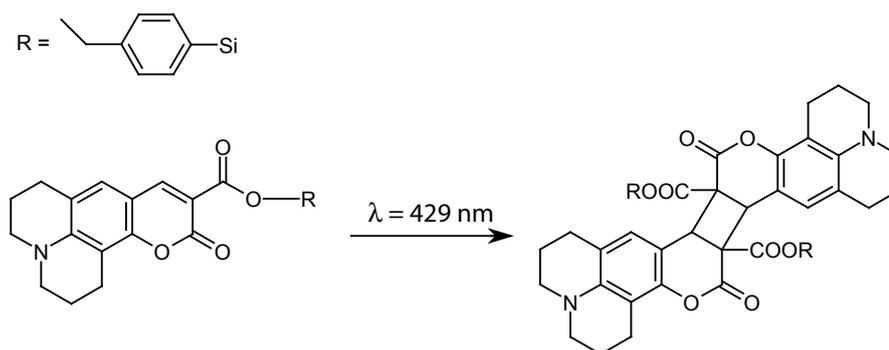


Abbildung 2.10: Schema der Photodimerisation eines Coumarinderivats mit Carboxylat-Substituent an Position 3 [56].

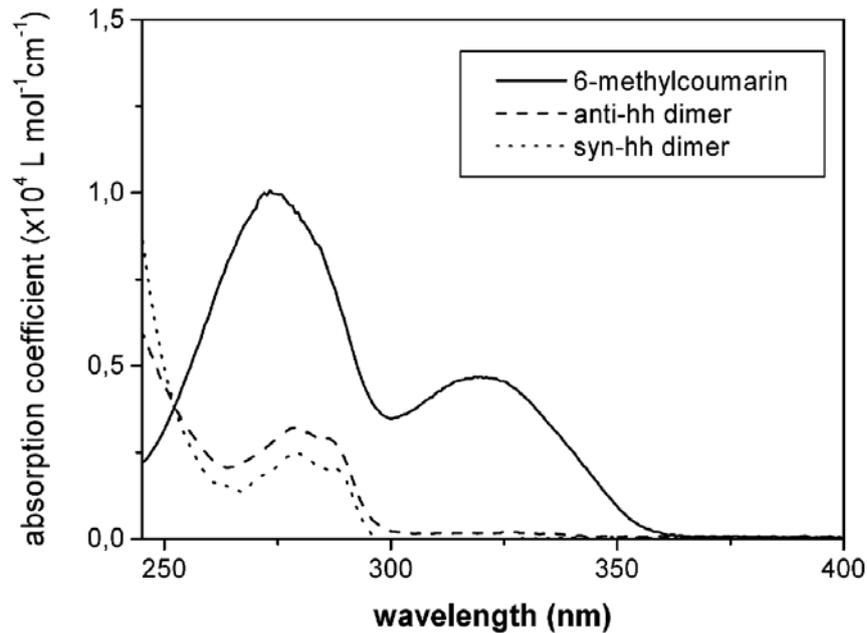


Abbildung 2.11: Absorptionseigenschaften von 6-Methylcoumarin und daraus durch Photodimerisation gebildeten anti- und syn-hh-Dimeren [54]. Das Coumarin-Monomer zeigt eine ausgeprägte Absorption von Licht mit Wellenlängen kleiner 300 nm, die bei Photodimeren in anti- und syn-Konfiguration stark gemindert ist. Die starke Fluoreszenz mit Wellenlängen größer 300 nm der Monomere ist bei den Photodimeren nicht vorhanden.

Eine weitere Eigenschaft von Coumarinen und ihren Derivaten ist es, im photodimerisierten Zustand andere Fluoreszenzeigenschaften zu besitzen [49, 54]. In Abbildung 2.11 sind die Absorptionsspektren für 6-Methylcoumarin und der daraus entstandenen syn-hh- und anti-hh-Photodimere dargestellt. Die Absorptionsfähigkeit der Dimere ist stark verringert, weswegen Photodimere keine oder geringe Fluoreszenz zeigen. Die Verminderung der Fluoreszenz und damit eine Photodimerisation läßt sich in Lösungen und im festen Zustand leicht durch Bestrahlung mit UV-Licht feststellen.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Analytik

3.1.1 Rutherford Back-Scattering (RBS)

RBS ist eine sehr gebräuchliche Technik für die quantitative elementspezifische Dicken- und Dickenprofilanalyse dünner Schichten. Die Methode benötigt keine Meßstandards, sondern liefert absolute Ergebnisse, weswegen sie als Vergleichsstandard für andere Techniken eingesetzt wird. Ausführliche Darstellungen sind z.B. in [58–60] zu finden.

Bei der RBS-Messung werden monoenergetische H^+ - oder He^+ -Ionen auf die Probe, das sogenannte Target, mit einer Energie von 0.5–2.5 MeV geschossen. Die einfallenden Ionen werden an den Probenatomen gestreut und verlieren dabei Energie. Falls die Ionenmasse kleiner als die des Streupartners ist, werden Ionen zurückgestreut. Die rückgestreuten Ionen werden in einem bestimmten Winkelbereich detektiert und ihre Energie bestimmt. Das Verhältnis der Energie E_1 der rückgestreuten Ionen zu der Energie E_0 der einfallenden Ionen, der sogenannte kinematische Faktor K , hängt dabei von den Massen der Stoßpartner, d.h. der Ionenmasse M_{Ion} und der Masse des streuenden Atoms M_{Target} , und dem Rückstreuwinkel θ ab.

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_{\text{Ion}}^2 - M_{\text{Target}} \sin^2 \theta} + M_{\text{Ion}} \cos \theta}{M_{\text{Ion}} + M_{\text{Target}}} \right)^2 \quad (3.1)$$

Dies gilt nur für an der Oberfläche der Probe gestreute Ionen. Die in die Probe eindringenden Ionen wechselwirken mit ihr und verlieren dabei Energie. Dieser Energieverlust (stopping power) ist abhängig von der Anzahl der Wechselwirkungen, d.h. dem zurückgelegten Weg der Ionen im Festkörper, und resultiert aus elastischen Energieverlusten durch Stöße mit Atomkernen (nuclear stopping power) und inelastischen Energieverlusten durch Stöße mit den Targetelektronen (electronic stopping power), wobei der elastische Energieverlust typischerweise eine Größenordnung kleiner als der inelastische ist. Definiert wird der Energieverlust meist entweder als (dE/dx) in $eV/\text{\AA}$ oder als »Abbremswirkungsquerschnitt« (stopping cross section) $\epsilon(E, M, \theta) = 1/N (dE/dx)$ in $eV \text{ cm}^2$, wobei N die Teilchenzahldichte im Target ist. Die Energieverluste hängen im wesentlichen von der Targetkomposition, aber auch von der Masse und momentanen Energie der einfallenden Ionen ab, wobei eine rein theoretische Berechnung bisher nicht gelungen ist.

Ziegler et al. entwickelten ein semiempirisches Modell mit elementspezifischen Konstanten, mit denen der Energieverlust pro Element berechnet werden kann [61]. Mit ihrem Programm SRIM¹ haben sie ihr Modell in eine Software implementiert, mit dem die Energieverluste der Ionen an Elementen und Verbindungen berechnet werden können. Dieses Programm wurde für die Energieverlustberechnung der SCMOL in dieser Arbeit verwendet. Die Tabellen mit den errechneten Werten sowie die angenommene Elementkomposition finden sich in Abschnitt A.2.

Bei der Berechnung der Energieverluste der Ionen durch Verbindungen werden nach der Bragg-schen Regel nur die Anzahldichten der verschiedenen Elementatome berücksichtigt, weswegen mit RBS keine chemischen Informationen gewonnen werden können.

Für die Berechnung des Energieverlustes der Ionen in dünnen Schichten vernachlässigt man die Energieabhängigkeit des Energieverlustes der Ionen und nimmt bei der sogenannten Ober-

¹<http://www.srim.org>

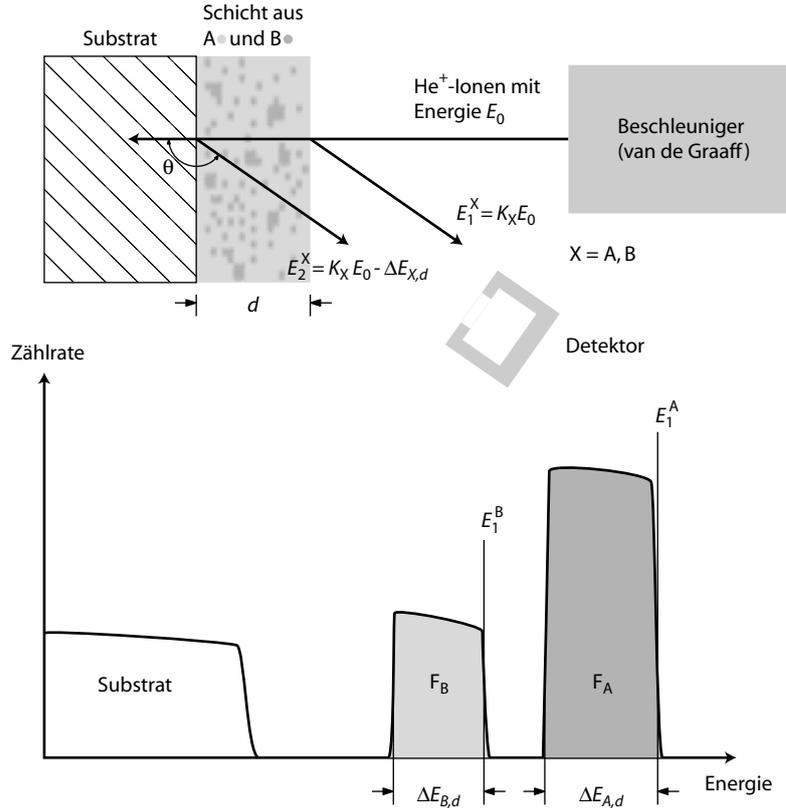


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des RBS-Experimentes und Spektrum einer zweikomponentigen Schicht der Dicke d aus den Elementen A und B. He^+ -Ionen der Energie E_0 treffen auf die Schicht und werden von A und B gestreut. Abhängig vom elementspezifischen kinematischen Faktor K_X ($X = A, B$) wird ein Teil der Ionen von A und B mit dem Streuwinkel θ rückgestreut und gelangen in den Detektor, in dem ihre Energie bestimmt wird. Die Energie der Ionen hängt von K_X und dem Energieverlust ΔE_X in der Schicht ab. Bei hinreichend verschiedenen Massen erscheinen im Spektrum elementspezifische, nicht überlagerte Peaks, deren Flächen F_X ein Maß für die Anteile der Elemente A und B ist. Die Breite der Peaks entspricht dem Energieverlust der Ionen beim Durchlaufen der Schicht. Hieraus läßt sich bei Kenntnis der Komposition der Schicht die jeweilige Dicke der Elementanteile in der Schicht berechnen.

flächennäherung jeweils konstante Ionenenergien für den Weg der Ionen vor und nach dem Streueignis an. Damit ergibt sich der Energieverlust, den ein mit der Energie E_0 senkrecht einfallendes und in der Schichttiefe x an einem Element A gestreutes Teilchen im Vergleich zu einem an der Oberfläche an Element A gestreuten Teilchen erfährt, zu

$$\Delta E_A(x) \approx [S_A]x = N_A \left(K_A \epsilon(E_0) + \frac{\epsilon(K_A E_0)}{\cos(180 - \theta)} \right) \quad , \quad (3.2)$$

wobei $[S_A]$ den Energieverlust pro Tiefeneinheit angibt, der abhängig vom Energieverlust des Ions in der Schicht vor und nach der Rückstreuung und vom kinematischen Faktor K_A ist. Die rückgestreuten Ionen werden von einem energiedispersiven Detektor aufgefangen und in einem Multikanalanalysator energieaufgelöst gespeichert. Dem so erhaltenen Spektrum, das schematisch in Abbildung 3.1 zusammen mit einem Schema des RBS-Experimentaufbaus dargestellt ist, können die Art und Menge der Schichtelemente sowie das elementaufgelöste Schichtdickenprofil

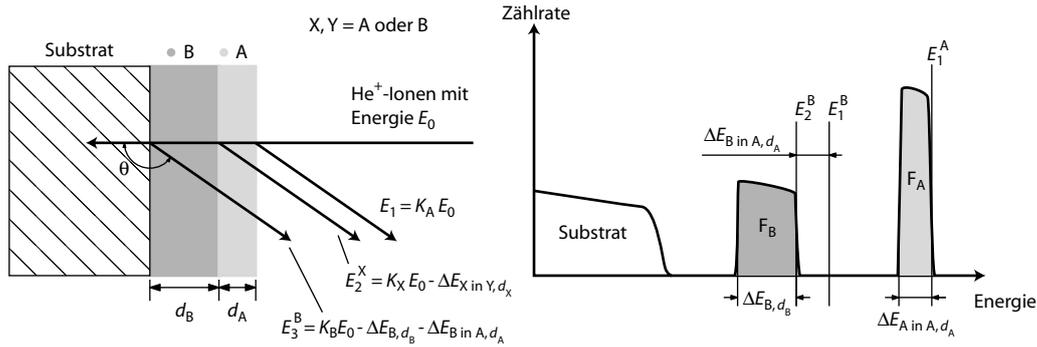


Abbildung 3.2: Schema des RBS-Spektrums eines Multilagensystems aus A und B. Die Peaks der Lagen A und B sind gemäß ihrer Dicke verbreitert. Der Peak der untenliegenden Schicht B ist zusätzlich um $\Delta E_{B \text{ in } A, d_A}$ zu kleineren Energien verschoben. Das ist der Energieverlust den die Ionen beim Durchqueren der obenliegenden Schicht A erfahren.

entnommen werden.

Bei einer homogenen Schicht aus mehreren Elementen erzeugt jedes in der Schicht enthaltene Element einen Peak, dessen Oberkante die Energie E_1 , das ist die Energie der an der Oberseite der Schicht reflektierten Atome, repräsentiert. He^+ -Teilchen, die in der Schicht rückgestreut werden, erfahren relativ zu E_1 einen Energieverlust. Dies führt zu einer Peakverbreiterung, die dem maximalen Energieverlust ΔE und somit der Dicke der Schicht entspricht.

Spektren von Multilagenschichten, wie in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt, zeigen einen ähnlichen Aufbau. Allerdings sind die Elementpeaks der untenliegenden Schichten um die Summe der Energieverluste der Ionen beim Durchqueren der obenliegenden Schichten verschoben; in Abbildung 3.2 ist z.B. der Elementpeak B um $\Delta E_{B \text{ in } A, d_A}$ verschoben.

Quantitative Aussagen über die Anzahl der Elementatome des vom Ionenstrahl erfassten Probenvolumens gewinnt man durch die Integration der elementspezifischen Zählereignisse, welche der Fläche der Elementpeaks im Spektrum entspricht. Der Anteil vom Elementatom A rückgestreuter Ionen F_A zur Gesamtzahl F der die Probe treffenden Ionen ist

$$\frac{F_A}{F} = N_A \sigma_A \Omega(\theta) \quad , \quad (3.3)$$

mit der Flächendichte N_A der Targetatome, dem vom Rückstreuwinkel abhängigen Raumwinkel $\Omega(\theta)$, der vom Detektor erfasst wird und dem elementspezifischen, von Energie und Rückstreuwinkel abhängigen, Rutherfordwirkungsquerschnitt $\sigma_A(E, \theta)$. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit ist die Kenntnis des Elementverhältnisses ausreichend, wodurch die experimentell schwierig zu bestimmenden Größen F und $\Omega(\theta)$ wegfallen und es ergibt sich für das Elementverhältnis m_A/m_B :

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{F_A \sigma_B(E, \theta)}{F_B \sigma_A(E, \theta)} \quad . \quad (3.4)$$

Für die Analyse der Elementanteile der SCMOL wurde die jeweilige Elementfläche im Spektrum durch Division mit dem zugehörigen Wirkungsquerschnitt normiert und die so korrigierten Flächenanteile ins Verhältnis gesetzt. Für den Wirkungsquerschnitt eines Elementatoms A im Laborsystem wurde eine Näherungsformel nach Chu et al. [58] verwendet:

$$\sigma_A(E, \theta) \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_{\text{Ion}} Z_A}{4E} \right)^2 \left[\sin^{-4} \left(\frac{\theta}{2} \right) - 2 \left(\frac{M_{\text{Ion}}}{M_A} \right) \right]^2 \quad , \quad (3.5)$$

mit der Elementarladung e , der elektrischen Feldkonstanten ϵ_0 , den Ordnungszahlen Z_i und Massen M_i von Ionen ($i = \text{Ion}$) und Targetatomen ($i = \text{A}$). Für eine einfache Abschätzung eignet sich eine Normierung der Flächen mit dem Quadrat der jeweiligen Ordnungszahlen, der durch die Vernachlässigung der Massen entstehende Fehler ist kleiner als 5 %.

Die RBS-Messungen dieser Arbeit wurden an der RBS-Streukammer der Fakultät für Physik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg in der Arbeitsgruppe von R. Brenn durchgeführt. Die verwendete Ionenquelle bestand aus einem van de Graaff-Generator, mit dem ein He^+ -Ionenstrahl erzeugt werden konnte, dessen Durchmesser etwa $500 \mu\text{m}$ betrug. Die zur Messung verwendete Energie E_0 betrug 2 MeV und der mit dem Detektor beobachtete Rückstreuwinkel θ war 165° groß.

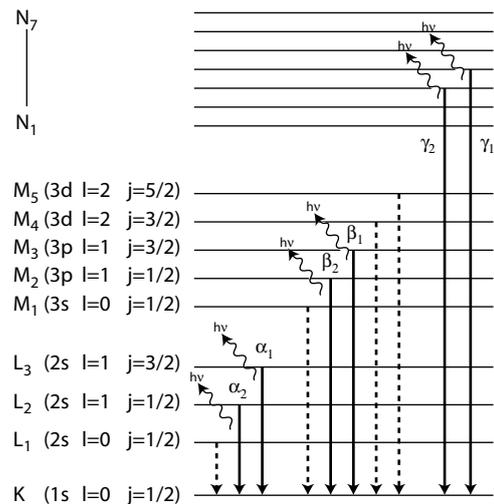
Auf die Auswertung der Meßergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden, wird in Abschnitt 5.2.2 eingegangen, Daten zu der Modellierung sind in Abschnitt A.2 zusammengestellt.

3.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Röntgenstrahlen entstehen unter anderem durch Sekundäreffekte bei der Ionisation von Atomen. Deshalb treten sie bei allen elektronenoptischen Geräten, wie z.B. im Rasterelektronenmikroskop (REM) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM) auf, da hier die Probe einem hochenergetischen Elektronenstrahl ausgesetzt wird [62]. In der Probe können die Elektronen des Primärstrahls Elektronen von Probenatomen einer inneren Schale heraus schlagen. Die so entstandenen Lücken werden durch Elektronen äußerer Schalen aufgefüllt, wobei, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, nur bestimmte Übergänge erlaubt sind. Bei diesen Übergängen emittieren die Atome Röntgenquanten mit einer der Energiedifferenz der beiden beteiligten Schalen entsprechenden Energie. Da die Energie E der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung nach dem Gesetz von Moseley von der Ordnungszahl Z des emittierenden Atoms abhängig ist ($\sqrt{E} \sim (Z - 1)$), kann sie zur Elementanalyse verwendet werden.

Hierzu wird die entstehende Röntgenstrahlung in einem energiesensitiven Halbleiterdetektor aus Si oder Ge aufgefangen und quantifiziert. Die einfallenden Röntgenquanten erzeugen im Halbleiter eine von ihrer Energie abhängende Anzahl von Elektron-Loch-Paaren, die einen Strompuls am Detektor bewirken. Die Strompulse werden in einem Multikanalanalysator gespeichert und so ein Spektrum aufgezeichnet. Als typische Energieauflösung werden $100\text{--}200 \text{ eV}$ erreicht. Um Kontamination des Halbleiters und damit verbundene Fehlmessungen zu vermeiden,

Abbildung 3.3: Erlaubte elektronische Übergänge zur K-Schale und die zugehörigen Röntgenspektrallinien. Die Energie $E = h\nu$ der Röntgenstrahlung hängt von der Energiedifferenz der Herkunftsschale des emittierenden Elektrons zur K-Schale ab und ist nach dem Gesetz von Moseley abhängig von der Ordnungszahl des emittierenden Atoms. Die quantenmechanischen Auswahlregeln erlauben nur Übergänge mit Quantenzahldifferenzen $\Delta n > 0$, $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta j = -1, 0, +1$. Verbotene Übergänge sind punktiert dargestellt [62].



ist der Halbleiterdetektor durch ein Fenster geschützt, das von den Röntgenstrahlen durchdrungen werden muß. Hier werden auch niederenergetische Röntgenquanten absorbiert, weswegen Elemente mit Ordnungszahlen kleiner fünf nicht detektiert werden können. Um die thermische Anregung von Elektron-Loch-Paaren zu reduzieren, wird der Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Die so erhaltenen Spektren müssen vor einer Auswertung noch wegen der im folgenden beschriebenen physikalischen und detektorspezifischen Effekte korrigiert werden:

Bremsstrahlung Durch die Abbremsung der Primärelektronen bei der Ionisation von Atomen entsteht ein kontinuierliches Bremsstrahlspektrum mit Energien bis zur Primärelektronenenergie, das dem charakteristischen Spektrum überlagert ist.

Escape-Peaks Als Artefakt bezeichnet man z.B. Escape-Peaks, das sind Zählereignisse, die durch Röntgenfluoreszenz im Detektor entstehen. Die Energie dieser Photonen wird um die spezifische Anregungsenergie für die Fluoreszenz des Detektormaterials vermindert. Dadurch entstehen Peaks im Spektrum, die einer charakteristischen Energie eines Elementes des Probenmaterials vermindert um die Anregungsenergie für die Detektorfluoreszenz entspricht und sind daher leicht zu entdecken.

Pile-Up Peaks Artefakte sind auch sogenannte Pile-Up Peaks, die durch gleichzeitig im Detektor eintreffende Röntgenquanten entstehen und Zählereignisse mit Energien erzeugen, die einem ganzzahligen Vielfachen der elementspezifischen Energie entsprechen. Diese sind leicht zu entdecken und werden vom Meßprogramm ausgefiltert.

Der in dieser Arbeit verwendete Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Detektor war ein Si(Li)-Detektor von Oxford: Modell 6901 mit einer Energieauflösung von 138 eV bei 5.9 keV. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem INCA 300 Meßprogramm von Oxford.

3.1.3 Röntgenbeugung (XRD)

Werden Festkörper mit Röntgenlicht bestrahlt, so werden die von Röntgenquanten getroffenen Elektronen des Festkörpers angeregt und strahlen selbst wieder elektromagnetische Wellen, d.h. Röntgenstrahlung aus. Je nach Anordnung der emittierenden Atome ergeben sich in bestimmten Abständen und Winkeln Interferenzeffekte, deren Beobachtung und Interpretation Ziel der Röntgenbeugungsuntersuchung ist. Ergebnis sind die Elektronendichten und damit die molekulare Dichteverteilung im Festkörper [63].

Bei kristallinen Festkörpern mit einer großen Kohärenzlänge ξ , das ist die Länge über die sich die kristalline Ordnung ausdehnt, interferieren wegen der großen Anzahl der Gitterelemente, die in einem wohldefinierten Abstand zueinander positioniert sind, sehr viele Wellen mit gleicher Phasenverschiebung miteinander. Als Folge sind die beobachtbaren konstruktiven Interferenzen und damit die Reflexe im Beugungsbild scharf begrenzt und treten für viele Ordnungen n , d.h. Vielfache der Phasenverschiebungen auf. Für die Bildung konstruktiver Interferenz muß die Braggsche Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.6)$$

erfüllt sein, in die die verwendete Röntgenwellenlänge λ , der Netzebenenabstand d_{hkl} und der auch als Glanzwinkel bezeichnete Streuwinkel θ eingeht. Der Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl ist 2θ .

Bei Röntgenbeugung von kristallinen Strukturen mit kleinerer Kohärenzlänge verbreitern sich die Reflexe im Röntgenspektrum. Mit abnehmender Kohärenzlänge verschwinden die Reflexe höherer Ordnung, in amorphen Systemen ist nur noch der Reflex der Korrelationslänge der Nahordnung zu sehen, dessen Breite durch die Dispersion der Korrelationslänge mitbestimmt wird.

Pulverdiffraktometer

Ein Teil der röntgenographischen Untersuchungen der SCMOL wurde mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometer² durchgeführt, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Die Proben waren auf einem Goniometer fixiert und wurden während der Messung nicht relativ zu diesem gedreht.

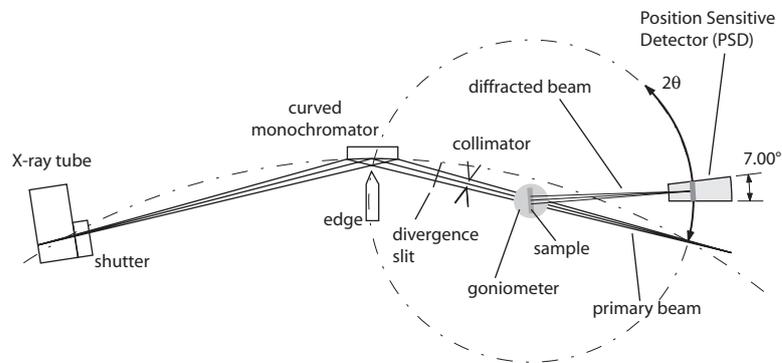


Abbildung 3.4: Strahlengang des verwendeten Transmissions-Pulverdiffraktometers [64]. Der fokussierte monochromatische Röntgenstrahl mit der Wellenlänge der Cu-K $_{\alpha}$ -Linie wird auf die Probe gelenkt. Das Beugungsspektrum wird von einem Position Sensitive Detector (PSD) in einem Winkelbereich von $2\theta \approx 1-60^\circ$ durch Umfahren der Probe auf einer Kreisbahn aufgenommen.

Als Röntgenwellenlänge wurde die der Cu-K $_{\alpha}$ -Linie mit 1.54184 \AA verwendet. Die Spektren wurden mit einem linearen ortsempfindlichen Zähler (PSD) mit einem Winkelbereich von $\Delta 2\theta \approx 7^\circ$ aufgenommen. Hierzu wurde der Detektor auf einer Kreisbahn um die Probe gefahren und die Zählimpulse des Detektors abhängig von seiner Winkelstellung integriert. Der bei den Messungen erfasste Winkelbereich für 2θ deckte $1-60^\circ$ ab. Winkel kleiner 1° wurden vom, den Detektor schützenden, Primärstrahlfänger abgedeckt und konnten nicht erfasst werden. Winkel 2θ kleiner 2° waren durch Zählimpulse vom Primärstrahl dominiert, weswegen Auswertungen in diesem Winkelbereich schwierig durchzuführen waren. Die Halbwertsbreite der Winkelauflösung des Detektors betrug $\Delta 2\theta \approx 0.06^\circ$. Systembedingt nahm der Detektor bei steigenden Werten von 2θ immer kleinere Raumwinkel des Beugungsspektrums auf, weswegen die Intensität der Spektren mit steigenden Winkeln 2θ abnahm.

Die Anisotropieuntersuchungen der Schicht, wie in Abschnitt 5.2.3 dargestellt, konnten mittels eines, mit einem programmgesteuerten Stellmotor betriebenen, Goniometers mit einer Auflösung und Reproduzierbarkeit unter einem Grad durchgeführt werden.

Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die kleineren Streuwinkelbereiche wurden mit der in Abbildung 3.5 schematisch dargestellten Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)-Apparatur³ untersucht. Die Apparatur erlaubt nur Transmissionsmessungen, wobei der fokussierte Röntgenstrahl auf die Probe geführt wird und das transmittierte Beugungsspektrum mit einem 2D-Detektor aufgezeichnet wird.

Die Proben konnten bei verschiedenen Detektorabständen für unterschiedliche Winkelbereiche von 2θ untersucht werden. Die Abstände der Proben zum Detektor betragen in dieser Arbeit 21.45 cm und 63.65 cm , die damit beobachtbaren Maximalwinkel für 2θ lagen bei etwa 5° und 15° . Der 2D-Detektor speicherte die Spektraldaten in einem Frame von 1024×1024 Pixeln. Als Röntgenwellenlänge wurde wie bei der Pulverdiffraktometrie die der Cu-K $_{\alpha}$ -Linie verwendet.

²STOE, Type Stadi P

³NanoSTAR von Bruker

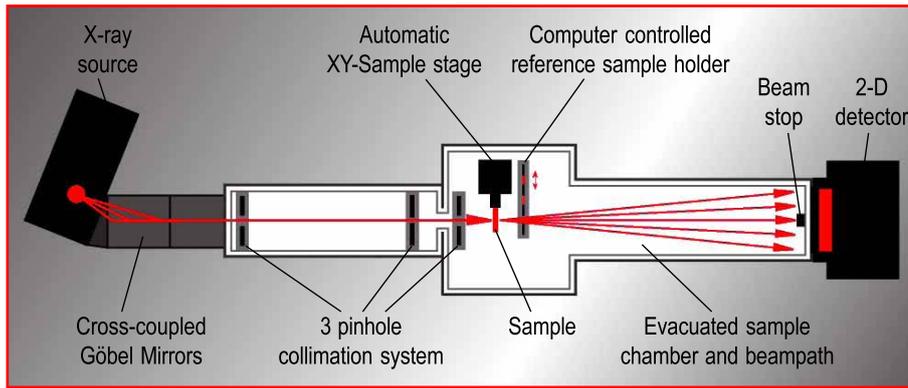


Abbildung 3.5: Schema des verwendeten SAXS [65]. Die fokussierte monochromatische Röntgenstrahlung (Cu-K α -Linie) wird auf die Probe geführt und das Beugungsspektrum mit einem 2D-Detektor, der sich bei der Messung in konstantem Abstand zur Probe befindet, aufgenommen. Abhängig vom Abstand des Detektors zur Probe wird ein verschieden großer Raumwinkel und damit Streuwinkel 2θ aufgenommen.

Für die Auswertung wurden Ringintegrationen der aufgenommenen Spektren über 2θ vorgenommen, deren Integrationsschritte bei 0.01° lagen, was somit auch die Auflösung der Spektren darstellt. Für die Anisotropieuntersuchungen wurde in einem 2θ -Intervall Kreisintegrationen von $\chi = 0-360^\circ$ vorgenommen, deren Integrationsschritte 0.1° betragen.

3.2 Mikroskopie

3.2.1 Optische Mikroskopie

Lichtmikroskopie eignet sich für die Untersuchung metall-organischer dünner Schichten in mehrfacher Hinsicht. Wegen der Eigenschaft dünner dielektrischer Schichten in Reflexion schichtdickenabhängige Interferenzfarben, wie man sie z.B. von Ölschichten auf Wasser kennt, zu zeigen, kann man im Lichtmikroskop schnell und einfach die Schichtdicke abschätzen bzw. laterale Dickenmodulationen im Nanometerbereich feststellen.

Interferenzfarben ergeben sich durch die Überlagerung des an der Schichtoberseite und Schichtunterseite reflektierten Weißlichtes vom Mikroskop. Abhängig von der Schichtdicke und dem Brechungsindex der Schicht interferieren bestimmte Wellenlängen der beiden Teilstrahlen destruktiv und konstruktiv [66]. Wenn die Amplituden der Teilstrahlen vergleichbar sind, was bei ähnlichen Brechungsindexunterschieden der beiden Medienübergänge zutrifft, werden aus dem Reflexionsspektrum bestimmte Wellenlängen ausgelöscht, die Summe der verbleibenden Wellenlängen bildet die Interferenzfarbe. Die Interferenzfarben wechseln periodisch mit der Schichtdicke. Ihre Ausbildung ist durch die Kohärenz der Lichtquelle beschränkt, die bei konventionellen Lichtquellen einige Mikrometer beträgt.

Tabelle 3.1: Interferenzfarben der metall-organischen Schicht bei verschiedenen Dicken. Als Brechungsindex wurde ein Wert von 1.5 angenommen.

Dicke (nm)	20	75	110	150	210	270–300	310	331	350
Farbe	hellbraun	dunkelbraun	dunkelblau	hellblau	gelb	violett	blau	türkis	grün

Bei der Dunkelfeldmikroskopie wird die Probenoberfläche seitlich beleuchtet. Mit dieser Methode lassen sich Streuzentren im beobachteten Probenbereich sichtbar machen. In dieser Arbeit wurde die Dunkelfeldmikroskopie im wesentlichen zur schnellen Überprüfung der Oberflächenrauigkeit einer Schicht verwendet. Rauhe, d.h. diffus streuende Schichtoberflächen zeigen hier im Vergleich zu glatten eine erhöhte Grundhelligkeit im Mikroskopiebild.

3.2.2 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Bei der Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy (SPM)) wird eine möglichst kleine Sonde – das ist ein Sensor, der die interessierende physikalische Eigenschaft mißt, bzw. eine Änderung detektiert – zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Weiterhin kann der Abstand z der Sonde zur Probenoberfläche verändert werden. Bei diesem »Abrastern« oder »Scannen« der Probe werden die Sondenmeßwerte, d.h. die Wechselwirkungen der Sonde mit der Oberfläche in Verbindung mit den lateralen Koordinaten elektronisch gespeichert und man erhält eine orts aufgelöste »Karte« der gemessenen Eigenschaft. Durch Ausnutzung des piezoelektrischen Effektes ist es möglich, die Sondenbewegung relativ zur Probe im Ängströmbereich zu kontrollieren, so daß, bei hinreichend feinen Sonden, lokale Eigenschaften der Probenoberfläche bis hin zu atomarer Auflösung dargestellt werden können. Der Einsatz verschiedener Sonden erlaubt die Messung unterschiedlichster lokaler Probeneigenschaften, wie z.B. Topographie, lokale Reibungskoeffizienten, magnetische Eigenschaften, elektronische Zustandsdichte, Härte, etc.

Beim AFM, das 1986 von Binnig, Gerber und Quate als Erweiterung des Scanning Tunneling Microscope (STM) für nicht leitfähige Oberflächen vorgestellt wurde [67], wird als Sonde eine möglichst feine Spitze, die sich am Ende eines verbiegbaren Balkens, dem sogenannten Cantilever, befindet, in sehr kleinen Abstand zur oder auf die Probenoberfläche gebracht. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise des AFM zeigt Abbildung 3.6. Die Reflexion eines auf den Cantilever fokussierten Laserstrahls auf eine Viersegmentphotodiode dient zur Detektion von Lageänderungen der Spitze. Die Probe befindet sich auf einem Piezostellelement, dem sogenannten Piezoscanner, der Bewegungen in allen drei Raumrichtungen erlaubt. Über einen Regelkreis, der Photodiode und Piezoscanner verbindet, kann kontrolliert die Lage der Spitze auf der Probenoberfläche verändert werden und dabei orts aufgelöst die durch Wechselwirkungen der Spitze mit der Probe entstehenden Verbiegungen bzw. die Torsion des Cantilevers detektiert werden.

Die Spitze eignet sich nicht nur als Sonde für mikroskopische Aufnahmen, sondern kann auch zur Probenmanipulation benutzt werden, womit sich die Anwendungsmöglichkeiten des AFM in zwei Hauptbetriebsarten einteilen läßt: 1. Mikroskopie und 2. Strukturierung. Aufgrund der Vielfalt der Möglichkeiten und der Einfachheit in der Anwendung und Probenvorbereitung hat das AFM das Interesse einer großen Anzahl von Forschungsgruppen erweckt, was durch die Zahl der den Ursprungsartikel zitierenden Artikel belegt wird, die zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit bei etwa 4000 lag. Im folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Betriebsarten erläutert, ausführliche Darstellungen finden sich z.B. in [68–71].

Mikroskopie

Eine wichtige Bedingung der Mikroskopie mit dem AFM ist es, die zu messende Eigenschaft möglichst genau zu erfassen, die Probe aber durch die Messung nicht zu verändern. Um dies zu ermöglichen, wird je nach Probe in verschiedenen Modi mikroskopiert.

Im »Contact Mode« wird die Spitze direkt auf die Oberfläche aufgesetzt und die Probenoberfläche abgerastert. Der Cantilever ist dabei im Vergleich zur Ruhelage etwas nach oben gebogen und durch die Rückstellkraft des Cantilevers übt die Spitze Druck auf die Oberfläche auf. Typische Kräfte der Spitze liegen im Bereich von einigen Nanonewton, der durch die Spitze ausgeübte Druck ist von der Kontaktfläche der Spitze zur Oberfläche abhängig. Typische Spitzenradien liegen zwischen 10–100 nm. Beim Rastern folgt die Spitze der Topographie der

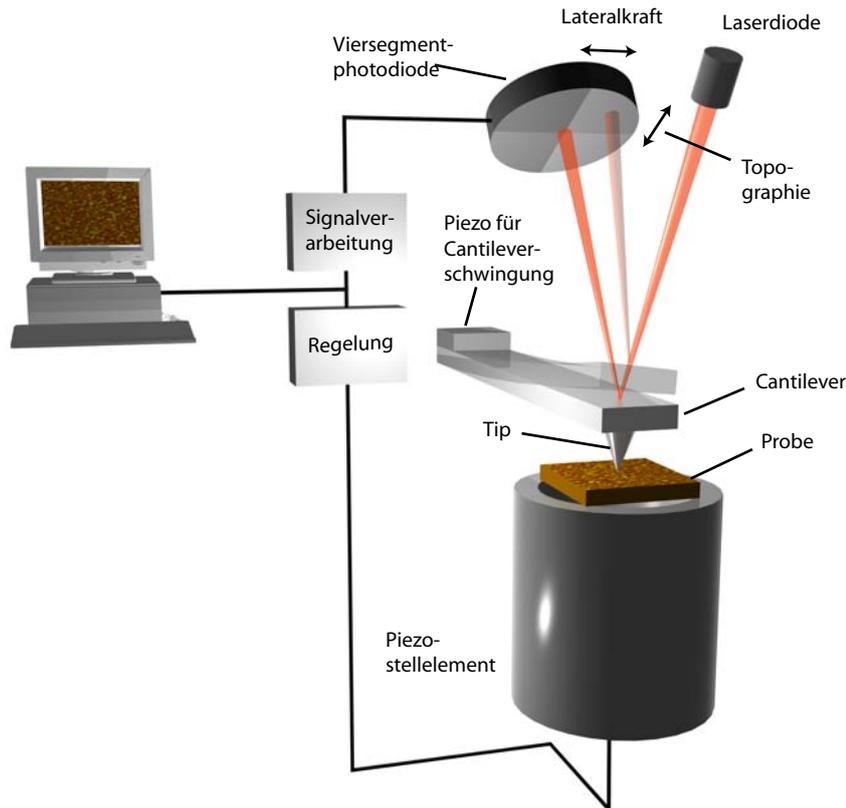


Abbildung 3.6: Schema der Funktionsweise des Atomic Force Microscope (AFM). Die Abtasteinheit besteht aus einer feinen Spitze, die auf einem Balken (Cantilever) angebracht ist und in sehr kleinen Abstand zur oder auf die Probenoberfläche gebracht wird. Die Probe kann relativ zur Spitze mittels des Piezostellelements in allen Raumrichtungen bewegt werden. Die der Topographie folgende Spitze sorgt beim lateralen Abrastern der Probe für eine Verbiegung und Torsion des Cantilevers, welche durch die Lageänderung eines Lichtzeigers auf einer Viersegmentphotodiode detektiert werden kann (Contact-Mode). In einer anderen Betriebsart wird der Cantilever durch einen Piezokristall in Schwingung versetzt und die Spitze in die Nähe der Probenoberfläche gebracht und die Amplituden- oder Frequenzänderung bei Annäherung an die Probenoberfläche untersucht.

Oberfläche, was zu einer Änderung der Verbiegung des Cantilevers führt. Gewöhnlich wird durch eine Regelung versucht, die Auslenkung des Cantilevers konstant zu halten, die Größe der dazu notwendigen Höhennachregelung der Probe wird als Topographiesignal verwendet. Durch dieses Verfahren bleibt der Druck der Spitze auf die Probenoberfläche nahezu konstant, wodurch keine unterschiedlichen Meßbedingungen durch wechselnden Druck der Spitze auf die Probe entstehen. Falls die Richtung der Rasterzeilen senkrecht zur Cantileverlängsachse ist, führen Reibungskräfte zu einer Torsion des Cantilevers. Dadurch lassen sich Lateralkraftkontraste, die z.B. durch heterogene Materialkomposition der Probe hervorgerufen werden, sichtbar machen.

Durch das direkte Aufsetzen der Spitze auf die Probe ist ein sicherer Kontakt und damit eine zuverlässige Topographieermittlung möglich. Allerdings kann, besonders bei weichen Materialien, durch den ausgeübten Druck der Spitze die Oberfläche deformiert werden, was zu einer Änderung und somit verfälschten Abbildung der Probentopographie führt. Im sogenannten TappingMode™, der Teil der Gruppe der »Non-Contact Moden« ist, werden diese Probleme minimiert. Durch einen zusätzlichen Piezokristall wird der Cantilever zu Schwingungen nahe sei-

ner Eigenfrequenz angeregt und der Probenoberfläche genähert. Durch Wechselwirkungen mit der Probe, z.B. über vdW-Kräfte, wird die Schwingung des Cantilevers gedämpft, wodurch sich seine Amplitude und die Phase bezüglich der Anregung ändern. Im Tapping Mode wird die Amplitudenänderung detektiert und als Regelsignal verwendet. Idealerweise wird der schwingende Cantilever dabei der Probe so nahe gebracht, daß die Spitze in ihrem unteren Umkehrpunkt gerade die Probenoberfläche berührt. Der auf die Oberfläche ausgeübte Druck und damit die Möglichkeit der unerwünschten Probenmanipulation ist damit sehr viel geringer als beim Contact Mode. In dieser Betriebsart ist es z.B. möglich, sehr weiche Oberflächen wie Gold oder sogar Flüssigkeiten abzubilden. Allerdings ist zu beachten, daß bei Oberflächen heterogener Materialkomposition Verfälschungen des Topographiesignals durch materialinduzierte Wechselwirkungsänderungen vorkommen können. Diese Änderungen sorgen auch für die Phasenverschiebung der Cantileverschwingung, welche mittels eines Lock-In-Verstärkers detektiert und als Signal für die Bildgebung eines Materialkontrastes verwendet werden kann.

In dieser Arbeit wurde ein kommerzielles Rasterkraftmikroskop MultiMode™, Nanoscope III von Digital Instruments für Aufnahmen im Contact Mode und Tapping Mode verwendet. Die meist verwendeten Spitzen für beide Modi⁴ bestanden aus unbeschichtetem Si und hatten einen Spitzenradius von weniger als 10 nm. Weitere Einzelheiten zu den Parametern der Bildaufnahme finden sich wo nötig bei den jeweiligen Aufnahmen.

Strukturierung

Die Strukturierung von Oberflächen mit dem AFM hängt von der Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche ab. Im einfachsten Fall nutzt man die Spitze als Fräse, d.h. man drückt eine Spitze, die härter als die Probe sein muß, in das Probenmaterial und führt sie im gewünschten Strukturierungsmuster über die Oberfläche [72, 73]. Dabei kann zusätzlich die Spitze periodisch bewegt werden, was besonders bei relativ harten Substanzen eine feinere Strukturierung erlaubt [74].

Bei anderen Methoden der Strukturierung wird die Selbstorganisation und SAM-Bildung von Alkanthiolen ausgenutzt. Hier werden von der AFM-Spitze einzelne Oberflächenmoleküle entfernt bzw. deponiert. Da es sich dabei um einen Schreibprozeß mit den Möglichkeiten Schreiben, Löschen und Wiederbeschreiben handelt, kann dies als »Molecular Editing« bezeichnet werden. Bei der sogenannten »Dip-Pen-Nanolithography« wird eine mit einem Alkanthiol benetzte Spitze im Kontakt über eine Goldoberfläche geführt. Die Alkanthiole bilden einen SAM an den Berührungsflächen der Spitze mit dem Gold aus [17]. Eine dazu inverse Strukturierungsart ist das »Nano-Shaving«, bei der Teile eines SAM von der scannenden Spitze entfernt werden [75].

In dieser Arbeit wurde eine Methode angewendet, die durch die Entfernung von Teilen eines SAM, gefolgt von einer unmittelbaren Bedeckung der freiliegenden Oberfläche durch andere SAM-bildende Moleküle charakterisiert ist und in der Literatur als »Nanografting« bezeichnet wird [75, 76]. Das Entfernen der SAM-Moleküle wird durch Abfahren des Strukturmusters mit der Spitze mit einer im Vergleich zum bildgebenden Scan erhöhten Auflagekraft durchgeführt. Bei diesem Vorgang befindet sich die Probe in einer das Austauschmolekül enthaltenden Lösung. Wegen der sehr viel höheren Konzentration der Austauschmoleküle in der Lösung als die der vom SAM entfernten Moleküle, ist die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung der Austauschmoleküle sehr hoch. Nach der Strukturierung kann ihr Erfolg unmittelbar überprüft werden, indem die Auflagekraft der Spitze auf einen für die Bildgebung ausreichenden Wert verringert wird und die Probenoberfläche gescannt wird.

Die AFM-Strukturierungen dieser Arbeit wurden mit demselben Instrument, das auch für die Bildgebung benutzt wurde, durchgeführt. Das Instrument bot die Möglichkeit, das Lithographiemuster und die zugehörigen Parameter als automatisch auszuführenden Ablaufplan abzulegen,

⁴Contact Mode: CSC21, Tapping Mode: NSC15, beide von μ masch

über den dann der Strukturierungsvorgang gesteuert wurde. Parameter der Strukturierung finden sich in Abschnitt 6.3.2.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das REM ist eine für die Beobachtung der Oberflächen von Festkörpern konstruierte Apparatur, deren Auflösungsvermögen grob zwischen der des Lichtmikroskops und des TEM angesiedelt ist. Wegen der Vorteile der einfachen Probenpräparation – die Probe muß nur elektrisch leitend sein – und der Möglichkeit, neben der Oberflächenbeobachtung weitere orts aufgelöste analytische Verfahren, wie z.B. EDX anzuwenden, hat sich das REM zu einer Standardmethode der Oberflächenphysik entwickelt.

Im REM wird ein möglichst feiner Elektronenstrahl zeilenweise über die Probenoberfläche geführt, d.h. gerastert. Gleichzeitig werden die durch den Primärelektronenstrahl erzeugten Sekundäreffekte – das sind durch Wechselwirkung mit dem Primärelektronenstrahl entstandene Effekte, die außerhalb der Probe beobachtet werden können – mit verschiedenen Detektoren orts aufgelöst erfaßt und zur Bildgebung verwendet. Das REM ist somit kein direktes bilderzeugendes Verfahren wie das optische Mikroskop oder das TEM. Die Auflösungsgrenzen hängen deshalb nicht unmittelbar mit der Wellenlänge des verwendeten Strahls ab, sondern u.a. von der Größe des Wechselwirkungsbereiches des Primärelektronenstrahls mit der Probe, von der Größe des verwendeten Rasters und Feinheit des Elektronenstrahls.

Die folgende Darstellung der Methode und ihrer Prinzipien beschränkt sich auf die für diese Arbeit notwendigen Bereiche. Ausführliche Behandlungen finden sich z.B. in [77–79].

Komponenten des REM

Die in Abbildung 3.7 dargestellten Hauptkomponenten des in dieser Arbeit verwendeten REM (LEO 1530) sind in folgende Komponenten unterteilt [80]:

Elektronenstrahlerzeugung Die Elektronenstrahlerzeugung kann über thermische Emission, Feldemission oder einer Kombination aus beiden, der sogenannten thermischen Feldemission, auch Schottky-Feldemission genannt, geschehen. Die Elektronenemission erfolgt hier durch das Aufheizen einer ZrO-beschichteten Facette einer $<100>$ gerichteten Wolframnadel auf etwa 1800 K bei gleichzeitigem Anlegen eines Potentials mit einigen Kilovolt. Die Elektronenkanone des verwendeten REM basierte auf diesem Prinzip. Durch die thermische Unterstützung der Feldemission wird eine hohe Strahlstromstabilität ohne Anlagerung von Adsorbat erreicht, wobei die Vorteile der Feldemission, wie z.B. der hohe Richtstrahlwert⁵ und die kleine Energiebandbreite des erzeugten Elektronenstrahls nahezu erhalten bleiben.

Säule In der sogenannten Säule des REM werden die Elektronen durch verschiedene elektromagnetische Linsen fokussiert. Ein Astigmatismus des Strahls läßt sich durch sogenannte Stigmatoren entfernen, die Stärke und der Durchmesser des Primärstrahls können durch die wechselbaren Aperturblenden festgelegt werden. In der Objektivlinse wird der Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert.

Ablenkeinheit und Detektorsystem In der Säule wird der Elektronenstrahl durch Ablenkeinheiten über die Probe gerastert, während gleichzeitig verschiedene, auswählbare Detektoren die durch den Primärstrahl ausgelösten Sekundäreffekte orts aufgelöst aufzeichnen. In heutiger Zeit ist ein REM meist mit Sekundärelektronendetektoren für Topographiekontrast, Rückstreuungselektronendetektoren für Materialkontrast und Röntgendetektoren für die elementspezifische Analyse ausgestattet. Im benutzten Gerät befanden sich zwei Sekundärelektronendetektoren:

⁵ Als Richtstrahlwert bezeichnet man die Elektronendichte des Primärstrahls pro Raumwinkel.

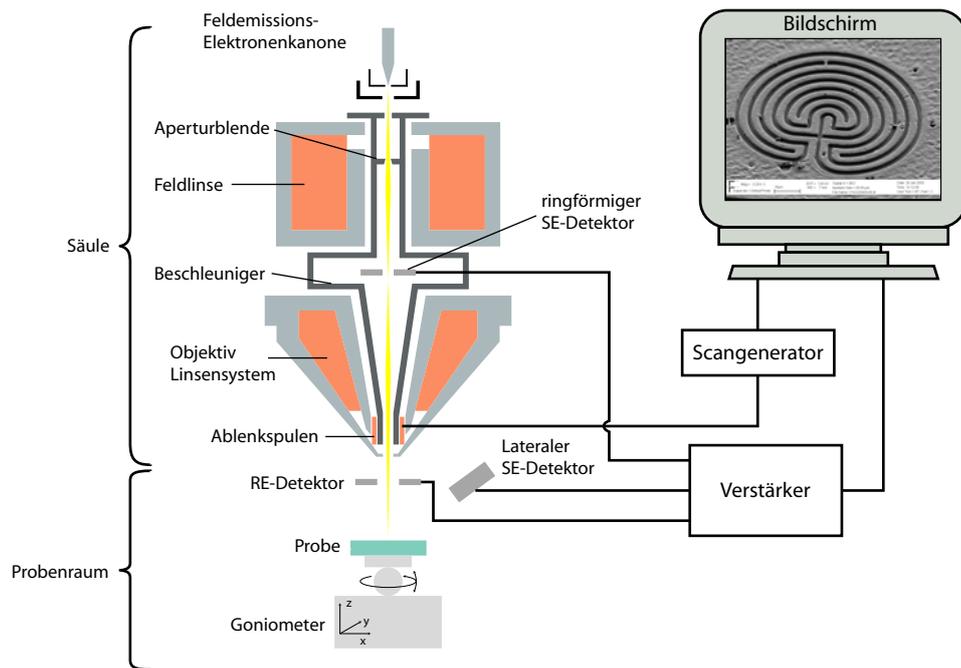


Abbildung 3.7: Schema der Hauptkomponenten des REM. Der in der Säule erzeugte und fokussierte Primärelektronenstrahl wird über die Probenoberfläche gerastert. Mit verschiedenen Detektoren können orts aufgelöst durch den Primärstrahl ausgelöste Sekundäreffekte, wie Rückstreu-, Auger- und Sekundärelektronen detektiert und für die Bildgebung verwendet werden. Die Elektronensäulendarstellung ist die der verwendeten Geminisäule [80].

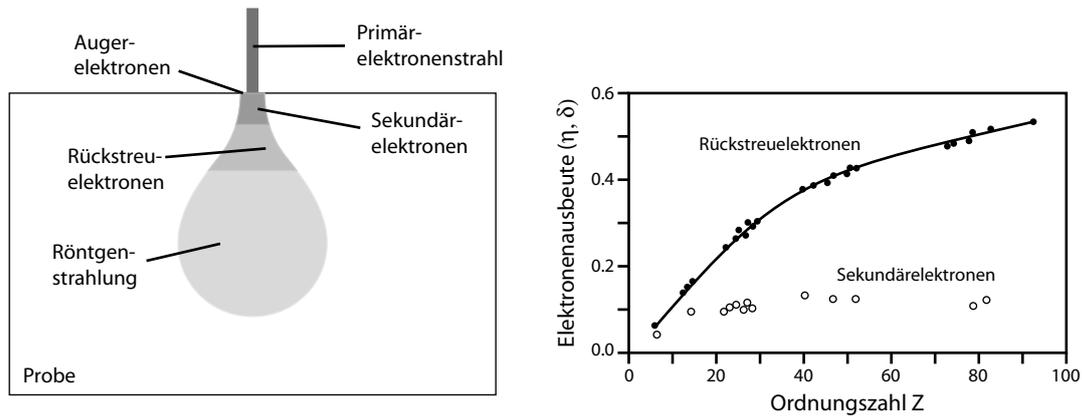
Ein sogenannter In-Lens-Detektor ermöglichte sehr gute Kontraste, während der Lateralsekundärelektronendetektor den topographischen Eindruck durch Schattenbildung verstärkte.

Die durch die Detektoren aufgezeichneten Meßwerte werden synchron zur Ablenkposition des Strahles auf einem Bildschirm farb- bzw. graustufenkodiert ausgegeben, die so entstehende Meßwertmatrix, der sogenannte Frame, deren Elemente man als Pixel⁶ bezeichnet, kann gespeichert und ausgegeben werden. Die Größe des abgerasterten Feldes bestimmt die Vergrößerung. Durch verschiedene Integrationszeiten bei unterschiedlichen Ablenkstrategien – z.B. Integration vieler nacheinander aufgenommener Frames oder lange Integrationszeit pro Pixel eines Frames – kann das Signal-Rauschverhältnis verbessert und die Entstehung von Bildartefakten, z.B. durch Aufladungseffekte vermieden werden.

Probenpositionierung Die Probe befindet sich auf einem Goniometer und Verschiebetisch, der die Positionierung in allen Raumrichtungen sowie Drehungen und Verkippungen erlaubt.

Als Kompromiß zwischen schnellem Probenwechsel und geringer Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Gasen, wird die Säule und der Probenraum im Hochvakuum (HV)-Bereich evakuiert, bei der hier verwendeten Apparatur lag der Druck bei etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

⁶Picture Elements



(a) Wechselwirkungsbereich des Primärelektronenstrahls innerhalb der Probe. Die bildgebenden Sekundäreffekte kommen aus verschiedenen Lateral- und Tiefenbereichen der Probe. Sekundärelektronen eignen sich für die topographische Darstellung, da sie nur aus einem dünnem Oberflächenbereich der Probe entweichen können.

(b) Vergleich der Elektronenausbeuten von Rückstreu- und Sekundärelektronen in Abhängigkeit der Ordnungszahl des erzeugenden Elements [81,82]. Durch die starke Elementabhängigkeit der Ausbeute der Rückstreuerelektronen eignen sich diese für die Erfassung von Materialkontrasten.

Abbildung 3.8: Durch Wechselwirkung mit dem Primärelektronenstrahl ausgelöste Sekundäreffekte und ihre Materialelektivität.

Sekundäreffekte

Die außerhalb der Probe detektierbaren, d.h. zur Bilderzeugung nutzbaren Sekundäreffekte werden durch *elastische* oder *inelastische* Streuung der Primärstrahlelektronen erzeugt und kommen aus verschiedenen Lateralbereichen und Tiefen der Probe. Die wichtigsten Effekte und ihre Ordnungszahlabhängigkeit sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

Elastische Streuung Rückstreuerelektronen sind Primärstrahlelektronen, die von den Atomkernen und Elektronen der Probe z.T. mehrfach elastisch gestreut wurden und die Probe verlassen konnten. Ihre Energieverteilung liegt zwischen $0 < E_{\text{Rückstreu}} < E_{\text{Primärstrahl}}$, die Energieverteilung hat ein Maximum bei $0.8-0.9E_{\text{Primärstrahl}}$. Rückstreuerelektronen können nach Mehrfachstreuung recht weit vom Primärstrahl entfernt die Probe wieder verlassen (Abb. 3.9). Die laterale Auflösung der mit ihnen erzeugten Bilder ist deswegen sehr viel schlechter als die der mit Sekundärelektronen erzeugten.

Elektronenrückstreuung hängt von der mittleren freien Weglänge Λ und damit von der Ordnungszahl Z des streuenden Mediums ab. In Abbildung 3.8(b) ist die Elektronenausbeute η , das ist die Anzahl rückgestreuter Elektronen pro einfallendem Elektron, in Abhängigkeit der Ordnungszahl der Probe dargestellt ($\eta \sim \sqrt{Z}$) [82]. Durch die Ordnungszahlabhängigkeit der Rückstreuerelektronenausbeute eignen sich diese für die Darstellung von Materialkontrasten. Monte-Carlo-Berechnungen zeigen, daß ein nicht zu vernachlässigender Teil der Rückstreuerelektronen aus größerer Probentiefe stammt, weswegen man den Materialkontrast durch Rückstreuerelektronen nicht als nur oberflächensensitives Signal, wie das der im Anschluß diskutierten Sekundärelektronen, ansehen kann, sondern von einer Mittelung über eine bestimmte Probentiefe ausgehen muß (Abb. 3.8).

Inelastische Streuung Inelastische Streuung der Primärstrahlelektronen, bei der ein Energieübertrag zwischen Primärelektronen und Probe stattfindet, z.B. Phononen- und Plasmonenstreuung oder Herauslösen von Elektronen der Probe, erzeugt verschiedene Sekundäreffekte, von

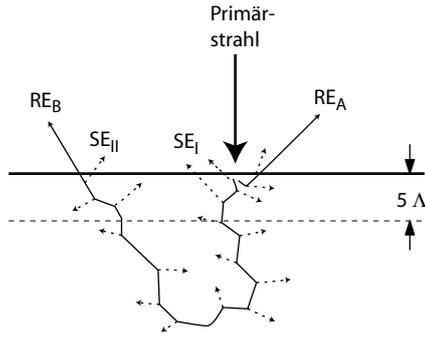


Abbildung 3.9: Schema der Entstehung verschiedener Arten von Rückstreu- und Sekundärelektronen (nicht maßstabsgetreu). Der einfallende Primärelektronenstrahl erzeugt Sekundärelektronen I (SE_I) in der Probe. Rückstreu- und Sekundärelektronen können in Primärstrahlennähe (RE_A) oder aber nach Mehrfachstreuung weiter vom Primärstrahl entfernt (RE_B) aus der Probe treten. Dort erzeugte Sekundärelektronen II (SE_{II}) können ebenfalls austreten. Nur Sekundärelektronen, die in einer Probentiefe von maximal des fünffachen der mittleren freien Weglänge Λ erzeugt wurden, können die Probe verlassen.

denen einige zur Bildgebung oder Analytik verwendet werden können.

Die wesentlichen Sekundäreffekte, die zur Bildgebung und Analytik verwendet werden, sind die Erzeugung von Sekundärelektronen mit kontinuierlicher Energieverteilung, Auger-Elektronen mit charakteristischen Energien und charakteristische Röntgenstrahlung. Weiterhin entstehen Bremsstrahlung mit kontinuierlicher Energieverteilung, Kathodenlumineszenz im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich und als Hauptanteil Gitterschwingungen, die für eine, bei bestimmten Proben nicht zu vernachlässigende, Erwärmung sorgen.

Die Detektion von Sekundärelektronen stellt die wichtigste und meistgenutzte bildgebende Signalquelle im REM dar. Als Sekundärelektronen werden willkürlich alle die Probe verlassenden Elektronen bezeichnet, deren Energie kleiner 50 eV ist; das Maximum ihrer Verteilung liegt bei etwa 10 eV (Abb. 3.10). Sekundärelektronen werden von Primärelektronen während ihrer gesamten Streuprozesse in der Probe erzeugt, die Wahrscheinlichkeit p für ein Verlassen der Probe in Richtung des einfallenden Strahls sinkt exponentiell mit größerer Tiefe z des Erzeugungsortes in der Probe und kleinerer mittleren freien Weglänge Λ ($p \sim \exp(-\Lambda/z)$, [77]). Näherungsweise verlassen nur bis in einer Tiefe von etwa 5Λ erzeugte Sekundärelektronen die Probe, was einer Tiefe von 5 nm bei Metallen und bis 50 nm für Isolatoren entspricht (Abb. 3.8(a)). Der Tiefenbereich aus dem Sekundärelektronen stammen, entspricht etwa einem Prozent des möglichen Tiefenbereichs für Rückstreu- und Sekundärelektronen. Somit können Sekundärelektronen, wie in Abbildung 3.9 nicht maßstabsgetreu dargestellt, die Probe am Eintrittsort des Primärstrahls (SE_I) oder am Austrittsort von Rückstreu- und Sekundärelektronen (SE_{II}) verlassen. Der Anteil der in Nähe des Primärstrahls entstehenden Sekundärelektronen ist größer, weswegen die Hauptinformation des Sekundärelektronensignals aus einem Bereich der Probe stammt, der lateral nur wenig größer als der Durchmesser des Primärstrahls ist und nur eine dünne Oberflächenschicht der Probe umfaßt. Für die Detektion von Materialkontrasten sind Sekundärelektronen wegen der geringen Ordnungszahlabhängigkeit ihrer Elektronenausbeute wenig geeignet (Abb. 3.8(b)) [81].

Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht durch das Herausschlagen eines Elektrons einer inneren Schale eines Probenatoms, gefolgt vom Übergang eines äußeren Elektrons auf diese

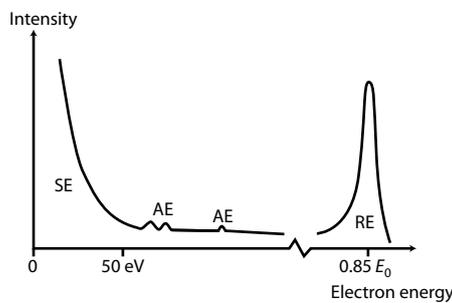


Abbildung 3.10: Idealisierte Energieverteilung der von einer Probe emittierten Rückstreu- (RE), Auger- (AE) und Sekundärelektronen (SE) [79]. Rückstreu- und Sekundärelektronen haben hauptsächlich Energien nahe der einfallenden Elektronenenergie E_0 . Der untere Energiebereich ist vergrößert dargestellt, E_0 ist typisch 1–20 keV, d.h. $\gg 50$ eV.

Energieposition bei gleichzeitiger Emission eines Röntgenquants. Die Energie der emittierten Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und kann mit energie- oder wellenlängendispersiven Detektoren erfasst und analysiert werden. Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur war mit einem energiedispersiven Detektor ausgestattet. Der Tiefenbereich, aus dem die charakteristische Röntgenstrahlung stammt, umfaßt nahezu den gesamten Wechselwirkungsbereich der einfallenden Primärelektronen und ist somit nochmals größer als der der Rückstreuelektronen (Abb. 3.8(a)). Für einen Strahl mit 10 keV ist der Wechselwirkungsbereich etwas $1 \mu\text{m}^3$ groß, was ungefähr 10^{11} Atomen entspricht [79].

3.2.4 Focused Ion Beam (FIB)

Die FIB-Technologie ist in den letzten Jahren wegen ihrer mit anderen Methoden nicht bzw. schwer zu erreichenden Möglichkeiten der Entfernung und Deposition von Materialien im Nanometerbereich zu einer immer häufiger verwendeten Methode geworden.

Besonders weitverbreitet ist sie in der Halbleiterindustrie und wird z.B. für die Fehleranalyse und Reparatur von Very Large Scale Integration (VLSI)-Bauteilen und Lithographiemasken verwendet [83]; die Möglichkeit mikromechanisch erstellte Bauteile zu verfeinern wird z.B. medizintechnologisch durch die Herstellung mikromechanischer Skalpelle genutzt [84]. Mit zunehmender Verbreitung der Methode wird FIB auch als Werkzeug für die Präparation von TEM-Proben [85] eingesetzt. Die Auflösungsgrenzen für Entfernung und Deposition von Materialien werden von Davies und Khamshepour für den Lateral- und Tiefenbereich mit 10 nm angegeben [86]. Es handelt sich also eindeutig um eine Methode der Nanostrukturierung. In [87, 88] werden die verschiedenen Aspekte von FIB ausführlich dargestellt.

FIB-Mikroskope haben das gleiche Funktionsprinzip wie REM, allerdings wird anstelle des Elektronenstrahls ein fokussierter Ga-Ionenstrahl eingesetzt. Die Extraktion erfolgt aus einer Feldemission eines flüssigen Ga-Tropfens; nach der anschließenden Fokussierung wird ein Ionenstrahldurchmesser von wenigen Nanometern erreicht.

Die Wechselwirkungen des Ionenstrahls mit der Probe erzeugen im wesentlichen die folgenden Effekte:

Sekundärelektronenemission Wie beim REM erzeugt der einfallende Ionenstrahl Sekundärelektronen in der Probe, welche durch Detektoren aufgefangen und zur Bildgebung verwendet werden können. Die Ionenstrahlenergie darf hierbei nicht zu hoch sein, um die Probenveränderungen gering zu halten. Die Bildauflösung liegt im Bereich des Strahldurchmessers, d.h. bei etwa 10 nm und ist somit schlechter als im REM.

Materialabtrag (milling) durch Ionen-Sputtern Bei höheren Energien des Ionenstrahls ist es möglich, Probenmaterial durch Sputtern zu entfernen. Durch entsprechende Führung des Ionenstrahls lassen sich somit Bereiche der Probe abtragen; die laterale Auflösung liegt dabei im Bereich des Ionenstrahldurchmessers. Die Abtragsrate hängt von der Energie und dem Einfallswinkel des Ionenstrahls und vom Probenmaterial ab. Während des Sputterprozesses wird ein nicht genau zu definierender Teil des gesputterten Materials auf der Probe redeponiert, was die Abtragsrate je nach Strahlführung vermindert und die Erzeugung beliebiger Strukturen erschwert.

Deposition verschiedener Materialien Im Gegensatz zur nicht gewünschten Redeposition können Materialien gezielt auf der Probe in einem Chemical Vapour Deposition (CVD)-Prozess abgeschieden werden. Hierbei wird ein Precursor-Gas auf die Oberfläche gesprüht wo es adsorbiert. Anschließend wird der Ionenstrahl an den zu beschichtenden Stellen über das Adsorbat geführt, wodurch der Precursor in gasförmige Bestandteile, die abgepumpt werden, und das gewünschte Beschichtungsmaterial, das auf der Oberfläche verbleibt, zerfällt. Die so erzeugten Strukturen

3 Experimentelle Methoden

haben eine minimale laterale Größe von 100 nm und eine minimale Dicke von 10 nm. Typische Belagmaterialien sind z.B. Platin und Wolfram als elektrische Leiter sowie SiO₂ als Isolator.

In dieser Arbeit wurde FIB als Werkzeug eingesetzt, um den dreidimensionalen Aufbau der durch »Bottom-Up«-Lithographie erzeugten Schichten zu untersuchen. Hierzu wurde der FIB als Fräse eingesetzt, die Probenabbildung erfolgte mit einem in die Apparatur eingebauten REM. Die zugehörigen Bilder und Beschreibungen finden sich in Kapitel 6.

4 Präparative Methoden

In diesem Kapitel werden die Probensysteme, der Aufbau der Substrate und Metallschichten, die verwendeten Lösungen und die zur Probenherstellung und -strukturierung genutzten Methoden diskutiert. Die Darstellung der Methoden ist im wesentlichen auf die für diese Arbeit notwendigen Details beschränkt; ausführlicheres findet sich in den im jeweiligen Abschnitt genannten Referenzen.

4.1 Substrate

4.1.1 Siliziumsubstrate

Als Substrate wurden nativ oxidierte, polierte Siliziumwafer von Wacker¹ benutzt. Für das anschließende Aufbringen einer Metallschicht ist es wichtig, eine möglichst staub- und organikfreie SiO_x-Oberfläche zu haben. Nach dem Schneiden des Wafers in etwa 3.5 × 3.5 cm² große Stücke wurden größere Si-Splitter mit einem konzentrierten Stickstoffstrahl weggeblasen, feinere Verschmutzungen sowie etwaige organische Belegungen mit der »Snow-Jet«-Methode entfernt [89]. Bei dieser Standardreinigungsmethode für Wafer wird ein konzentrierter Strahl von CO₂-Gas und Trockeneispartikeln über die auf etwa 60 °C geheizte Waferoberfläche geführt. In Folge der Wechselwirkung dieses »Schnees« mit auf der Oberfläche befindlichen Partikeln und organischen Bestandteilen werden diese beim Sublimationsprozeß des Schnees entfernt. Diese Reinigungsmethode ist nicht abrasiv und daher relativ zerstörungsfrei.

4.1.2 Polyimid-Substrate für die Röntgenbeugung

Für die Röntgendiffraktionsuntersuchungen in Transmission sind Waferstücke wegen ihrer Undurchlässigkeit für Röntgenlicht nicht geeignet. Auch in Reflexion ist Silizium ein schwieriges Substrat, da die aus dem Si-Gitter stammenden Peaks im Spektrum berücksichtigt werden müssen und unter Umständen schwächere Peaks des Probensystems überdecken können. Das in der Röntgendiffraktometrie oft wegen seiner Amorphie bzw. Teilkristallinität und Transmittivität für Röntgenstrahlung verwendete »Tesa«- oder »Scotch«-band eignete sich wegen seiner mangelnden Lösungsmittelbeständigkeit nicht als Substrat für die Erzeugung der metall-organischen Schichten dieser Arbeit.

Polyimid besitzt eine ausreichende Stabilität gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln, ist hinreichend transmittiv gegenüber Röntgenstrahlung und sollte als ungeordnetes Polymer amorph sein. Industriell erzeugtes Polyimid scheint beim Herstellungsprozeß verschiedenen zu Anisotropien führenden Vorgängen ausgesetzt zu sein, als Folge waren störende Peaks im Röntgenspektrum zu erkennen. Aus diesem Grunde wurde als Substrat für die Röntgenuntersuchungen nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren Polyimidfolien mittels Spin-Coating selbst hergestellt.

Spin-Coating ist ein z.B in der Halbleiterindustrie gebräuchliches Verfahren, um dünne und gleichmäßige Polymerfilme auf eine Oberfläche aufzubringen [90]. Hierbei wird eine bestimmte Menge des in Lösung befindlichen Polymers auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht; anschließend wird diese für einige Zeit in schnelle Rotation versetzt, wodurch sich die Polymerlösung gleichmäßig über die Oberfläche verteilt während das Lösungsmittel verdampft. Ab-

¹Bor dotierte Si-Wafer, p-Typ, 150 mm Durchm., (100) Orientierung, (75 ± 25) µm dick, 4.5–6.0 Ωcm

hängig von der Drehfrequenz ω , der Viskosität und der Polymerkonzentration c im Lösungsmittel können so Schichtdicken d im Nanometer- bis in den Mikrometerbereich erzeugt werden ($d \propto \omega^{-1/2}c$) [91,92]. Typische Polymerkonzentrationen liegen im Bereich von 0.1–5 % bei Drehzahlen von 1000–10000 U/min. Für ein gleichbleibendes Ergebnis ist es vorteilhaft, den Spinvorgang in einer Stickstoffatmosphäre durchzuführen, um z.B. Wasserkondensation am Substrat durch die Verdampfungskälte des Lösungsmittels vorzubeugen [93].

Die Oberfläche des Substrats für das Spin-Coating eines glatten Polyimidfilms sollte eine möglichst geringe Topographie haben, weiterhin sollte der fertige Polyimidfilm leicht von der Oberfläche lösbar sein. Als geeignet erwiesen sich polierte NaCl-Einkristalle². Auf diese wurde ein mehrere Mikrometer dicker Polyimidfilm³ aufgebracht⁴, der in einem Vakuumofen 30 min bei 400 °C ausgehärtet wurde (»hard bake« Prozeß). Nach der im folgenden beschriebenen Metallbeschichtung bzw. nach erfolgtem metall-organischen Schichtaufbau wurde die NaCl-Unterlage durch Eintauchen in Wasser vom Rest gelöst. Das Polyimidsubstrat mit aufgetragenen Schichten konnte dann im Röntgenexperiment verwendet werden. Völlig amorph war das so erzeugte Polyimid allerdings nicht, wie aus dem Röntgenspektrum in Abbildung 5.8 ersichtlich ist. Der Peak bei 44° entspricht einer Korrelationslänge von 2.06 Å.

4.2 Magnetron-Sputtern (Kathodenzerstäubung) und Aufdampfen

Bis auf wenige Ausnahmen wurden die für die Herstellung der metall-organischen Schichten notwendigen Metallfilme durch Magnetron-Sputtern hergestellt [94, 95]. Magnetron-Sputtern ist ein sogenanntes Physical Vapour Deposition (PVD)-Verfahren, bei dem hochenergetische, chemisch inerte Teilchen, z.B. Ar-Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt werden, um dann auf die Materialquelle, meist als Target bezeichnet, zu prallen. Die hochenergetischen Ionen können Atome und Moleküle aus dem Target schlagen, die sich auf dem zu beschichtenden Substrat niederschlagen. Eine Kenngröße des Sputtervorgangs ist die Sputterausbeute Y , die dem Verhältnis von zerstäubten Targetteilchen pro einfallendem Ion entspricht.

Der Sputtervorgang findet in einem Hochvakuumrezipienten statt, in dem das Target auf der Kathode, das Substrat auf der Anode angebracht ist. Nach Einleiten des Sputtergases mit einem Partialdruck im Bereich von 10^{-2} mbar wird durch ein elektrisches Feld ein Plasma und damit Ionen des Sputtergases erzeugt, die durch das Feld in Richtung der Kathode beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf das Target werden abhängig von ihrer Energie Teilchen des Targets zerstäubt sowie Sekundärelektronen erzeugt. Die zerstäubten, meist elektrisch neutralen Targetteilchen lagern sich auf dem gegenüberliegenden Substrat ab, wobei ihre Flugrichtungsverteilung senkrecht zur Targetoberfläche gesehen, als eine Cosinusverteilung beschrieben wird [94]. Die Sekundärelektronen und die freien Elektronen des Plasmas werden im elektrischen Feld beschleunigt und erzeugen weitere Ionen, die auf das Target gelenkt werden, womit sich der Prozeß selbst in Gang hält.

Je nach elektrischem Feld wird zwischen Gleichstrom (Direct Current) (DC)- und Radiofrequenz (RF)-Sputtern unterschieden. Beim DC-Sputtern sind Target als Kathode und Substrat als Anode in einer einfachen Diodenanordnung gegenübergestellt, die Hochspannung zwischen beiden bleibt konstant. Das RF-Sputtern erlaubt die Zerstäubung nichtleitender Targets. Hier wird eine hochfrequente Spannung zwischen Anode und einer der Kathode vorgeschalteten Kondensator angelegt. Während einer Halbwelle können die Elektronen hinreichend beschleunigt werden, um eine Ionisation der Sputtergasatome zu bewirken. Durch den Kondensator

²NaCl DSC. POL. 25.2 mm × 4 mm, Part-#: 0002A-240, CAS#: 07647-14-5, *International Crystal Labs*, 11 Erie St., Garfield, NJ 07026, Tel. (973) 478-8944, Fax (973) 478-4201

³Durimide™ 115A, Arch Chemicals, Inc., 501 Merritt 7, Norwalk, Connecticut 06856 USA, <http://www.archmicro.com>

⁴Spin-Coating Parameter: 90 s bei 2000 U/min, keine Verdünnung des Durimide

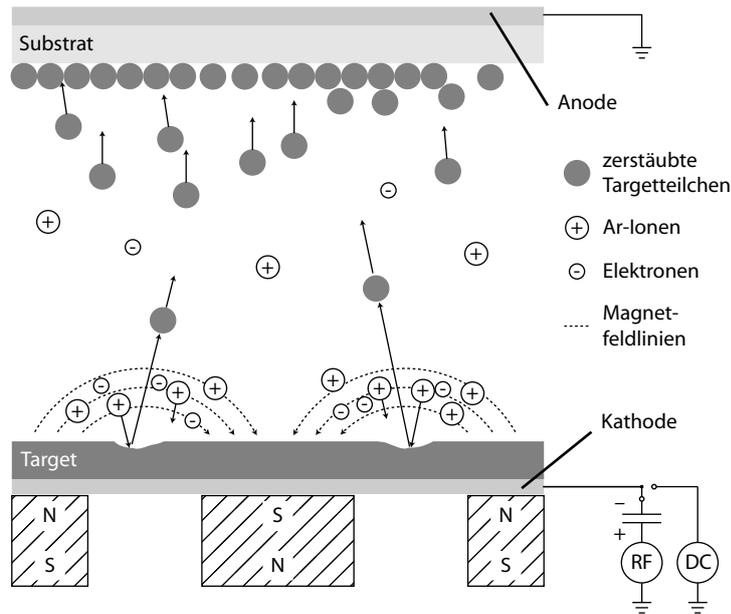


Abbildung 4.1: Prinzip des Magnetron-Sputterns. Zwischen Target und Substrat liegt eine Spannung an, wodurch das Target negativer geladen ist als das Substrat. Eingeleitetes Sputtergas wird ionisiert, die Ionen fliegen zum negativ geladenen Target und zerstäuben dort Targetteilchen, die zum Substrat gelangen und dieses beschichten. Durch das Magnetfeld am Target wird die Plasmadichte am Target und damit die Sputterrate erhöht.

können auf der Kathode befindliche Elektronen nicht abfließen, wodurch sich diese negativ auflädt. Durch diese negative Ladung werden die im Vergleich zu den Elektronen sehr viel trägeren Ionen soweit in Richtung der Kathode beschleunigt, daß sie dort Targetatome zerstäuben können. Diese konstante Potentialdifferenz ist kleiner als die beim DC-Sputtern, weswegen die Sputterausbeute kleiner ist.

Ein wesentlicher Nachteil der beschriebenen Sputterverfahren liegt in der geringen Sputterrate. Durch das in Abbildung 4.1 dargestellte Magnetron-Sputtern kann die Sputterrate um eine bis zwei Größenordnungen gesteigert werden. Durch ein zum elektrischen Feld senkrecht stehendes Magnetfeld werden die am Target entstehenden Sekundärelektronen auf Spiralbahnen, deren Achse parallel zur Oberflächennormalen des Targets liegt, gelenkt. Durch den verlängerten Weg in Nähe des Targets steigt die Wahrscheinlichkeit, Sputtergasatome in Targetnähe zu ionisieren, d.h. in der Nähe des Targets ist die Plasmadichte sehr viel größer als in anderen Bereichen. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für die dort erzeugten Ionen das Target zu treffen, Targetatome zu zerstäuben und weitere Sekundärelektronen zu erzeugen, womit die Plasmadichte am Target weiter steigt. Die positiv geladenen Ionen werden durch das Magnetfeld ebenso auf Spiralbahnen parallel zur Oberfläche gelenkt, d.h. ihr Aufschlagwinkel relativ zur Oberflächennormalen vergrößert sich. Mit steigendem Aufschlagwinkel steigt bis zu einem Grenzwert von etwa 50° auch die Sputterausbeute. Ein Nachteil des Magnetron-Sputterns liegt in der ungleichmäßigen Ausnutzung des Targets, da die Zerstäubungsvorgänge im wesentlichen in dem durch das Magnetfeld festgelegten Radius, des sogenannten »etch-tracks« – das ist der Bereich zu dem die Ionen hauptsächlich gelenkt werden – vorkommen.

Die verwendete Sputteranlage bestand aus einer Hauptkammer mit drei Sputtertargets, mit denen entweder im DC- oder RF-Magnetronmodus gesputtert werden konnte. Der Basisdruck der Anlage lag bei etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Während des Sputtervorgangs wurde der Substrathalter

motorisch gedreht, um eine gleichmäßige Schichtverteilung zu erzielen. Die Anlage verfügte über kein Schichtdickenmeßgerät, die Sputterrate, d.h. die Abscheiderate auf dem Substrat wurde bei bestimmten Sputterleistungen nachträglich durch Schichtdickenmessung, z.B. mit Ellipsometrie oder AFM bestimmt. Im folgenden wurde die Schichtdicke über die Sputterzeit bestimmt.

Da Münzmetalle, besonders Au und Ag schlecht auf SiO_x -Oberflächen haften, wurde als Haftvermittler eine etwa 1.5–3 nm dicke Ti-Schicht aufgesputtert. Das Aufbringen der Münzmetallschicht erfolgte unmittelbar danach, um eine gute Verbindung zwischen Ti und Münzmetall zu erzielen. Die Haftfähigkeit von Cu auf Waferoberflächen ist deutlich besser. Um die Vergleichbarkeit der Probensysteme zu gewährleisten, wurde aber auch hier eine Ti-Unterlage aufgesputtert.

Nach dem Sputtern wurden die metallbeschichteten etwa $3.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$ großen Waferstücke aus dem Vakuum entfernt und mit einem Waferdiamantschneider in etwa $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten, die anschließend mit einem konzentrierten Stickstoffstrahl vom Schneidestaub befreit wurden. In den meisten Fällen wurden diese Proben unmittelbar weiterverarbeitet, ansonsten in einem Behälter mit einer den Außendruck übersteigenden Stickstoffatmosphäre gelagert, um die Oxidation der Metalle zu minimieren.

Seltener wurden Metallschichten durch Aufdampfen erzeugt. Das Aufdampfen erfolgte mit einem Elektronenstrahlverdampfer entweder im HV oder Ultrahochvakuum (UHV). Die Schichtdicken wurden hierbei mit einem Kristallschichtdickenmeßgerät bestimmt. Als Haftvermittler zwischen Waferoberfläche und Münzmetall wurde entweder Ti oder Cr verwendet.

Metallschichterzeugung durch Aufdampfen und Sputtern unterscheidet sich erheblich, so haben z.B. zerstäubte Teilchen Energien, die verdampfte nicht erreichen. Typische Energiewerte bei Verdampfung liegen zwischen 0.2–0.3 eV, während, je nach Energie des Sputtergases, bei Zerstäubung Energien von mehr als 4 eV erreicht werden [95,96]. Ein Einfluß der Metallschichterzeugung auf die Morphologie bzw. Wachstumsdynamik der erzeugten metall-organischen Filme konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden.

4.3 Reaktives Ionenätzen (Reactive Ion Etching (RIE))

Um etwaigen Einfluß der Metalloxidation auf das Wachstum der metall-organischen Schicht zu überprüfen und für die Herstellung der Reliefstruktur des Masters für die Lateralstrukturierung mit Micro-Contact Printing (μCP) durch anisotropes Ätzen wurde RIE angewandt.

RIE beruht auf einer Kombination eines selektiven Plasmaätzprozesses und dem physikalischen Sputtern mit Ar-Ionen, wobei freie Radikale reaktiver Gase im Plasma erzeugt werden und auf der Probenoberfläche chemisch wechselwirken, während Ar-Ionen zur Probenoberfläche beschleunigt werden und in einem Sputterprozeß die Oberfläche abtragen.

Der in Abbildung 4.2 schematisch dargestellte RIE-Aufbau besteht im wesentlichen aus einem in einem Rezipienten befindlichen Plattenkondensator. Die Probe befindet sich auf der unteren Platte. Zwischen den Platten wird ein RF-Wechselfeld von meist 13.56 MHz^5 angelegt, wodurch ein Plasma des eingeleiteten Argonsputtergases und freie Radikale des reaktiven Gases entstehen. Im Gegensatz zu den Ar-Ionen können die freien Elektronen dem Feld folgen und laden die durch einen Kondensator isolierte untere Platte negativ auf. Durch die negative Vorspannung werden nun auch die Ar-Ionen zur Probe beschleunigt und beginnen den Sputterprozeß. Reaktive Teilchen können ionisiert sein und werden zur Oberfläche beschleunigt oder diffundieren zu dieser und ätzen die Oberfläche chemisch. Die wesentlichen Parameter für den Ätzprozeß sind die Partialdrücke von Sputtergas und reaktiven Gasen und die RF-Leistung.

Einzeln betrachtet ist der chemische Prozeß hochselektiv, aber isotrop, während der Sputterprozeß sehr anisotrop, aber wenig selektiv ist. Coburn und Winters entdeckten 1979, daß die Kombination beider Prozesse die Ätzrate um etwa eine Größenordnung erhöht [97], wobei die chemische Selektivität und die Anisotropie des Sputterns erreicht bzw. übertroffen werden. Durch die Kombination beider Prozesse ergeben sich folgende günstige Phänomene [98]: a) Die

⁵freigegebene Industriefrequenz

4.3 Reaktives Ionenätzen (Reactive Ion Etching (RIE))

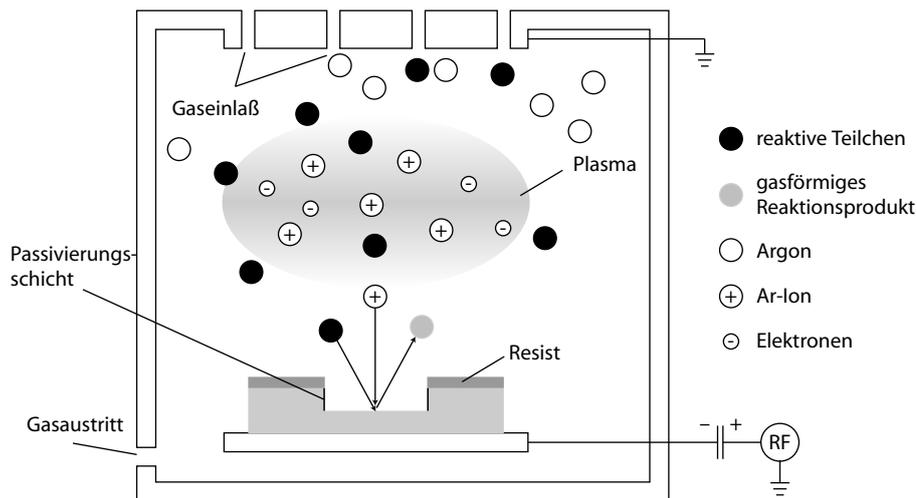


Abbildung 4.2: Schema des reaktiven Ionenätzens.

Reaktion auf der Oberfläche adsorbierter reaktiver Radikale kann durch den Energieeintrag der auf sie auftreffenden Ar-Ionen begünstigt werden, d.h. die Reaktion läuft schneller ab. b) Ar-Ionen brechen Bindungen des zu ätzenden Materials auf, wodurch die Ätzrate steigt. c) Radikale, die nach der Reaktion nicht desorbieren, passivieren die Oberfläche. Durch den Sputtervorgang werden diese entfernt und es kann sich keine passivierende Schicht ausbilden, die den Ätzprozeß behindert. d) Passivierungsschichten, die sich an den Wänden der Struktur bilden, werden nicht oder wenig vom Sputtereffekt beeinflusst, was die Selektivität des Ätzvorganges erhöht.

4.3.1 Oxidation der Metallschichten

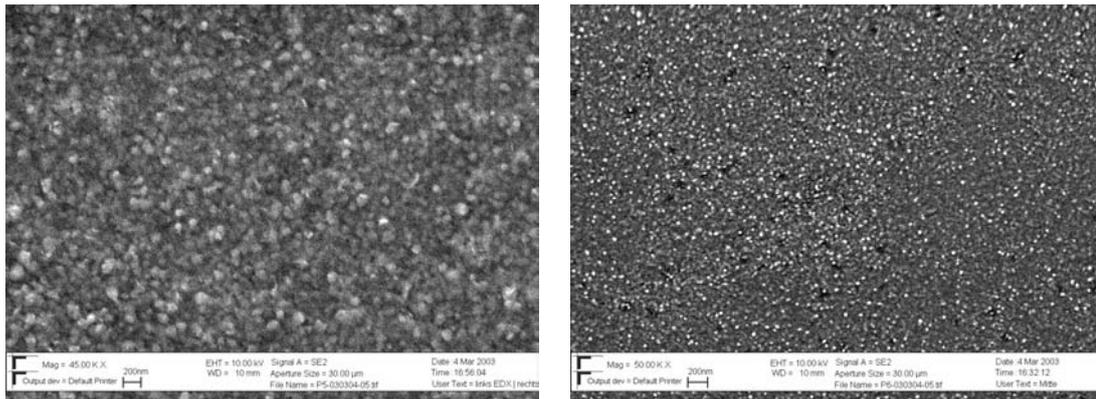
Das Alter der verwendeten Metallsubstrate schien einen Einfluß auf die Ausformung der metall-organischen Schicht zu haben. Da die hauptsächlich verwendeten Münzmetalle Ag und Cu an Luft recht schnell oxidieren, lag die Vermutung nahe, daß die Oxidschicht einen Einfluß auf die metall-organische Schichtbildung hat. Um diese Beobachtung zu prüfen, war die Herstellung von reproduzierbaren Oxidationszuständen der Metallschichten notwendig. Dies wurde mit RIE durchgeführt. Allerdings muß bei RIE nicht nur die Oxidation, sondern auch die Sputterwirkung des Sauerstoffs berücksichtigt werden, welche einen Einfluß auf die Morphologie der Schicht hat.

In Abbildung 4.3 sind REM-Aufnahmen einer etwa 20 nm dicken Ag-Schicht vor (a) und nach (b) RIE mit folgenden Parametern dargestellt: 20 sccm⁶ O₂, 20 W, 100 mtorr. Die Oxidationszeit lag bei 2 min, was ein typischer Wert für fast alle in dieser Arbeit durchgeführten Oxidationen ist.

Durch den Einfluß des RIE-Prozesses ist die Metallinselgröße sichtbar kleiner geworden. Es finden sich einige Nanometer große Löcher in der Schicht, die bis zum Si-Substrat reichen, was durch EDX-Analyse bestätigt wurde. Die verstärkte Oxidation des Silberfilms durch den RIE-Prozeß konnte ebenfalls mittels EDX nachgewiesen werden. Während das Atomprozentverhältnis von O zu Ag vor RIE bei 1:1.2 lag, vergrößerte es sich nach RIE auf etwa 2.7:1. Als elementspezifische Methode kann mit EDX keine Aussage über die entstandenen Oxidformen getroffen werden.

Neben der EDX-Analyse läßt auch eine einfache optische Betrachtung der Oberfläche den

⁶Standard Cubic Centimeter per Minute ist eine Einheit des Gasflusses, Standard bedeutet dabei einen Druck von 1013.25 mbar bei einer Temperatur von 20 °C.



(a) Oberfläche einer etwa 20 nm dicken Ag-Schicht nach dem Metallauftrag durch Sputtern. Die EDX-Analyse ergibt ein O:Ag Atomprozentverhältnis von 1:1.2.
 (b) Ag-Oberfläche nach dem Oxidations- und Sputterprozess durch RIE. Die EDX-Analyse zeigt ein O:Ag Atomprozentverhältnis von etwa 2.7:1.

Abbildung 4.3: Ag-Oberflächenänderung nach 2 min Oxidation durch RIE. Das O:Ag-Verhältnis hat sich um etwa drei vergrößert, was auf eine Oxidation des Silbers hindeutet.

Schluß auf Oxidbildung zu: Silberoxid ist nicht metallisch reflektiv, sondern je nach Ausformung grau (AgO) bzw. schwarz bis braun (Ag₂O). Das Verschwinden der metallischen Reflexion nach RIE deutete somit auf die erfolgte Oxidation hin.

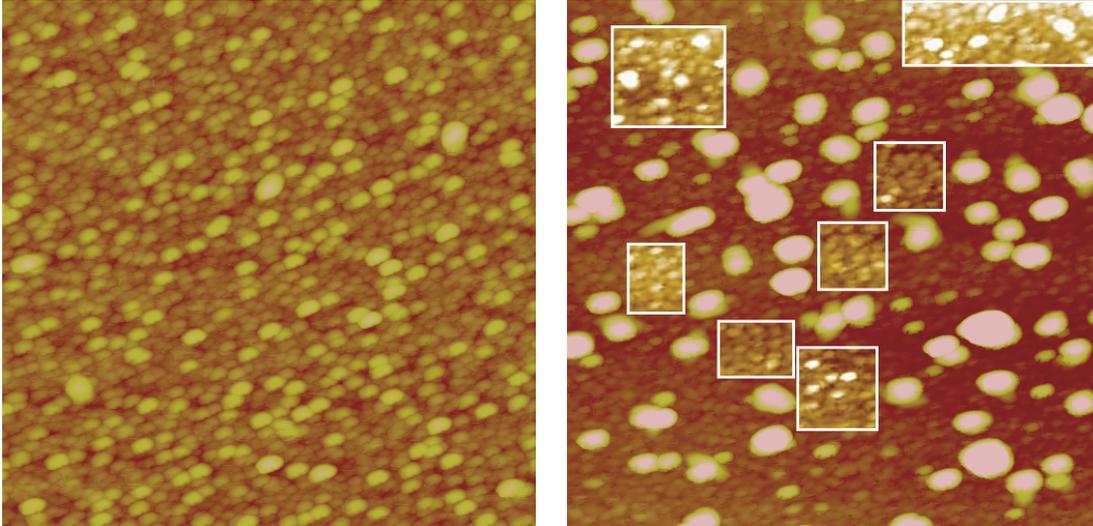
Abbildung 4.4 zeigt die mit dem AFM ermittelte Topographie einer anderen Ag-Oberfläche vor (a) und nach 20 s Oxidation (b) mittels RIE mit oben erwähnten Parametern.

Die Ag-Oberfläche besteht aus Inseln von etwa 30 nm Durchmesser, die Root Mean Square (RMS)-Rauigkeit beträgt etwa 2.4 nm. Nach der RIE-Oxidation haben sich auf der Oberfläche sehr viel größere Cluster gebildet, deren Durchmesser 20–80 nm, der mittlere Durchmesser 40 nm und die mittlere Höhe 13 nm beträgt. Die »Basisschicht«, auf der diese Cluster liegen, hat eine im Vergleich zur Oberfläche vor RIE geringere RMS-Rauigkeit von 0.8 nm. Der mittlere Inseldurchmesser ist auf etwa 25 nm gesunken. Die Bereiche, aus denen diese RMS-Rauigkeit ermittelt wurden, sind in Abbildung 4.4(b) weiß umrandet hervorgehoben und mit einer anderen Höhenskala dargestellt.

Zusammengefaßt hat sich die Vermutung bestätigt, daß die Oxidation einer Metallschicht mit RIE nicht nur zur Oxidation, sondern auch zu einer Veränderung der Morphologie, insbesondere der Topographie der Schicht führt. Welche dieser Änderungen für die beobachteten Änderungen beim Schichtaufbau relevant ist, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

4.3.2 Selektives Ätzen des Stempelmasters

Für ein gutes Stempelergbnis sollte die Relieftiefe des Stempels für μ CP im Bereich der lateralen Stempelstrukturen liegen, d.h. bei der verwendeten Struktur im Bereich von einigen hundert Nanometern. Die vom Hersteller vorgeschlagene Standardprozedur für SiO₂-Ätzen (siehe Datenblatt in Abschnitt A.3) hat eine große Selektivitätsbandbreite SiO_x:PMMA (PMMA) von 1:3 bis 1:5. Um eine optimale Relieftiefe zu erreichen, wurde daher in mehreren Zyklen mit den Werten der Standardprozedur kurze Zeit geätzt und danach die Höhendifferenz zwischen PMMA- und SiO_x-Oberfläche sowie die absolute PMMA-Höhe mit dem AFM ermittelt; die Werte für die verschiedenen Ätzschritte sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die mittlere Ätzrate für SiO_x ist (0.74 ± 0.11) nm/s, die Selektivität SiO_x:PMMA des Ätzprozesses schwankt stark zwischen 1.3:1 und 5.8:1, so daß die Angabe einer mittleren Selektivität nicht sinnvoll erscheint. Gründe für die schwankende Selektivität könnten in nicht konstanten Bedingungen



(a) Ag-Oberfläche nach der Herstellung durch Magnetron-Sputtern. Die Oberfläche besteht aus etwa 30–50 nm großen Clustern, die RMS-Rauhigkeit beträgt etwa 2.4 nm (Höhenskala 30 nm).

(b) Ag-Oberfläche nach dem Oxidations- und Sputterprozess durch RIE. Auf der feinkörnigeren Basisschicht haben sich große Cluster gebildet. Die Höhenskala ist 40 nm. Die RMS-Rauhigkeit des gesamten Bereiches ist 5.3 nm. In den weißumrandeten Bereichen beträgt die Höhenskala 7 nm. Hier ist die RMS-Rauhigkeit 0.8 nm.

Abbildung 4.4: AFM-Untersuchung der Ag-Oberflächenänderung nach Oxidation durch RIE (Bildfläche $2 \times 2 \mu\text{m}^2$).

beim Ätzen liegen. Die Ätzergebnisse bei RIE sind recht empfindlich bezüglich des Rezipientenzustandes. Beispielsweise kann in einem vorhergehenden Ätzprozess deponiertes Polymer das Ergebnis späterer Prozesse beeinflussen. Aus diesem Grunde wurde vor dem Ätzprozess eine »Rezipientenreinigung« durch Erzeugen eines Sauerstoffplasmas⁷ bei leerem Rezipienten durchgeführt. Dem folgte eine »Konditionierung«, bei der eine Ätzung mit den gleichen Parametern des späteren Ätzprozesses bei leerer Kammer durchgeführt wurde. Ohne diese Vorbereitungen waren die Ätzergebnisse nicht nur bezüglich der Selektivität, sondern auch bezüglich der Ätzrate eher zufällig denn systematisch.

⁷100 sccm O₂, 100 mtorr, 100 W, 20 s

Tabelle 4.1: RIE-Ätzprozess zur μCP -Masterherstellung. Δh ist der Höhenabtrag des jeweiligen Materials. Die mittlere Ätzrate für SiO_x ist (0.74 ± 0.11) nm/s, die Selektivität schwankt stark.

Ätzprozess #	Zeit (s)	Δh -SiO ₂ (nm)	Δh -PMMA (nm)	Selektivität SiO _x : PMMA	Ätzrate (nm/s)
1	180	129	62	2.1 : 1	0.72
2	60	52	9	5.8 : 1	0.87
3	60	36	16	2.3 : 1	0.60
4	30	23	18	1.3 : 1	0.77

4.4 Lösungen: Coumarin und Disulfid

Die Erzeugung der metall-organischen Schichten wurde im wesentlichen mit den im folgenden beschriebenen Lösungen durchgeführt. Leichte Abweichungen der Konzentration nach oben oder unten hatte keine erkennbaren Auswirkungen auf die Morphologie oder Dicke der Schicht.

Um eine für mehrere Experimente vergleichbare Lösung vorzuhalten, wurde 250 ml einer Lösung hergestellt. Hierzu wurde in 250 ml Toluol 125 mg des pulverförmigen Coumarinderivats eingewogen, welches sich innerhalb einiger Minuten gelöst hatte. Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Untersuchungen zeigten, daß das Pulver fast ausschließlich aus Monomer bestand, es konnte kein signifikanter Anteil eines möglichen Disulfids festgestellt werden.

Allerdings ist die Oxidation der Monomere zu Disulfid in Lösung bei Anwesenheit von Spuren von gelöstem Sauerstoff oder Wasser leicht möglich [99,100] und wird durch Anwesenheit eines Münzmetalls sogar begünstigt [101,102]. Deshalb wurde versucht, die Herstellung und Aufbewahrung der Lösung möglichst sauerstofffrei durchzuführen. Hierzu wurde vor Einbringen des Lösungsmittels die zur Aufbewahrung verwendete Enghals-Standflasche einige Stunden bei 60 °C ausgeheizt, um Wasseradsorbat auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde die Flasche für einige Minuten mit trockenem Stickstoff in einer mit Stickstoff befüllten, geschlossenen Glove Box ausgeblasen. In dieser Box wurde über Natrium destilliertes, d.h. O₂-freies Toluol in die Flasche eingefüllt. Um eine etwaige beim Transport entstandene Sauerstoffkontamination des Toluols zu vermindern, wurde trockener Stickstoff für mehr als 10 min durch das Toluol geleitet. Danach wurde die Lösung in der N₂-Atmosphäre hergestellt und belassen, wobei in der Box ein ständiger N₂-Überdruck gehalten wurde. Um eine frühzeitige Photodimerisation zu verhindern, waren die Flaschen ständig mit Aluminiumfolie umhüllt. Aus diesen Flaschen wurden dann die für die Experimente benötigten Lösungen in der Stickstoffatmosphäre abgefüllt. Obwohl keine quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Lösung vorgenommen wurde, sollte eine deutliche Verminderung des Sauerstoffanteils und damit des Disulfidgehalts mit dieser Methode bewirkt worden sein. Der Vergleich der erzeugten metall-organischen Schichten aus solcherart präparierten Lösungen mit Schichten aus nicht sauerstoffverminderten Toluollösungen, d.h. keine Verwendung bidestillierten Toluols, keine Herstellung und Lagerung in Stickstoffatmosphäre, zeigte keinen erkennbaren Unterschied.

Alle weiteren in dieser Arbeit verwendeten Lösungen⁸ wurden in den in Tabelle 4.2 gesammelten Konzentrationen hergestellt. Die Herstellung erfolgte bei Raumtemperatur; weitere Hilfsmaßnahmen, wie z.B. Rühren waren nicht notwendig.

4.5 Lichtquellen und »Aktivierung«

Die Photodimerisation von Coumarinen findet bei Wellenlängen $\lambda \geq 300$ nm statt [49]. Für die Photodimerisation wurden in dieser Arbeit im wesentlichen zwei Lichtquellen verwendet:

- a) Quecksilberdampfampe mit 500 W Leistung, deren Wellenlängen kleiner 305 nm mit einem Kantenfilter ausgefiltert wurden.
- b) Halogenlampen⁹, deren Spektrum durch einen Glaslichtleiter¹⁰ gefiltert wurde.

Die Spektren beider Lichtquellen sind in Abbildung 4.5 dargestellt, die Intensitäten sind nicht normiert und daher nicht vergleichbar. Der gepunktete Bereich zeigt den ausgefilterten Spektralbereich der Hg-Dampfampe.

⁸Alle Lösungsmittel bis auf Ethanol kamen von der Sigma-Aldrich Chemie GmbH in Taufkirchen und wurden, wenn nicht anders beschrieben ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Ethanol wurde von der Carl Roth GmbH in Karlsruhe bezogen.

⁹Philips Fibre Optic Lamp, Type 6423 FO, 15 V, 150 W, GZ6.35

¹⁰Schott Glasfaser-Beleuchtung, KL 1500 electronic

Tabelle 4.2: Lösungen, die für den metall-organischen Schichtaufbau, die SAM-Bildung und als Stempeltinte benutzt wurden.

Molekül	Lösungsmittel	Konzentrationen (mM)	Verwendung
Coumarinderivat	Toluol	1.6	Schichtaufbau
Coumarinderivat	Ethanol	0.5, 2.4	Stempeltinte
Disulfid des Coumarinderivats	Toluol	1.6	Schichtaufbau
Dipyridindisulfid	Methanol	1.3–4.3	Schichtaufbau
ODT ^a	Ethanol : THF ^b (3:1)	7.0	SAM-Bildung
ODT	Ethanol	0.3, 0.5, 2.0	Stempeltinte
ECT ^c	Ethanol	3.0	SAM-Bildung
ECT	Ethanol	0.5, 2.0	Stempeltinte
MUD ^d	Ethanol : THF (3:1)	5.0	SAM-Bildung

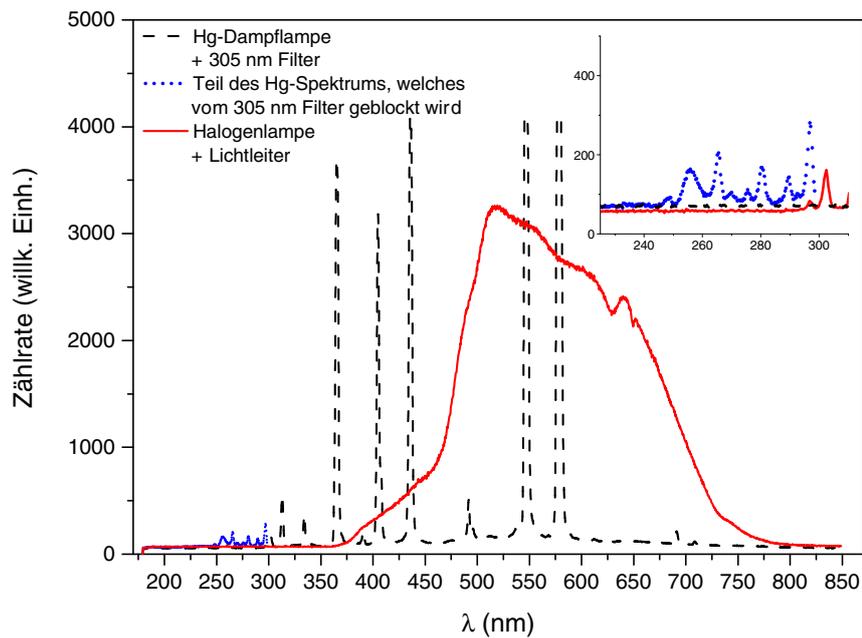
^a1-Octadecanthiol^bTetrahydrofuran^c1-Eicosanthiol^d11-Mercapto-1-undecanol

Abbildung 4.5: Spektren der zur Photodimerisation verwendeten Lichtquellen. Im Inset ist der Teil des Hg-Spektrums dargestellt, der vom 305 nm-Filter geblockt wird.

Die Photodimerisation mit der Hg-Dampfampe lief um Größenordnungen schneller ab als bei der Halogenlampe. Eine Lösung, die 15 min der Hg-Lampenstrahlung ausgesetzt war, war weitgehend photodimerisiert, während die Photodimerisation mittels Halogenlampen mehrere Stunden benötigte. Die erfolgte Photodimerisation konnte durch Beleuchtung mit UV-Licht kontrolliert werden, da photodimerisiertes Coumarin und ebenso das hier verwendete Coumarinderivat seine Fluoreszenzeigenschaften verliert [54].

Zur Photodimerisation wurden Lösungen, die sich typischerweise in 15 ml Schraubdeckelgefäßen befanden¹¹ in möglichst geringer Entfernung zur Lichtquelle positioniert. Bei Bestrahlung mit Halogenlicht wurde das Ende des Lichtleiters 0.5–1 cm über der Flasche positioniert. Nach mehrstündiger Bestrahlung war die Temperatur der Lösung kleiner 50 °C. Der thermische Einfluß durch die Hg-Dampflampenbestrahlung war deutlich größer. Die Lösungen wurden in einem Abstand von 5–10 cm unter der Strahlungsquelle positioniert und befanden sich im Luftstrom eines Tangentiallüfters. Trotzdem war die Temperatur nach 15 min höher als bei Halogenlampenbeleuchtung. Längere Beleuchtung bzw. schlechte Kühlung durch ungenaue Positionierung im Luftstrom führten zu einer Gelbfärbung der Lösung. In solchen Lösungen war meist kein metallorganischer Schichtaufbau mehr zu beobachten. Eine Gelbfärbung unter Halogenbeleuchtung konnte nie beobachtet werden.

Nach der Photodimerisation, im folgenden auch als »Aktivierung« der Lösung bezeichnet, wurden die Proben in die Lösungen verbracht und verblieben dort meist unter weiterer Belichtung für einige Zeit. Im Falle der Halogenbeleuchtung waren einige Stunden bzw. Tage für die in Kapitel 5 beschriebene vollständige metallorganische Schichtausbildung notwendig. Unter Hg-Dampflampenlicht war das Schichtwachstum oft schon nach wenig mehr als 15 min abgeschlossen.

Eine genauere Bestimmung der notwendigen Photonenenergie für die Photodimerisation als die Angabe »Wellenlängen größer 300 nm« war in der Literatur nicht aufzufinden. Die sehr verlangsamte Photodimerisation im Falle der Halogenbelichtung deutet darauf hin, daß der wesentliche Energiebereich bei Wellenlängen zwischen 300–450 nm liegt. Wie in Abbildung 4.5 zu sehen, ist in diesem Bereich die Intensität der Halogenlampe noch gering, während die Hg-Dampfampe einige intensive Spektrallinien aufweist. Ein Photodimerisationsversuch mittels Beleuchtung einer Lösung durch einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 633 nm war nicht erfolgreich.

4.6 Micro-Contact Printing (μ CP)

Für die Strukturierung der Oberflächen und die Lithographie wurde in dieser Arbeit unter anderem die Methode des μ CP eingesetzt. Dieses Verfahren wurde 1993 von Kumar und Whitesides vorgestellt und beruht auf der selektiven lateralen Deposition eines SAM z.B. als Resist für einen späteren Ätzprozeß auf der zu strukturierenden Oberfläche durch einen mechanischen Stempelprozeß. Leicht zu erreichende laterale Auflösungen liegen bei etwa 100 nm, Biebuyck et al. haben Strukturen mit einer Breite von 50 nm hergestellt [103]. Im Vergleich zur Photolithographie kann mit μ CP leicht eine lateral strukturierte, chemische Funktionalisierung von Oberflächen erreicht werden, ebenso ist die Strukturierung rauher und nicht planarer Oberflächen sehr viel einfacher. Als parallele Methode eignet sich μ CP für die gleichzeitige Strukturierung mehrerer Quadrat-zentimeter großer Bereiche in einem einzigen Stempelprozeß. Die Herstellung der Stempelform, dem sogenannten »Master«, kann je nach Anforderung des Stempelmusters und der gewünschten lateralen Abmessungen einzelner Strukturen zwar aufwendig sein und den Einsatz von z.B. Elektronenstrahlolithographie erfordern, ist aber nur selten notwendig, da sich von einem Master

¹¹Es wurden Schraubdeckelgefäße mit Polytetrafluorethylen (PTFE)-Dichtung verwendet, um die Konzentration der Lösung während der Photodimerisation und Schichtbildung möglichst konstant zu halten. Durch vollständiges Befüllen ohne Luftpfeilschluß, bzw. unter Stickstoffatmosphäre, konnte im geschlossenen Gefäß eine Disulfidbildung während der Photodimerisation vermindert werden.

viele Stempel abformen lassen.

Zusammengefasst ist μ CP eine Methode, die momentan bezüglich ihrer Auflösung eher im Mikrometer- als im Nanometerbereich angesiedelt ist, wegen ihrer chemischen und mechanischen Möglichkeiten, im besonderen aber auch wegen ihrer relativ einfachen, kostengünstigen und reproduzierbaren Anwendung im Laborbereich sehr weit verbreitet ist. Wegen dieser und weiterer Vorteile wurde das Verfahren in den letzten Jahren vielfach eingesetzt, weiterentwickelt und die beteiligten physikalischen und chemischen Effekte untersucht; in [11, 103–105] sind die verschiedenen Aspekte der Methode zusammengetragen.

In dieser Arbeit wurde für die lithographische Vorstrukturierung ein Stempelmaster mit Elektronenstrahlolithographie hergestellt, dessen Struktur und laterale Abmessungen Grenzen der Lithographie mit den verwendeten metall-organischen Systemen aufzeigen konnte.

Die folgende Beschreibung der Herstellung des Masters und der anschließenden Stempelabformung ist in die, in Abbildung 4.6 dargestellten Schritte gegliedert:

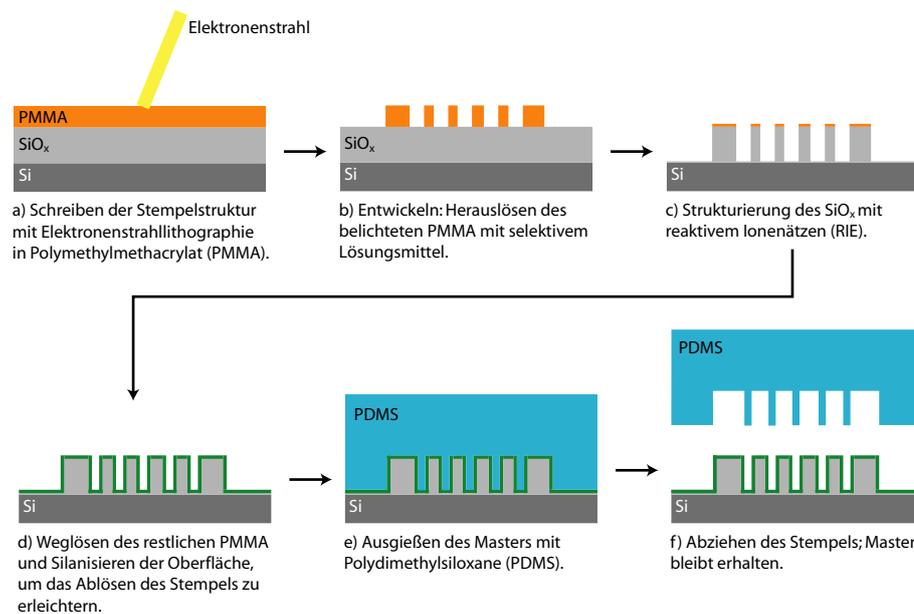


Abbildung 4.6: Herstellung von Stempelmaster und Stempel durch Elektronenstrahlolithographie und Abformen.

- a) Mit Elektronenstrahlolithographie¹² wurde ein mit PMMA beschichtetes, etwa $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großes Si-Waferstück mit dem inversen Stempelmuster belichtet¹³. Der Wafer¹⁴ war thermisch oxidiert mit einer Oxiddicke von etwa 600 nm und wurde mittels Spin-Coating (6000 U/min für 90 s) von 950 K PMMA¹⁵ mit einer ca. 180–190 nm dicken PMMA-Schicht versehen.

¹²Für die Elektronenstrahlolithographie wurde das ELPHY Plus System von Raith in Verbindung mit dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen REM benutzt. Wegen des für die Lithographiesoftware etwas aufwendigen Layouts erfolgte die Layouterstellung mit dem Vektorgraphikprogramm Adobe Illustrator bzw. AutoCAD; die damit erzeugten DXF-Dateien wurden in die Lithographiesoftware importiert und die Belichtungsparameter der jeweiligen Bereiche angepasst.

¹³Blendendurchmesser 20 μm , Strahlstrom 100 pA

¹⁴Si-Wafer, Ausrichtung (100), 525 μm dick, p-Typ, Bor dotiert, 1 Ωcm , Crystec Kristalltechnologie

¹⁵4% 950 K PMMA in Anisol, kommerzielle Lösung: Nano™ 950 PMMA A4, von MicroChem Corp., Produkt-# M230004

4 Präparative Methoden

- b) Die belichteten PMMA-Bereiche wurden durch Eintauchen für etwa 7 s in ein 1:3 Gemisch von Methylisobutylketon (MIBK) und 2-Propanol selektiv herausgelöst. Anschließend wurde die Probe noch einige Sekunden unter Rühren in 2-Propanol gespült und danach mit Stickstoff trockengeblasen.
- c) Um das Stempelrelief zu erzeugen, wurde mit RIE in vier Schritten das SiO_x weggeätzt, wobei das verbleibende PMMA als Resist diente. Die Methode des RIE sowie die Ausführung und Parameter der Masterätzung ist ausführlicher in Abschnitt 4.3 erläutert.
- d) Durch Spülen mit Aceton, gefolgt von Abblasen mit einem konzentrierten Stickstoffstrahl und kurzer Reinigung der Oberfläche mit dem Snow-Jet-Verfahren wurden eventuell auf der Probe verbliebenes PMMA oder andere Verschmutzungen von der Oberfläche gelöst. Die Tiefe des geätzten Reliefs wurde mit dem AFM zu 230–250 nm bestimmt. Damit beim späteren Abformen keine Rückstände der Stempelmasse verbleiben, erfolgte eine hydrophobe Funktionalisierung der Probenoberfläche, indem sie mit einer von Liu et al. beschriebenen Methode [106] aus der Gasphase mit einem Monolayer aus methylterminiertem Hexamethyldisilazan¹⁶ versehen wurde.
- e) Der so vorbereitete Master wurde mit Polydimethylsiloxan (PDMS)¹⁷ ausgegossen und für mindestens vier Stunden bei etwa 60 °C auf einer Heizplatte ausgehärtet. Um die durch Vermengung von Härter und Elastomer eingebrachten Luftblasen zu entfernen und um Blasenbildung an der Stempeloberfläche durch Ausgasen während des Härteprozesse zu vermeiden, wurde vor dem Ausgießen des Masters die noch flüssige Stempelmasse für mehr als 15 min in einen Rezipienten bei einem Druck von etwa 100 mbar verbracht.
- f) Nach dem Aushärten konnte der Stempel vom Master abgezogen und in Form geschnitten werden. Der Stempel war dann sofort einsatzbereit. Bei sorgfältiger Reinigung mit Lösungsmittel nach den Stempelprozessen kann ein Stempel viele Male verwendet werden.

Abbildung 4.7 zeigt die Struktur des erstellten Stempellayouts. Auf der links oben dargestellten $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ großen Stempelfläche befinden sich vier $300 \times 200 \mu\text{m}^2$ große, identische Bereiche, die wiederum aus den sechs, im Bild unten dargestellten, verschiedenen Stempelfeldern bestehen. Die dunklen Bereiche im Detailbild unten stellen die während der Elektronenstrahlolithographie nicht belichteten Bereiche dar, d.h. sind die erhabenen Bereiche des Masters bzw. die Vertiefungen des Stempels.

Innerhalb dieser Arbeit mußte die prinzipielle Eignung eines Großteils der verwendeten Moleküle für μCP überprüft und die entsprechenden Prozeßparameter optimiert werden. Die verwendeten Metallsubstrate Ag und Cu bilden leicht Oxidschichten, auf denen die SAM-Bildung stark eingeschränkt oder überhaupt nicht stattfinden kann. Um die Strukturierungsmöglichkeiten bzw. -grenzen des jeweilig verwendeten Metallsubstrat-Molekülsystems auszuloten, wurden die je $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Stempelfelder 1 bis 6 verschieden strukturiert. Die Periodizität der Linienmuster verkleinert sich in den Feldern 6 bis 2 von 2000 auf 450 μm . Die oberhalb des Streifenmusters befindliche Strukturformel des in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Coumarinderivats hat eine Linienbreite von 1.5 μm . Das in Feld 1 befindliche Labyrinth hat mit einer Linienperiodizität von 5 μm laterale Abmessungen, die auch bei nicht optimaler Oberflächenbeschaffenheit eine hohe Wahrscheinlichkeit für ein gutes Stempelergebnis liefert.

¹⁶1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan, *Sigma-Aldrich GmbH #379212*

¹⁷SYLGARD® 184, *Dow Corning*

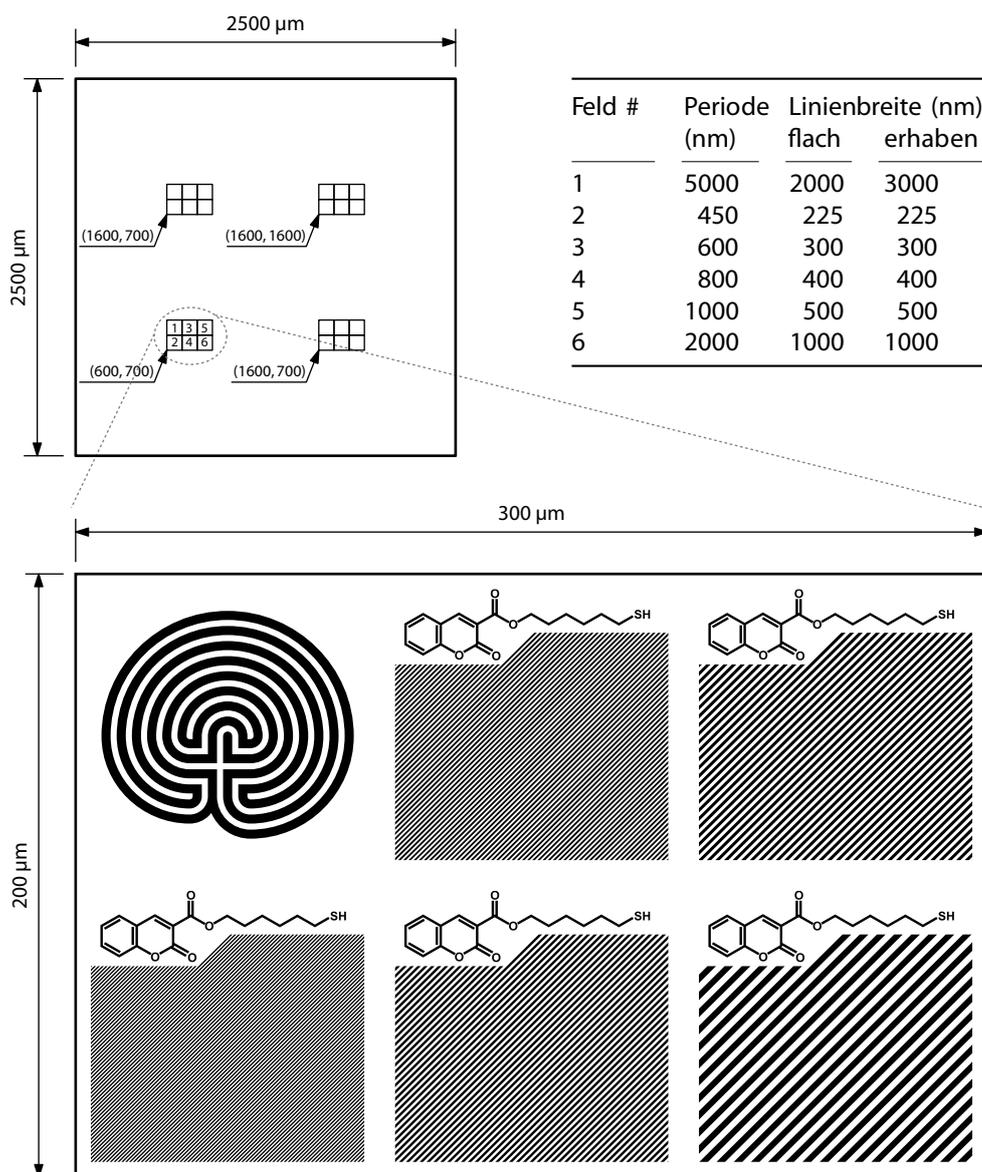


Abbildung 4.7: Layout des Stempelmasters für μ CP. Oben links ist das Schema der $2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ großen Stempelfläche abgebildet. Auf dieser befinden sich 4 kleinere Bereiche, die wiederum in die, im unteren Bildteil dargestellten $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ großen 6 Felder aufgeteilt sind. Die dunklen Bildteile entsprechen erhabenen Stellen des Masters, d.h. sind die Vertiefungen des Stempels. An diesen Stellen des Stempels werden keine Alkanthiole auf die Oberfläche gestempelt. Die Periodizitäten und die jeweiligen Linienbreiten der verschiedenen Felder sind in der Tabelle rechts oben zusammengefasst. Die Linienbreiten der in den Feldern 2 bis 6 jeweils oben dargestellten Strukturformel des in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Coumarinderivats hat eine Linienbreite von $1.5\text{ }\mu\text{m}$.

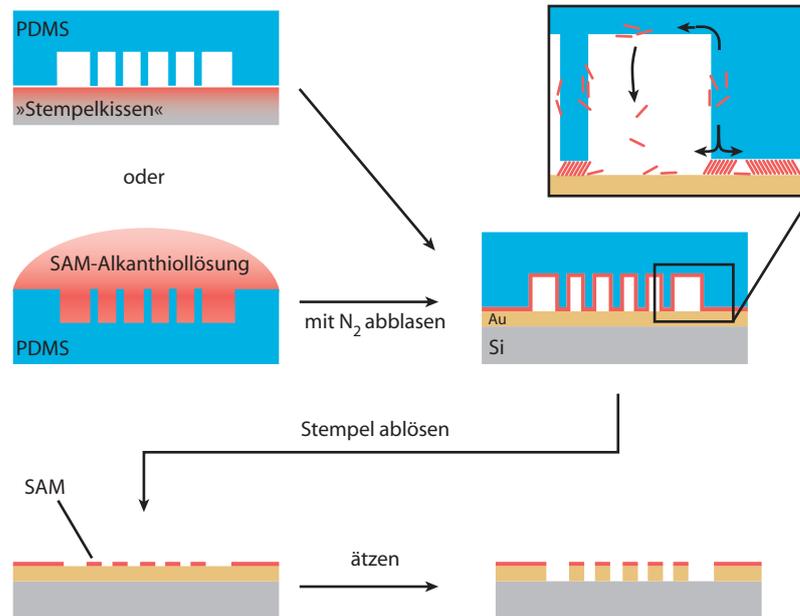


Abbildung 4.8: Schema des Stempels eines SAM auf ein Au beschichtetes Si-Substrat mit anschließendem Wegätzen der nicht vom SAM geschützten Strukturen. Die Benetzung des Stempels kann über Aufdrücken des Stempels auf ein »Stempelkissen« oder Auftropfen einer Alkanthiollösung mit anschließendem Abblasen mit Stickstoff geschehen. Die Auflagezeit des Stempels muß so gewählt sein, daß die Diffusion überschüssiger Tinte nicht zur »Verschmierung« der Strukturen führt und sich gleichzeitig ein möglichst dichter SAM bilden kann. Nach dem Ablösen des Stempels können weitere Strukturierungsschritte, hier z.B. das Ätzen der nicht geschützten Au-Flächen vorgenommen werden. Der Stempel ist vielfach verwendbar [105].

Der in Abbildung 4.8 schematisch dargestellte Stempelvorgang gestaltet sich in folgende Schritte:

Die Stempelfläche des vom Master aus PDMS abgeformten Stempels wird mit einer Lösung des SAM-bildenden Moleküls benetzt. Dies kann unter Verwendung eines fusselreien Tuches, das mit einer 0.1–1 mM Lösung des Alkanthiols in einem geeigneten Lösungsmittel getränkt wird, als Stempelkissen geschehen [107]. In dieser Arbeit wurde eine andere Methode nach Larsen et al. gewählt, die eine höhere Reproduzierbarkeit der Menge der aufgetragenen »Tinte« gewährleistet [108]. Dabei wird die Stempeloberfläche mit einem Tropfen des gelösten Alkanthiols benetzt, der dort eine bestimmte Zeit verbleibt. Nach dieser Zeit wird überschüssige Lösung durch Abblasen mit einem konzentrierten Stickstoffstrahl entfernt, was sehr sorgfältig geschehen muß, da mit auf dem Stempel verbliebener flüssiger Tinte keine Strukturierung möglich ist.

Danach wird der Stempel mit wenig oder ohne Druck auf die Oberfläche aufgesetzt und verbleibt dort für eine bestimmte Zeit, bevor er durch seitliches Abkippen wieder von der Oberfläche entfernt wird. Während der Auflagezeit laufen im wesentlichen zwei konkurrierende Prozesse ab: An den Kontaktstellen des Stempels mit der Oberfläche bildet sich ein SAM aus, dessen Perfektion mit längerer Auflagezeit zunimmt. Durch Diffusion der SAM-bildenden Moleküle auf dem Stempel und der Probenoberfläche werden die SAM-Ränder der lateralen Strukturen unschärfer, das Stempelmuster wird aufgeweitet. Die Diffusion wird wesentlich von der Größe des

verwendeten Moleküls bestimmt. Michel et al. [105] haben für lineare Alkanthiole abnehmende Diffusionslängen mit zunehmender Alkankettenlänge festgestellt. Die Diffusionszone nach einem Stempel-Oberflächenkontakt von etwa 20 s lag für 1-Dodecanthiol (DDT) bei 500 nm, während sie sich für 1-Eicosanthiol (ECT) auf 100 nm verkleinerte. Noch längere Alkanthiole bilden wegen des zunehmenden Anteils der vdW-Wechselwirkung der Alkankette mit der Oberfläche, die in den Bereich der Chemisorption-Wechselwirkung der Schwefel-Metall-Bindung kommen kann, schlechtere SAMs aus, so daß längere Alkanketten keinen Vorteil mehr darstellen. Als ideale Auflagezeit für das Stempeln von ECT bei Stempelbenetzung mittels eines PDMS-Stempelkissens geben Michel et al. 20 s an.

Neben diesen beiden Prozessen ist auch die auf den Stempel gebrachte Thiolmenge, die durch die Konzentration des Alkanthiols in der Lösung bestimmt wird, von Bedeutung. Überschüssiges, für die SAM-Bildung nicht benötigtes Thiol kann am Diffusionsprozeß teilhaben und so die Strukturweiten vergrößern. Mit sinkender Konzentration, d.h. steigendem Thioldmangel steigt auch die Defektdichte im aufgestempelten SAM, dessen Qualität als Resist damit vermindert wird. Die in [105,109] beschriebenen Versuche ergaben eine Konzentration von 0.1 mM als optimal bei der Strukturierung von ECT, wiederum bei Stempelbenetzung mit einem PDMS-Stempelkissen. Konzentrationsabhängige Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) bezüglich der SAM-Struktur von Larsen et al. [108] und konzentrationsabhängige elektrochemische Experimente bezüglich der SAM-Integrität von Losic et al. [110] zeigen, daß bei der in dieser Arbeit verwendeten Stempelbenetzungsmethode erst ab einer Konzentration von etwa 10 mM ein dichter SAM entsteht, der einem in Lösung präparierten gleichkommt. In diesen Arbeiten wurden die SAMs allerdings mit einer reliefreien, glatten Stempeloberfläche aufgebracht, weswegen keine Aussagen über die Qualität der Musterübertragung gemacht werden können. Dagegen stellen Bar et al. [111] mittels AFM-Untersuchungen bei Alkanthiolkonzentrationen von 0.1–1 mM einen, im Vergleich zur Präparation in Lösung, gleichwertigen oder sogar dichter gepackten SAM nach μ CP fest.

Als SAM-bildender Resist wurde in dieser Arbeit im wesentlichen 1-Octadecanthiol (ODT) und ECT, wegen der Eigenschaft gutgeordnete SAMs zu bilden, verwendet. Die Konzentrationen lagen zwischen 0.5 und 2 mM, als Lösungsmittel wurde Ethanol gewählt.

Auch das in dieser Arbeit verwendete schichtbildende Coumarinderivat eignet sich als stempelbarer Resist. Die Konzentration dieser Tinte lag bei 0.5 und 2.4 mM.

Typische Benetzungszeiten lagen in dieser Arbeit bei 30 bis 60 s, gefolgt von mindestens 15 s Abblasen mit einem konzentrierten Stickstoffstrahl. Vor dem Aufsetzen des Stempels wurde noch eine kurze Zeit gewartet, so daß die Zeitspanne zwischen Beginn des Abblasens und dem Aufsetzen 30 s betrug. Die Auflagezeiten beim Stempeln lagen zwischen 15 und 60 s. Eine Korrelation zwischen Stempelergebnis und Auflagezeit konnte in diesem Zeitbereich nicht festgestellt werden, es wurde allerdings keine systematische Untersuchung diesbezüglich durchgeführt. Eine solche Korrelation konnten auch Larsen et al. bei Stempelzeiten von 3 bis 30 s nicht finden [108]. Der von ihnen verwendete Stempel zeigte kein Relief, weswegen nur die SAM-Bildung betrachtet werden konnte und keine Aussagen über die Musterübertragungsqualität bei verschiedenen Zeiten gemacht werden kann.

5 Substrate-Consuming Metal-Organic Layer (SCMOL) durch dreidimensionale molekulare Selbstorganisation

Einführung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung und dem Aufbau selbstorganisierter dreidimensionaler metall-organischer Schichten, deren Aufbau substratverbrauchend erfolgt (SCMOL). Im ersten Teil wird exemplarisch an einem System aus Silber-Si-Substrat und einem Coumarinderivat (CD) die Methode zum kontrollierten Wachstum dieser Schichten erläutert. Das Ag-Si-System ist das in dieser Arbeit am häufigsten verwendete Substrat. Der zweite Abschnitt beschreibt die Untersuchung der Morphologie der entstandenen Schichten mittels verschiedener Analysemethoden und stellt anschließend das aus verschiedenen Analysedaten erstellte Modell vor. Im nächsten Abschnitt soll der Einfluß des Substratsystems und der verschiedenen Lösungen auf die Schichtbildung betrachtet werden. Weiterhin werden Änderungen der Morphologie durch Tempern der Schichten diskutiert, ebenso wie die Stabilität gegenüber Lösungsmitteln und der Einfluß von UV-Bestrahlung auf die Schichten. Im letzten Teil des Kapitels werden Schichten vorgestellt, die sich mit anderen Methoden und Molekülen erzeugen lassen.

5.1 Bildung der SCMOL

5.1.1 Substrat

Als Substrate für die Herstellung der SCMOL wurden meist Si-Waferstücke verwendet, die nach einem Reinigungsprozeß mit einer Metallschicht unterschiedlicher Dicke versehen wurden. Die verschiedenen Metalle und die Schichtherstellung sind genauer in Abschnitt 4.2 dargestellt. Zunächst werden SCMOL mit Silber vorgestellt, sich ändernde Eigenschaften bei anderen Metallen als Substratbelegung werden im Anschluß diskutiert.

5.1.2 Selbstorganisierende Moleküle

Als Molekül für die Bildung der SCMOL wurde ein CD (6-Mercaptohexyl Coumarin-3-Carboxylat) an unserem Institut in der Gruppe von Marcel Mayor synthetisiert. Die Strukturformel des Molekülmonomers ist in Abbildung 5.1 im oberen Teil dargestellt, das Molekulargewicht beträgt 306.38 g/mol. Einzelheiten zur Synthese und Charakterisierung sind in Abschnitt A.1.1 zusammengestellt. Für die Bildung der SCMOL wurde das CD in Toluol gelöst, eine typische Konzentration war 1.6 mM (siehe Abschnitt 4.4). Das Molekül löst sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten darin, weitere Maßnahmen, wie z.B. Rühren oder Erwärmung des Toluols sind nicht nötig.

Die Thiolendgruppe und die gegenüberliegende Coumarinendgruppe bilden die für diese Arbeit wichtigen funktionellen Gruppen des Moleküls, auf deren Funktion im folgenden kurz eingegangen werden soll. Ausführlicher werden die Effekte in Kapitel 2 beschrieben.

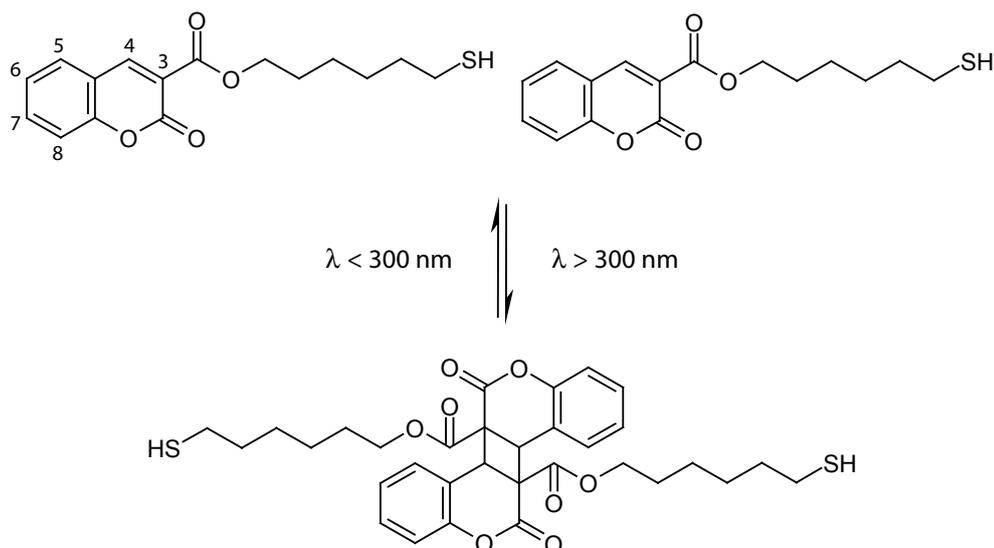


Abbildung 5.1: Schema der Photodimerisation des verwendeten Coumarinderivats (6-Mercaptohexyl Coumarin-3-Carboxylat). Bei Bestrahlung einer Lösung mit Lichtwellenlängen größer 300 nm verbinden sich zwei Monomere an den Positionen 3 und 4 zu einem Photodimer. Die Photodimere zeigen nicht mehr die ausgeprägten Fluoreszenzeigenschaften der Monomere [54]. Die Photodimerisation ist reversibel, Bestrahlung mit Wellenlängen kleiner 300 nm läßt die Photodimere in Monomere zerfallen [49]. Die Ausrichtung und Winkel der Strukturformeln sind nicht maßstäblich, sondern nur schematisch dargestellt. Es gibt insgesamt vier Konfigurationsmöglichkeiten für das Photodimer, die in Abschnitt 2.4 beschrieben sind.

Thiole gehen eine Komplexbindung mit eher kovalentem Charakter mit Münzmetallen ein, Alkanthiole und Moleküle mit Alkanthiolresten sind im besonderen bekannt für die Bildung von Self-Assembled Monolayer (SAM) wie in Abschnitt 2.2 beschrieben.

Coumarine und ihre Derivate zeigen bei Bestrahlung mit Licht von Wellenlängen größer 300 nm die Eigenschaft der Photodimerisation [9, 49]. Hierbei verbinden sich zwei Coumarinmoleküle an den Molekülpositionen 3 und 4. Durch die in Abbildung 5.1 schematisch dargestellte Photodimerisation bilden die CD dieser Arbeit ein Dithiolmolekül, das an seinen beiden Thiolen eine Thiolatbindung zu einem Metall eingehen kann.

Die Photodimerisation wird von Änderungen der Fluoreszenzeigenschaften begleitet. Coumarinmonomere haben eine große Absorption bei Wellenlängen kleiner 300 nm und zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz bei Wellenlängen größer 300 nm, während die Photodimere diese Absorption und die damit verbundene Fluoreszenz verlieren [49, 54]. Die Photodimerisation ist reversibel, d.h. bei Bestrahlung mit Wellenlängen kleiner 300 nm bricht die Dimerbindung wieder auf.

Um Photodimere aus dem CD-Monomer in der Lösung zu erhalten, wurden die CD-Lösungen mit einer Halogenlampe für mindestens 2 Stunden bestrahlt. Die Photodimerisation konnte an der verminderten bzw. nicht mehr merklichen Fluoreszenz der Lösungen festgestellt werden. Da erst nach der Dimerbildung ein Molekül mit zwei Thiolen entsteht und die Moleküle somit in die Lage versetzt Schichten zu bilden, wird dieses Verfahren der Photodimerbildung in einer Lösung im folgenden auch als »Photoaktivierung« bezeichnet.

5.1.3 Schichtherstellung

Die metallbeschichteten Proben wurden in die photoaktivierte Lösung gegeben und unter weiterer Belichtung mindestens drei Stunden belassen. Danach hatte sich eine organische Schicht auf der Probe gebildet, die so dick war, daß sie durch Bildung einer Interferenzfarbe erkennbar wurde.

Das Schichtwachstum war nach einer gewissen Zeit beendet, was sich dadurch äußerte, daß sich auch nach andauernder Lagerung in ständig weiterbelichteter Lösung die Interferenzfarbe, d.h. die Schichtdicke nicht mehr änderte. Ein Mangel an schichtbildenden Inhaltsstoffen in der Lösung konnte als Ursache ausgeschlossen werden, da die Schicht auch bei Einlegen der Probe in neue photoaktivierte CD-Lösung nicht mehr dicker wurde. Ebenso zeigte sich bei neu beschichteten Metallsubstraten, die gleichzeitig zu den fertig gewachsenen in die Lösung gelegt wurden, das gleiche Verhalten wie bei den vorherigen: Auf den neuen Substraten bildeten sich Schichten, deren Dicke sich nach einiger Zeit nicht mehr veränderte. Dieses Nachlegen konnte mehrfach wiederholt werden, d.h. es waren bei ständiger Beleuchtung immer genügend schichtbildende Moleküle in der Lösung vorhanden.

Auf Proben, die in CD-Lösungen verbracht wurden, die keine Photoaktivierung erfahren hatten, bildeten sich keine Schichten, die dick genug waren Interferenzfarben zu zeigen. Optisch bzw. lichtmikroskopisch war keine Veränderung an der Metallschicht zu erkennen. Ellipsometrieuntersuchungen zeigten eine Belegung dieser Probenoberflächen mit einer Schicht von ca. 1.5 nm Dicke bei Annahme einer Brechzahl von $n = 1.5$, was eine für viele organische Materialien typische Brechzahl ist. Ebenso änderte sich der Wasserkontaktwinkel von 60° auf etwa 70° , was ebenso auf eine Belegung der Oberfläche mit einem organischen Material schließen läßt. Nicht belichtete Lösungen zeigten also das Verhalten, das man von einem Molekül mit Thiolendgruppe erwartet: Die Bildung einer, je nach Substrat und Molekülart mehr oder weniger perfekt ausgebildeten selbstorganisierten Monolage, wie sie in Abschnitt 2.2 beschrieben ist.

Begann die Photoaktivierung der Lösung erst beim Einlegen der Probe, so setzte das Schichtwachstum im Vergleich zu den in voraktivierten Lösungen gebildeten Schichten später ein, ansonsten war ein vollkommen identisches Verhalten zu beobachten, d.h. das Schichtwachstum brach nach einiger Zeit ab.

Da somit das Angebot an photodimerisiertem CD nicht für die Begrenzung der Schichtdicke verantwortlich sein konnte, wurde der Einfluß der Silberschichtdicke auf das Schichtwachstum und die resultierende Schichtdicke untersucht. Hierzu wurden Proben, bestehend aus Si-Waferstücken, auf die durch Magnetron-Sputtern 3, 6, 9 und 12 nm dicke Silberschichten aufgebracht wurden, im gleichen Verfahren wie oben beschrieben in die CD-Lösung eingebracht.

Beispiele der entstandenen Schichten sind in Abbildung 5.2 dargestellt. An den verschiedenen Interferenzfarben ist deutlich zu erkennen, daß sich in Abhängigkeit der Silberschichtdicke die resultierende Organikschichtdicke verändert. Die Zunahme der Organikschichtdicke ist proportional zu der des Silberfilms. Bei allen Proben, deren Schichtwachstum beendet war, ergab sich ein Proportionalitätsfaktor von Metallsubstratdicke zu resultierender Organikschichtdicke von etwa 30.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist die Anlagerung von organischen Molekülen mit Thiolendgruppe an Münzmetalle und damit auch an Silber eine wohlbekannte und ausgiebig erforschte Erscheinung [1,2,10]. Das Auftreten einer etwa monomolekularen Schicht auf Metalloberflächen bei der nicht photodimerisierten CD-Lösung verwundert deswegen nicht. Unklar war allerdings, wie die Bildung mehr als 300 nm dicker Schichten erklärt werden konnte und über welche Wechselwirkungen die Dicke der Silberschicht die Organikschichtdicke beeinflusste.

Daß die Silberbelegung des Si-Substrates mit der Schichtbildung zusammenhängt, ist aus Abbildung 5.3 zu erkennen. Die dort links abgebildete Probe mit einer fertig gewachsenen Schicht zeigt unten rechts eine Stelle, die keine Interferenzfarbe aufweist, d.h. auf der kein Schichtwachstum erfolgte. Diese Stelle war nicht mit Silber belegt, da sie durch die Probenhalterung beim Sputtern abgeschattet wurde.

5 Substrate Consuming Metal Organic Layer (SCMOL)

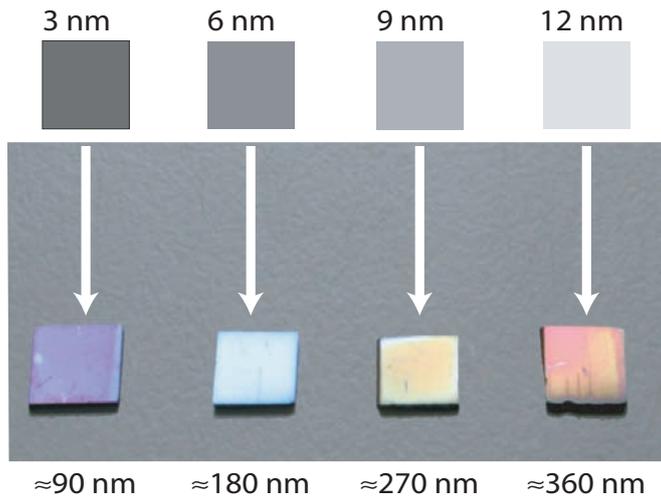


Abbildung 5.2: Einfluß der Metalldicke auf die Dicke der organischen Schicht: In der oberen Reihe sind die verschiedenen Silberdicken von 3, 6, 9 und 12 nm symbolisch dargestellt; die Reflektivität nimmt mit der Schichtdicke zu. Die untere Reihe zeigt die Interferenzfarben der daraus resultierenden organischen Schichten und die zugehörige Dickenangabe bei Annahme eines Brechungsindex von 1.5.

In Abbildung 5.3 rechts ist eine AFM-Aufnahme der Topographie der Probenoberfläche am Rand der Schicht dargestellt, woran eine weitere Eigenart der Schichten sichtbar wird. Die Begrenzungen der Schicht, d.h. der Übergang von metallbelegtem Substrat, auf der sich eine Schicht gebildet hat, zum nicht metallbelegten Substrat ohne Schicht, sind sehr randscharf. Der Randbereich fällt innerhalb etwa 500 nm von 600 nm Schichtdicke zum Niveau des Substrates ab. Da Abschattungen beim Sputtern immer einen Dickengradienten des Belegungsmaterials auf der Oberfläche verursachen, kann dieser Randabfall der Schicht durch die sich verkleinernde Silberschichtdicke auf dem Substrat erklärt werden. Hieraus ist ein anisotropes Wachstum der Schicht zu erkennen. Die Schichtbildung erfolgt abhängig zur Metallbelegung des Substrates lateral scharf aufgelöst. Ein solch anisotropes Wachstum ist für selbstorganisierende Systeme dieser Größenordnung (Schichtdicken größer 500 nm) außergewöhnlich und verlangt nach weiteren Untersuchungen.

5.2 Strukturuntersuchungen der Schicht

Um den Einfluß der Dicke der Silberunterlage auf die Schichtdicke des organischen Films zu klären und um generell Verständnis für den Schichtaufbau zu erlangen, wurden verschiedene im folgenden beschriebene Untersuchungen vorgenommen.

5.2.1 Analyse mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Ein EDX-Spektrum einer fertig gewachsenen Schicht ist beispielhaft in Abbildung 5.4 dargestellt. Alle Elementpeaks der in der Probe enthaltenen Elemente, bis auf den des Titans¹, sind im Spektrum sichtbar. Am deutlich sichtbaren Si-Peak ist zu erkennen, daß die Elementanalyse die gesamte Schichtdicke erfaßte und somit die gemittelten Elementverhältnisse der Schicht darstellt.

Das gemessene Elementverhältnis von C:O:S ist 34:3.9:1. Dies entspricht etwa der O:S-Elementverteilung der Coumarinschicht. Der Kohlenstoffanteil ist etwa um einen Faktor 2 zu groß, was an einer Kohlenstoffdeposition auf der Probe durch den Primärstrahl des REM liegen könnte.

Das Verhältnis von Ag:S war bei allen fertig gewachsenen Proben etwa 1 ± 0.1 , im Falle des dargestellten Spektrums ist es 1.04. Dieses vielfach reproduzierte Ergebnis verwunderte, da

¹Wegen des geringen Titananteils im Vergleich zu den anderen Elementen hob sich dessen Peak erst nach sehr langer Integrationszeit aus dem Untergrundrauschen ab.

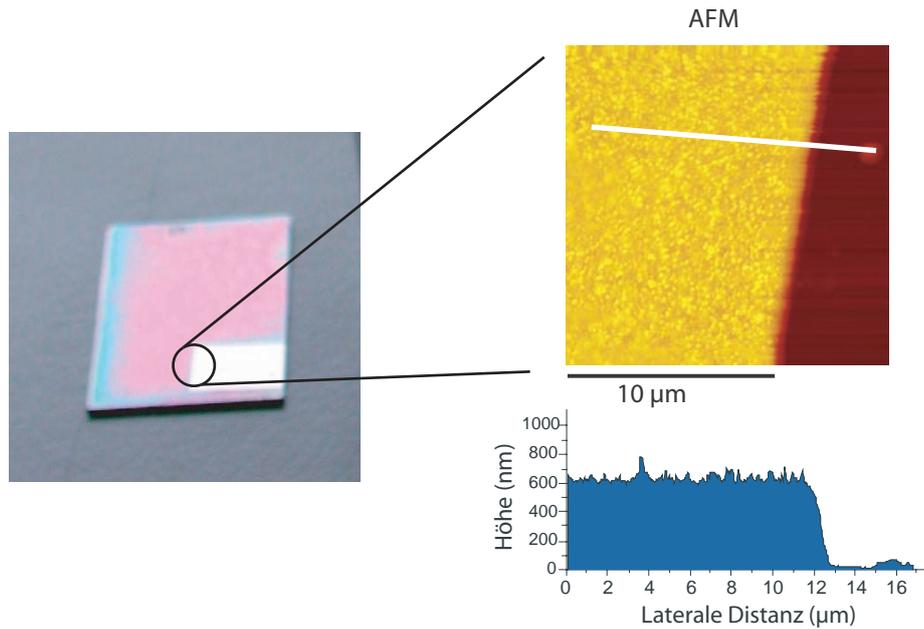
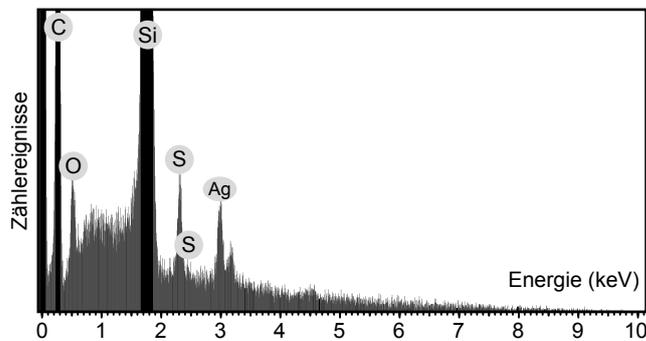


Abbildung 5.3: Randschärfe der durch Photodimerisation gebildeten Schichten. Die durch die Interferenzfarbe sichtbare organische Schicht auf der Probe hat sich nicht über der gesamten Probenoberfläche gebildet. Ein nicht metallbelegter Bereich der Oberfläche rechts unten auf der Probe ist nicht bedeckt. Die AFM-Aufnahme der Topographie des Schichtrandes zeigt die Randschärfe der Schichtbildung. Die Schichtdicke von 600 nm verringert sich über einen Bereich von 500 nm auf nahezu Null.



(a) EDX-Spektrum

Element	Gewichts%	Atom %
C	66.2 ± 1.2	85.1
O	10.2 ± 0.9	9.8
S	5.1 ± 0.4	2.5
Ag	18.5 ± 1.0	2.6

(b) Elementanteile

Abbildung 5.4: EDX-Spektrum einer fertig gewachsenen Schicht. Das Elementverhältnis Ag:S ist 1.04. Die Analyse erfolgt über die gesamte Schichtdicke, was am deutlich erkennbaren Si-Peak ersichtlich ist, der anzeigt, daß die Elektronen bis ins Si-Substrat eindringen. Das Elementverhältnis von O:S von 4 des Coumarinderivats ist mit 3.92 etwa erreicht. Der C-Anteil ist etwa um einen Faktor 2 zu groß, was an der C-Deposition durch den Primärelektronenstrahl liegen könnte.

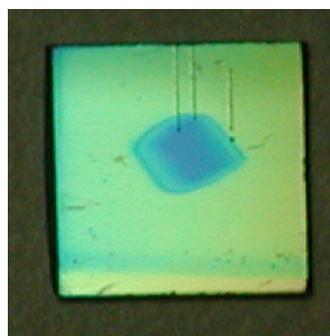
nach bisherigen Untersuchungen von thiofunktionalisierten Molekülen auf Metallsubstraten das Metallsubstrat nur als »Andockfläche« für die Thiole dienen sollte. Das Elementverhältnis von etwa 1 weist auf einen stöchiometrischen Einbau des Silbers in die Schicht hin, was sich gut mit der Beobachtung aus Abschnitt 5.1.3 in Einklang bringen läßt, daß dickere Metallsubstrat-schichten auch zu dickeren SCMOL-Schichten führen. Diese Vermutung ließ sich mit Rutherford Back-Scattering überprüfen.

5.2.2 Schichtuntersuchungen mit Rutherford Back-Scattering (RBS)

Mittels RBS kann man Elementverteilungen in dünnen Schichten tiefenaufgelöst ermitteln. Die Methode erlaubt neben der Möglichkeit der absoluten, d.h. kalibrierstandardfreien Analyse der Elementanteile auch die Erstellung von tiefenaufgelösten Elementprofilen einer dünnen Schicht. Um mit einem elementspezifischen Schichtdickenprofil der CD-Schichten Einblicke in die Morphologie zu erhalten und im besonderen die Rolle des Silbers beim Schichtaufbau zu klären, war RBS daher gut geeignet.



(a) Probe RBS6: Organikschicht aus 6 nm Ag



(b) Probe RBS12: Organikschicht aus 12 nm Ag

Abbildung 5.5: Coumarinderivatschichten nach Rutherford Back-Scattering. Die Schichten wurden aus Proben mit unterschiedlicher Silberbelegung hergestellt. Die Interferenzfarbe hellblau/gelb der in (a) dargestellten Probe mit einer Silberbelegung von ca. 6 nm entspricht einer Organikschichtdicke von ca. 200 nm. (b) zeigt die aus 12 nm Silberbelegung hervorgegangene Organikschicht. Die Interferenzfarbe grün/gelb läßt auf eine Dicke von etwa 380 nm schließen. Die in der Mitte der Proben entstandenen Flecken rühren vom Beschuß der Proben mit den Helium-Ionen her.

Als Probensystem wurden zwei Proben mit unterschiedlichen Organikschichtdicken sowie eine Referenzprobe verwendet. Alle Proben wurden, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, zuerst mit einer Titanschicht als Haftvermittler versehen, worauf anschließend die Ag-Schicht aufgebracht wurde. Das Substrat der beiden mit der Organikschicht versehenen Proben bestand also aus Ag-Ti-Si mit einer Ag-Belegung von 6 bzw. 12 nm. Die Organikschicht wurde wie oben beschrieben erzeugt; die Schichten waren durchgewachsen. Die entstandenen Schichten zeigten die Interferenzfarben hellblau/gelb (Abb. 5.5(a)) und grün/gelb (Abb. 5.5(b)), was Schichtdicken von ca. 200 und 380 nm entspricht.

Auf die Metallschicht der Referenzprobe wurde mittels Spin-Coating eine PMMA-Schicht von etwa 100 nm aufgebracht. Die PMMA-Dicke wurde nicht gemessen, sondern aus Parametern vorher erstellter und gemessener PMMA-Schichten abgeleitet. Die Präparationsdaten der Proben sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Die Rückstreupektren der drei Proben sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Gut zu erkennen sind die einzeln aufgelösten Peaks der aufgetragenen Metalle Ag und Ti; bei den Coumarin-schichtproben ist deutlich ein Rückstreupeak zu erkennen, der vom Schwefel herrührt. Die Rückstreuflanke vom Si zeigt, daß die Heliumionen genügend Energie hatten, um die Schicht

Tabelle 5.1: RBS-Probandaten

Probe	Metallschichten	Schichttyp
PMMA	1.5 nm Ti / 9 nm Ag	Spincoating von ca. 100 nm PMMA
RBS6	1.5 nm Ti / 6 nm Ag	CD-Schicht
RBS12	1.5 nm Ti / 12 nm Ag	CD-Schicht

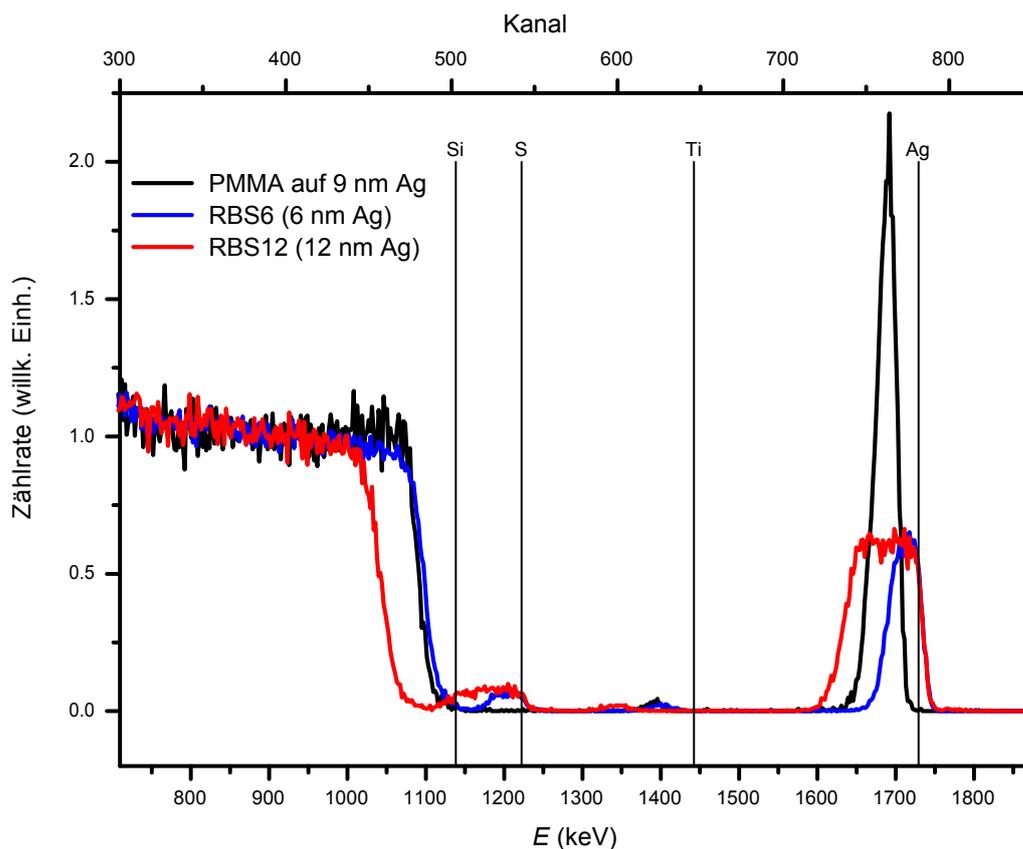


Abbildung 5.6: RBS-Spektren der Referenzprobe (PMMA) und der mit Organikschicht belegten Proben, die aus 6 nm und 12 nm Silberbelegung hervorgegangen sind (RBS6 und RBS12). Der Ag-Peak der PMMA-Probe ist gegenüber seiner Oberflächenrückstreueenergie deutlich zu kleineren Energien verschoben, was zeigt, daß die Ag-Schicht unter dem PMMA liegt. Im Gegensatz dazu beginnt bei den CD-Schichtproben der Ag-Peak bei seiner Oberflächenenergie. Die jeweiligen Breiten der Ag- und S-Peaks der beiden CD-Schichtproben zeigen für beide Elemente die gleiche Schichtdicke. Das Ag ist also gleichmäßig über die gesamte Schichtdicke in der Organikschicht verteilt. Das Ag:S Verhältnis ist bei beiden Proben sehr genau 1, was in Verbindung mit der Verdoppelung der Ag-Organikschichtdicke bei Verdoppelung der Ag-Schichtdicke des Substrats zeigt, daß die ursprüngliche Ag-Belegung der Probe die Ag-Organikschichtdicke bestimmt. Titan findet sich bei allen Proben als unterste Lage, d.h. wird nicht in die Schichten eingebaut. Das Auftreten der Si-Flanke des Substrats zeigt, daß alle oberliegenden Schichten vollständig durchdrungen wurden.

zweimal zu durchlaufen und in den Detektor zu gelangen. Die Schichten wurden also über ihre gesamte Dicke charakterisiert.

Das Spektrum der PMMA-Referenzprobe entspricht dem erwarteten: Die beiden Rückstreupeaks für Ag und Ti sind im Vergleich zu den jeweiligen Energien bei Oberflächenrückstreuung zu kleineren Werten verschoben.

An der Ag-Peakbreite der Referenzprobe kann gut die Tiefenauflösung des Instruments abgelesen werden: Sie entspricht etwa 20 nm. Kleinere Dicken können somit nicht sicher bestimmt werden.

Aus der Peakverschiebung kann auf die Dicke des PMMA-Films geschlossen werden: Für die Verschiebung des Ag-Peaks ergeben sich ca. 77 nm, der Ti-Peak ist um etwa 127 nm nach unten verschoben. In Tabelle 5.2 sind die Daten der RBS-Auswertung zusammengefaßt. Im Rahmen der oben angegebenen Tiefenauflösung, die für PMMA, wegen des, im Vergleich zu Silber, geringeren Streuwirkungsquerschnitts, etwas schlechter sein muß als für Ag, ist die erwartete Schichtdicke von 100 nm etwa bestätigt.

Tabelle 5.2: RBS-Auswertung der Elementverteilungen und Schichtdicken. Erläuterungen im Text.

Probe	Elemente		Schichtdicke (nm) aus					
			Peakbreite		Peakverschiebung			Interferenzfarbe
	Ag:S	Ag:Ti	Ag	S	Ag	Ti	Ti + 8 Ch.	
PMMA		6.1			77	127		
RBS6	1.05	3.5	198	208		136	214	200
RBS12	0.97	7.2	425	406		333	408	380

Der Vergleich der Peakflächen von Ti und Ag ergibt, mit den jeweiligen Wirkungsquerschnitten und den Dichten korrigiert, ein Dickenverhältnis von 6.1, was den aufgetragenen Metaldicken von 1.5 nm Ti und 9 nm Ag sehr gut entspricht.

Unter Berücksichtigung dieser Auflösungsgrenzen kann man aus den Spektren der beiden verschiedenen dicken CD-Schichtproben folgendes ablesen:

In den Spektren beider Proben sind einzeln aufgelöste Peaks zu erkennen, die den Rückstreuenergien von Schwefel, Silber und Titan entsprechen.

Die Auswertung der Peakflächen bestätigt das aufgetragene Metaldickenverhältnis. Bei beiden Proben war die Ti-Dicke etwa 1.5 nm. Für die mit 12 nm Ag belegte Probe ergibt sich ein Flächenverhältnis von 7.2 anstelle des theoretischen Faktors von 8, bei der mit 6 nm Ag belegten Probe ein Verhältnis von 3.5 anstelle von 4. Die Abweichungen von 10 % bzw. 12.5 % sind wegen der fehlenden Schichtdickenkontrolle beim Sputtervorgang (siehe Abschnitt 4.2) nicht zu groß.

Für das Ag:S Elementverhältnis ergibt sich bei beiden Proben wie schon bei der EDX-Analyse ein Wert von 1 ± 0.05 .

Die Peaks für die Ag- und S-Rückstreuung sind stark verbreitert und haben eine kastenförmige Gestalt, was bedeutet, daß eine gleichmäßige Elementverteilung über die gesamte Schichtdicke vorliegt. Sie beginnen etwa bei der Energie der Oberflächenrückstreuung. Für den Schwefel ist das nicht verwunderlich, da der Schwefel Bestandteil des Coumarinderivats ist, dessen Schicht als letzte aufgebracht wurde. Im Falle des Silbers ist dies aber ebenso unerwartet wie das Ag:S Verhältnis von 1. Das Silber sollte unterhalb der Coumarinschicht liegen und dort die Ankopplung der Thiole des Coumarinderivats an das Substrat ermöglichen. Die Energiebreite der Ag-Peaks ist bei beiden Proben zu groß, um von einer Rückstreuung einer reinen Ag-Schicht herrühren zu können. Die Auswertung der Ag-Peakbreiten (FWHM ΔE etwa 98 keV und 44 keV) unter der Annahme, die Peakverbreiterung rührte von einer reinen Ag-Schicht her, ergab Dicken von 32 bzw. 68 nm, was um einen Faktor 5 größer ist als die tatsächliche Dicke der auf das Substrat aufgetragenen Ag-Schichten.

Die Peakbreite des Schwefels ist annähernd so groß wie die des Ag-Peaks (FWHM ΔE etwa 87 keV und 44 keV). Die Beobachtung, daß im gesamten Tiefenprofil eine konstante Silber- und Schwefelkonzentration vorliegt, in Verbindung mit dem Ag:S-Elementverhältnis von eins, führt zu der Vermutung, daß diese Schicht eine stöchiometrische, wohldefinierte metall-organische Verbindung darstellt, in der pro CD-Molekül jeweils zwei Silberatome eingebaut sind.

Mit einem Schichtmodell, in dem neben dem Atomverhältnis Ag:S von eins, eine Atomanzahldichte von etwa $5.14 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ angenommen wird, was später durch die Betrachtungen in Abschnitt 5.2.3 und Abschnitt 5.3.1 motiviert wird, ergeben sich die in Tabelle 5.2 zusammengefaßten Daten für die Schichtdicke aus den jeweiligen Peakbreiten und Peakverschiebungen von Ag, S und Ti.

Bei den Rückstreupeaks des Silbers der beiden Ag-Coumarinschichtproben fällt auf, daß die höherenergetische Flanke der Peaks jeweils etwa 8 Kanäle, d.h. etwa 17 keV oberhalb der Oberflächenrückstreueenergie liegt. Solche Verschiebungen können z.B. durch Aufladungseffekte entstehen. Die Erhöhung der Oberflächenrückstreueenergie ist für die Schichtdickenbestimmung aus der Ti-Peakverschiebung zu berücksichtigen, d.h. für die Berechnung wurde die Oberflächenenergie für Titan um 17 keV angehoben.

Die mittleren Schichtdicken aus dem RBS-Experiment passen mit 207 nm bzw. 413 nm gut zu den mittels der Interferenzfarbe bestimmten Dicken von 200 bzw. 380 nm, die Abweichungen betragen etwa 3.5 % und 8.7 %.

Im Vergleich zu den Ag-Peaks sind die vom Titan stammenden Rückstreueignisse zu kleineren Energien verschoben wie es auch bei der PMMA-Probe der Fall war. Das Titan befindet sich also unter der metall-organischen Schicht und wurde im Gegensatz zum Silber und Schwefel nicht in diese eingebaut.

Zusammenfassung

Die Kernaussagen aus der RBS-Messung lassen sich wie folgt darstellen:

Silber und Schwefel sind in der gebildeten Schicht gleichmäßig über die gesamte Dicke der Schicht verteilt. Dies ergibt sich aus der Lage der oberen Energiekanten der Elementpeaks, die bei oder sogar über den jeweiligen Oberflächenrückstreueenergien liegen, und zusätzlich aus der dieselbe Schichtdicke anzeigende Halbwertsbreite von Silber und Schwefel bei der gleichen Probe. Es ist keine reine Ag-Lage an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat verblieben. Zum metall-organischen Schichtaufbau wird das Ag-Substrat verbraucht und in die Schicht eingebaut. Der bereits vorgestellte Begriff »SCMOL« für die Schicht ist also gerechtfertigt und wird im folgenden für die so erzeugten metall-organischen Schichten verwendet.

Deshalb bestimmt die vor der Erzeugung der SCMOL-Schicht auf das Substrat aufgebrachte Silbermenge die Dicke der Schicht. Der Zusammenhang ist linear, d.h. eine doppelte Silbermenge resultiert in einer doppelten SCMOL-Schichtdicke.

Das Verhältnis von Ag und S in der SCMOL-Schicht ist 1 ± 0.05 .

Das Titan wird nicht in die Schicht eingebaut, sondern verbleibt zwischen der Substratoberfläche und der Schicht.

5.2.3 Röntgenuntersuchungen (XRD und SAXS)

Der Befund, daß Silber homogen in die SCMOL eingebaut wird, wobei ein Ag:S-Verhältnis von eins erzielt wird, motivierte weitere Untersuchungen zur Klärung des Schichtaufbaus. Da Silber gegenüber dem organischen Teil der Schicht einen großen Streuquerschnitt für Röntgenstrahlung hat, bot sich die Röntgenstrukturanalyse an. Das konstante Elementverhältnis läßt eine gute Ordnung in der Schicht vermuten. Um mögliche Periodizitäten und Korrelationslängen in der Schicht erkennen zu können, wurden also fertig gewachsene SCMOL mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Neben der Analyse mit einem Standardpulverdiffraktometer mit eindimensionalem Drahtdetektor (Position Sensitive Detector (PSD)) wurde wegen der zu erwartenden großen

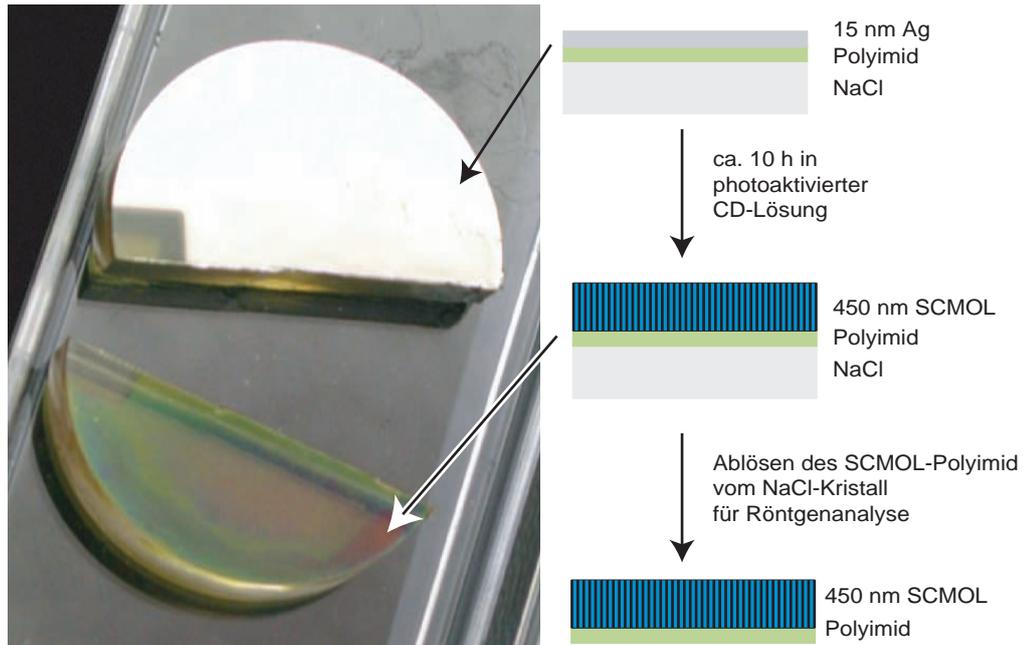


Abbildung 5.7: SCMOL-Schicht, die für die Röntgenographie auf amorphem Polyimid präpariert wurde. Der NaCl-Einkristall diente als glattes Substrat für die Polyimidfilmherstellung. Das silberbelegte Polyimid im oberen Bildteil zeigt metallische Reflexion, während diese nach der SCMOL-Bildung verschwunden ist. Das transparente SCMOL-Substratsystem läßt keine metallische Lage zwischen SCMOL und Polyimid erkennen, das Silber wurde in die SCMOL-Schicht integriert.

Korrelationslängen – die Länge des Photodimers beträgt etwa 2.5 nm – auch Röntgenuntersuchungen in einem Kleinwinkelröntgendiffraktometer (Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)) mit 2-dimensionalem Detektor durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.3).

Um störende Beugungsreflexe des Substrats zu vermeiden, erfolgte die Schichtpräparation nicht auf den ansonsten verwendeten Si-Waferstücken, sondern auf selbsthergestellter, nahezu amorpher Polyimidfolie. Die Präparation ist in Abschnitt 4.1.2 detailliert beschrieben. In Abbildung 5.7 ist auf der rechten Seite die SCMOL-Bildung einer für die Röntgenuntersuchung präparierten Probe skizziert. Im oberen Bildteil links ist das mit Silber bedampfte Polyimid-NaCl-Substrat dargestellt. Die 15 nm dicke Silberschicht zeigt deutlich metallische Reflexion. Die im unteren linken Bildteil abgebildete SCMOL-Schicht hat diese metallische Reflexion verloren und zeigt Interferenzfarben, wie sie für eine dielektrische Schicht typisch sind. Wie an der Transparenz der entstandenen Schicht zu erkennen, befindet sich zwischen Polyimid und SCMOL kein metallisch reflektierendes Silber mehr. Dies bestätigt die durch die RBS-Experimente gefundene Aussage, daß das Silber beim Wachsen der SCMOL-Schicht verbraucht wird.

In Abbildung 5.8 ist das Diffraktionsspektrum einer SCMOL und eines Polyimid-Substrats über einen Winkelbereich 2θ von $1-50^\circ$ dargestellt. Der prominente Peak bei einem Winkel $2\theta \approx 3.3^\circ$ entspricht einer Korrelationslänge von 2.67 nm. Diese Länge liegt im Bereich der geschätzten Länge des Photodimers, ist aber etwas größer. Bis auf einen weiteren Peak bei etwa 44° zeigt das Spektrum im weiteren einen glatten Verlauf. Dieser Peak findet sich auch im Spektrum des Polyimidsubstrats, wenn auch um etwa 0.1° verschoben (CoumarinAg: 44.32° , Polyimid: 44.13°). Die Verschiebung ist vermutlich das Resultat des nur auf etwa 1 mm genau definierten Abstandes von Probe und Detektor. Die Peakverschiebung entspricht einer Abstandsdifferenz von etwa 1 mm. Die Nahordnung, die diesem Peak entspricht, ist also nicht Bestandteil der SCMOL, sondern im Polyimidsubstrat vorhanden.

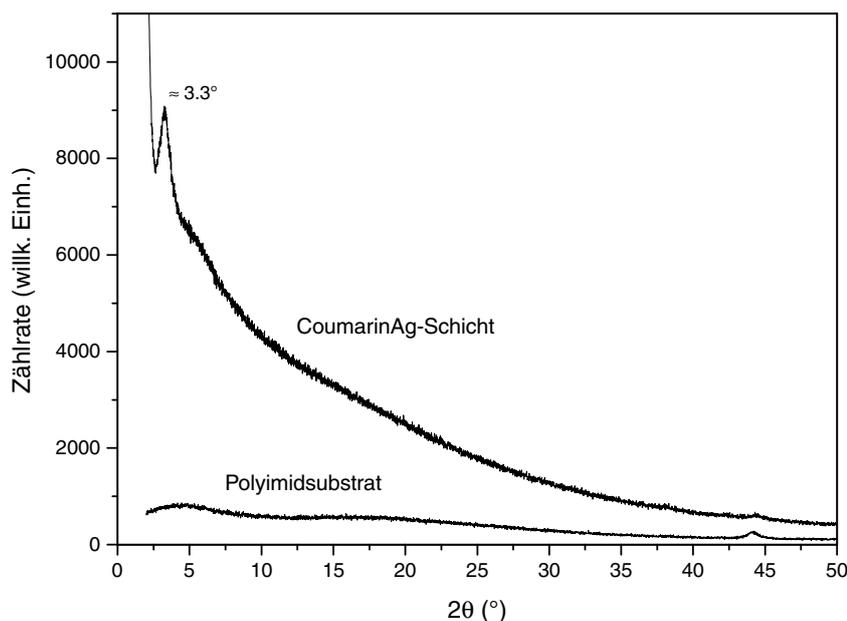


Abbildung 5.8: Röntgenbeugung einer SCMOL-Schicht im Pulverdiffraktometer bei senkrechtem Einfall auf die Schicht. Der Peak bei $2\theta \approx 3.3$ entspricht einer Korrelationslänge von 2.67 nm. Die Halbwertsbreite von 1° und das ansonsten glatte Spektrum zeigen, daß die Schicht nur über eine Nahordnung verfügt. Der kleine Peak bei 44° stammt vom Polyimidsubstrat. Der Abfall der Kurve mit steigendem Winkel 2θ erklärt sich durch den eindimensionalen PSD.

Der starke Anstieg links vom Hauptpeak zu kleineren Winkeln resultiert aus der stark ansteigenden Luftstreuung des Primärstrahls bei kleinen Winkeln. Die sinkende Intensität bei steigendem Winkel erklärt sich durch den eindimensionalen PSD des Pulverdiffraktometers. Je größer der Beugungswinkel θ , desto kleiner ist der Raumwinkelanteil des Streusignals, der vom Detektor erfasst wird (siehe Abschnitt 3.1.3). Der unterschiedlich starke Abfall der beiden Spektren ist durch die verschieden lange Integrationszeiten der Spektrenaufnahme begründet.

Zur Klärung, ob die beobachtete Korrelationslänge durch eine bezüglich der Substratebene anisotrope Struktur der SCMOL verursacht wird, wurden Schichten bei verschiedenen Einfallswinkeln des Primärstrahls spektroskopiert, d.h. die Probe wurde um den Winkel Ω zu der senkrechten Einfallposition des Strahls gedreht. In Abbildung 5.9 ist der 3.3° Peak der Schicht bei wachsendem Drehwinkel Ω dargestellt. Bei der sukzessiven Drehung von 0° über 5° bis zu 15° sinkt die Intensität stark ab. Die diesen Peak hervorrufende elektronischen Dichtefluktuationen, d.h. die Bereiche hoher Silberkonzentrationen, weisen also laterale Periodizitäten auf. Da diese Intensitätsverminderung ebenso bei Drehung in Richtung negativer Ω beobachtet wurde, weist die Schicht eine Anisotropie bezüglich der z-Richtung auf. Nahordnung findet sich also im wesentlichen lateral in der Schicht.

Die Erkenntnis, daß alle Korrelationslängen im Spektrum bei Winkeln unter 5° liegen, motivierte die genauere Untersuchung dieses Winkelbereiches mit einem Kleinwinkelröntgendiffraktometer (SAXS). Der im verwendeten SAXS eingebaute zweidimensionale Detektor machte zudem eine aussagekräftigere Betrachtung der Anisotropien möglich.

Zur Klärung der Peakanisotropie wurde die schon im Pulverdiffraktometer untersuchte Probe untersucht. Um Anisotropien, die nur lateral oder nur senkrecht zur Probenoberfläche auftreten, entdecken zu können, wurde ein senkrechter Einfallswinkel und ein streifender Einfall des Röntgenstrahls bei etwa 20° , d.h. eine um 70° gedrehte Probe, gewählt.

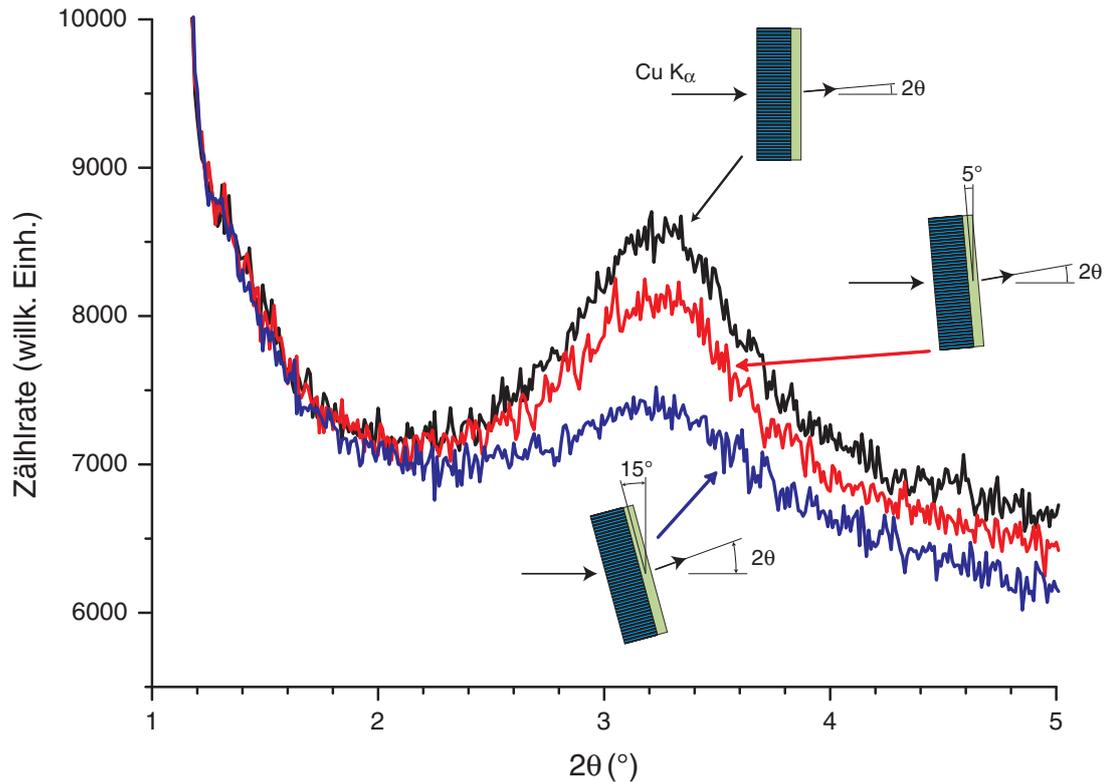


Abbildung 5.9: Röntgenbeugungsspektrum einer SCMOL-Schicht bei senkrechtem Einfall des Röntgenstrahls und einer Drehung um 5° und 15° . Der breite Peak bei $2\theta \approx 3.3^\circ$ entspricht einer Korrelationslänge von 2.67 nm. Dies ist etwas größer als die Länge eines CD-Photodimers. Bei Drehung, d.h. nicht mehr senkrecht einfallendem Röntgenstrahl sinkt die Intensität des Peaks deutlich ab. Die Nahordnung, aus der dieser Peak resultiert, besteht somit nur lateral zur Probenoberfläche.

In Abbildung 5.10 sind unter den Schemata, die die Probenlage zeigen, die zugehörigen 2D-Spektren abgebildet.² Darunter befindet sich auf der linken Seite das Spektrum der 2θ -Integration des 2D-Spektrums bei senkrechtem Einfall des Primärstrahls. Auf der rechten Seite sind die Integrationen um den azimuthalen Winkel χ in einem Winkelbereich 2θ von 3.2° – 3.4° für beide Probenpositionen dargestellt.

Das 2D-Spektrum bei senkrechtem Einfall zeigt einen homogenen Ring erhöhter Intensität bei einem Winkel $2\theta \approx 3.3^\circ$, was einer Korrelationslänge von 2.67 nm entspricht, und somit die Pulverdiffraktometrie bestätigt. Aus der Rotationssymmetrie um χ ist zu erkennen, daß es sich um lateral isotrope Korrelationen handelt.

Bei Drehung der Probe relativ zum Primärstrahl verschwindet die Intensität außer im Bereich der »Pole«, d.h. bei Winkeln χ von 0° und 180° , wie auch im Spektrum der azimuthalen Integration zu erkennen. Dies entspricht dem beobachteten Verhalten beim Verdrehen der Probe im Pulverdiffraktometrieexperiment. Senkrecht zur Probenoberfläche angeordnete Streuzentren streuen bei streifendem Einfall nur in Richtung der Pole. Die Lage der Intensitätsmaxima bei 350° und 170° anstelle 0° und 180° kann durch einen nicht perfekt lotrechten Probeneinbau erklärt werden. Die außerhalb des Rings sichtbaren Punkte mit erhöhter Intensität sind Artefakte, die durch den Detektor bzw. Primärstrahlfänger entstehen.

²Die Integrationszeiten betragen für den senkrechten Einfall 240000 s, für den streifenden Einfall 120000 s.

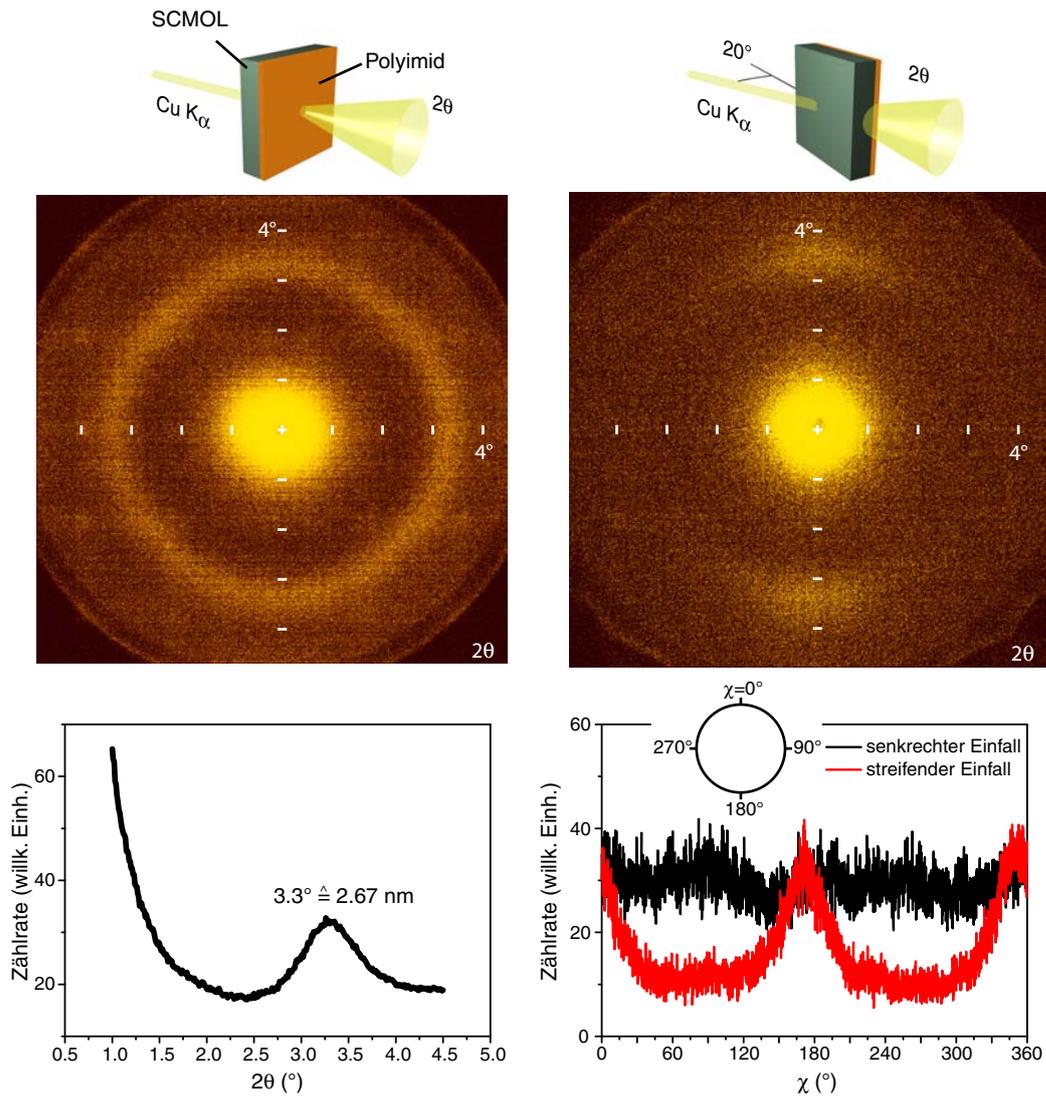


Abbildung 5.10: SAXS-Beugungsspektren einer SCMOL-Schicht, die – relativ zum einfallenden Röntgenstrahl – senkrecht (links oben) und etwa um 70° gedreht (rechts oben) eingebaut wurde. Bei senkrechtem Einfall ergibt sich eine isotrope Streuung mit einem Peak bei $2\theta \approx 3.3^\circ$, was einer Korrelationslänge von 2.67 nm entspricht. Das Spektrum der um 70° verdrehten Probe zeigt einen Peak bei etwa gleichem Winkel, die Intensität ist aber auf die Pole (0° und 180°) beschränkt, d.h. die Streuung resultiert aus einer Anisotropie der Schicht in z-Richtung.

Abbildung 5.11 zeigt auf der linken Seite nochmals das Spektrum der gedrehten Probe, allerdings mit einem kleineren Proben-Detektor-Abstand, was die Beobachtung eines größeren Streuwinkels erlaubt. Auf der rechten Seite ist das Diagramm der 2θ -Integration dargestellt. Der Peak bei 3.3° ist gut zu erkennen, ebenso die Intensitätskonzentration auf die Pole. Im weiteren Verlauf ist das Spektrum bis 12.5° recht glatt und weist keine zusätzlichen prominenten Peaks auf, wie schon im Pulverdiffraktometrieexperiment beobachtet.

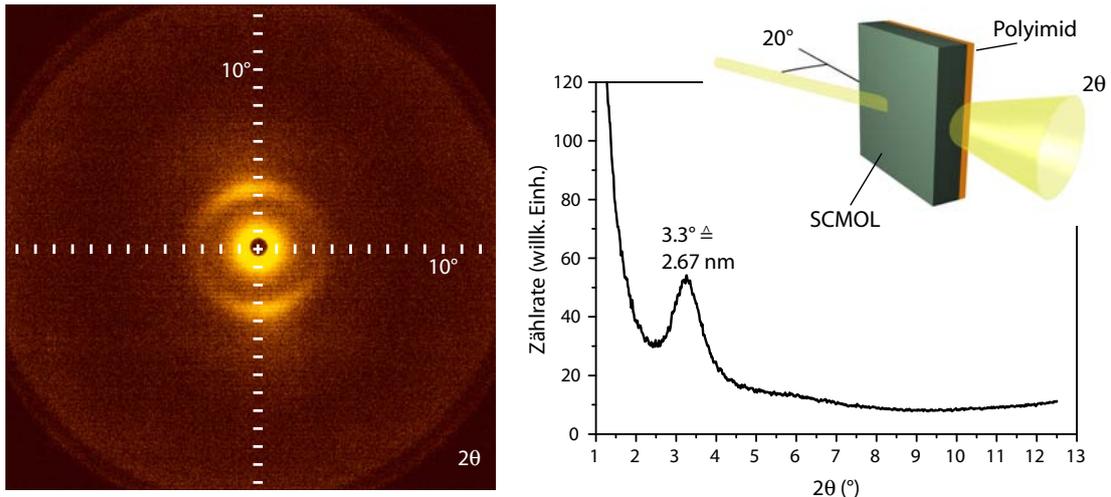


Abbildung 5.11: SAXS-Spektrum bei 70° Verdrehung zum Primärstrahl bei geringerem Proben-Detektor-Abstand, d.h. vergrößertem Winkeldetektionsbereich. Neben dem Peak bei etwa $2\theta \approx 3.3^\circ$ sind keine weiteren sichtbar. Es ist somit nur eine Nahordnung zu erkennen.

Zusammenfassung

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen eine Korrelationslänge von etwa 2.7 nm in der SCMOL-Schicht. Dies ist etwas mehr als die Länge des CD-Photodimers. Aus der Breite der Reflexe und dem Fehlen höherer Ordnungen bzw. Reflexen von Netzebenen lässt sich erkennen, daß die Schichten nur nahgeordnet sind. Die rotationssymmetrische Streuung bei senkrechtem Einfall des Röntgenstrahls deutet auf eine homogene laterale Verteilung der Streuelemente in der Schicht hin.

Durch Drehen der Probe relativ zum einfallenden Röntgenstrahl ergaben sich Intensitätsänderungen der Reflexe. Im Pulverdiffraktometrieexperiment verringerte sich bei Drehung der Probe um 15° die Intensität des Peaks um etwa ein Viertel verglichen mit dem Wert bei senkrechtem Einfall. Hierbei wurde die Streuung in einen Raumwinkel orthogonal zur Drehachse der Probe betrachtet. Dies deutet auf eine starke Anisotropie in der Anordnung der streuenden Elemente der Schicht hin.

Bei den SAXS-Experimenten nahm bei streifendem Einfall des Röntgenstrahls die Intensität in den »äquatorialen« Bereichen des 2D-Spektrums ($\chi = 90^\circ$ und 270°), d.h. orthogonal zur Drehachse und Schichtnormalen, ab, während sie sich an den »Polen« ($\chi = 0^\circ$ und 180°), d.h. lateral zur Schichtoberfläche, verstärkte. Solche Streuung kann durch senkrecht auf der Substratoberfläche stehende silberhaltige Platten oder Stäbe erzeugt werden.

5.2.4 Struktur getemperter Schichten

Die oben beschriebenen Röntgenstrukturuntersuchungen lieferten nur Hinweise auf eine Nahordnung in der Schicht. Vielfach zeigten Proben jedoch nach ihrer Herstellung keine Anzeichen von Ordnung, d.h. im Röntgenspektrum waren keine Reflexe zu erkennen.

Ein gebräuchliches Verfahren zur Ordnungsverbesserung von Materialien ist das Tempern. Durch die hierbei ins System eingebrachte Energie können sich die Elemente umordnen und somit die Ordnung erhöhen. Um eine Verbesserung der Ordnung der Schicht zu erreichen, wurde eine fertig gewachsene SCMOL, die keine Anzeichen von Nahordnung im Röntgenexperiment zeigte, in einem Vakuumofen für etwa 30 min bei 120 °C und einem Druck von etwa 10^{-6} mbar

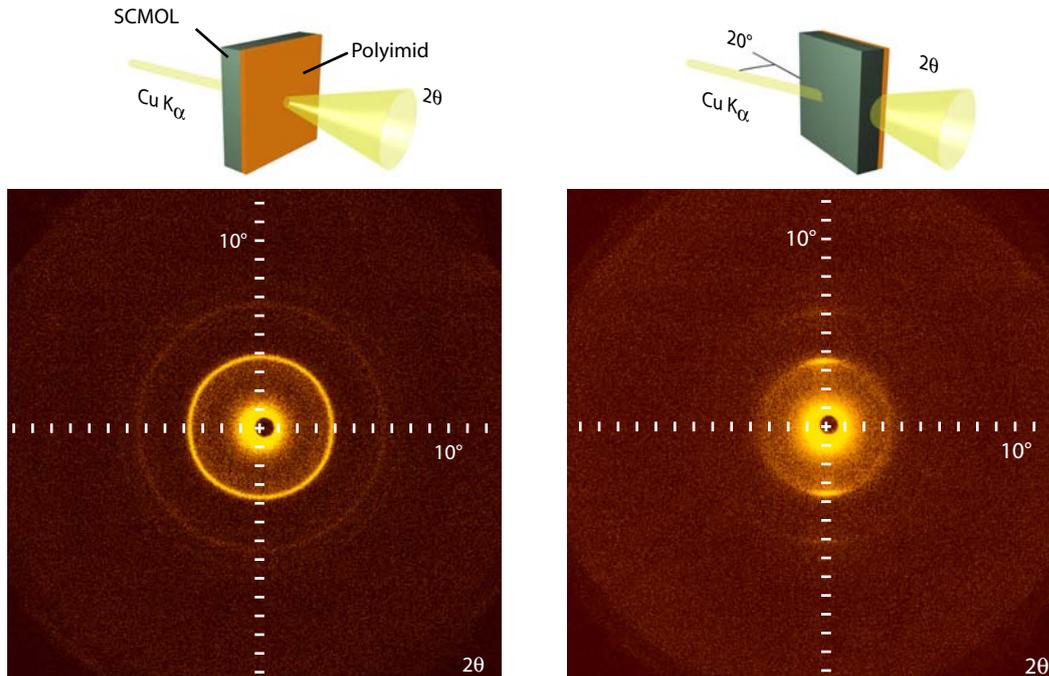


Abbildung 5.12: 2D-Röntgenspektrum einer 30 min bei 120 °C getemperten SCMOL bei senkrechtem (linke Bildhälfte) und streifendem (rechts) Einfall des Röntgenstrahls. Neben der auch im nicht getemperten Fall beobachteten Anisotropie im vertikalen Schichtaufbau, der bei streifendem Einfall die Konzentration der Intensität auf die Polregionen bewirkt, sind im Vergleich zur nicht getemperten Probe weitere Reflexe zu erkennen.

getempert. Eine optische Veränderung der Schicht war nicht wahrnehmbar, die röntgenographische Untersuchung zeigte allerdings deutliche Veränderungen der Schichtmorphologie.

Abbildung 5.12 zeigt das 2D-Spektrum der getemperten Probe bei senkrechtem (links) und streifendem (rechts) Einfall des Röntgenstrahls. Im Vergleich zur nicht getemperten Probe haben sich weitere Ringe bzw. Reflexe bei senkrechtem und streifendem Einfall gebildet. Der erste Kreisringreflex hat sich zu einem kleinerem Winkel 2θ verschoben. Neben der Lageänderung fällt die höhere Randschärfe und geringere Breite der Kreisringe auf. Die erhöhte Anzahl von Reflexen bei kleinerer Breite deutet auf eine Erhöhung der Schichtordnung hin.

Die laterale Homogenität der Streuung hat sich im Vergleich zum nicht getemperten Fall nicht geändert, die Streuung erfolgt rotationssymmetrisch um die Einfallrichtung des Röntgenstrahls. Bei streifendem Einfall zeigt sich dasselbe Verhalten der Intensitätsänderung wie im nicht getemperten Fall: Die Intensität der Streuung konzentriert sich auf die Richtungen der Achse der Probendrehung, während sie orthogonal zur Drehachse stark verringert ist. Die z-Anisotropie der Schicht hat sich also durch das Tempern nicht verändert.

Der in Abbildung 5.13 dargestellte Vergleich der 2θ -Integrationen der getemperten und nicht getemperten Schicht verdeutlicht die schon in den Beugungsbildern erkennbaren Unterschiede: Der Hauptpeak bei 2.67 nm ist nach dem Tempern verschwunden, anstelle dessen hat sich ein Peak bei $2\theta \approx 3.78^\circ \hat{=} 2.34$ nm herausgebildet, dessen Halbwertsbreite deutlich geringer ist (0.2° anstelle 1°). Dieser Peak ist nicht mehr der einzige im Spektrum, es finden sich noch zwei Peaks bei Winkelpositionen von 6.52° und 7.52° . Das Winkelverhältnis des ersten zum zweiten und dritten Peak ist $1 : \sqrt{3} : 2$ mit einer Abweichung von nur 0.5%. Dies deutet auf eine hexagonale Ordnung der Schicht hin, da nur bei hexagonaler Ordnung das Verhältnis der (100), (110)

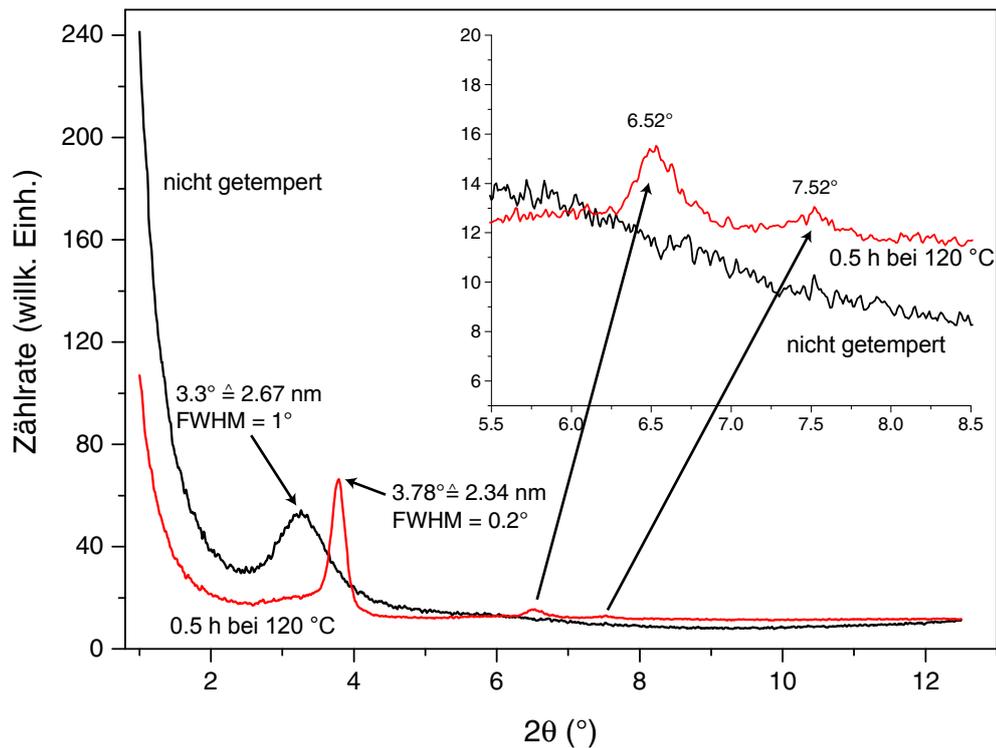


Abbildung 5.13: Vergleich der Spektren einer getemperten (rot) und nicht getemperten SCMOL-Schicht. Im getemperten Spektrum sind weitere Peaks zu erkennen, deren Peakpositionen auf eine hexagonale Ordnung hindeuten. Daneben ist die Halbwertsbreite der Peaks nach Temperung merklich reduziert; die Ordnung in der Schicht hat sich deutlich verbessert.

und (200) Reflexe $1 : \sqrt{3} : 2$ ist. Der »Gitterparameter« a der Schicht, d.h. der Abstand der Gitterbausteine der Schicht ergibt sich aus $a = d_{100}/(\sqrt{3}/2)$ zu 2.7 nm. Dies entspricht dem Korrelationsabstand der nicht getemperten Schicht. Die Gitterbausteine der Schicht haben sich also nicht geändert, sondern es hat sich ihre Ordnung in der Schicht verbessert.

Weiteres moderates Tempern der Schichten für einige Stunden führte in den meisten Fällen zu keiner Änderung oder Ordnungsverbesserung. Die Kreisringbreite und -lage änderte sich nicht weiter. Zu langes Tempern (> 20 h) oder zu hohe Temperaturen (> 150 °C) resultierten im Verschwinden der Reflexe im Röntgenspektrum, d.h. die Schichten bzw. ihre Ordnung wurde zerstört.

Es kam aber auch vor, daß sich weiteres Tempern der Schichten bei moderaten Temperaturen nicht in Verlust der Ordnung, sondern in einer Änderung derselben auswirkte. Das in Abbildung 5.14 dargestellte SAXS-Spektrum ergab sich nach weiterem 20stündigem Tempern der oben beschriebenen für 0.5 h getemperten SCMOL bei 120 °C. Die völlig veränderte Lage der Peaks deutet auf eine massive Veränderung der Schichtordnung hin. Neben der veränderten Lage der Peaks hat sich auch ihr Verhältnis zueinander geändert. Man erkennt recht deutlich Peaks bei 2.8° und 5.5°, sehr schwach ahnbar ist ein weiterer »Peak« bei etwa 8°. Die Peakfolge im Verhältnis $1 : 2 : 3$ mit einer Abweichung von etwa 3% deutet auf eine lamellare Ordnung mit einem Lamellenabstand von 3.15 nm hin.

Neben der Änderung von hexagonaler zu lamellarer Ordnung nach längerem Tempern konnte auch nach kurzer Temperung (einige Minuten bei 105 °C) die Ausbildung einer lamellaren

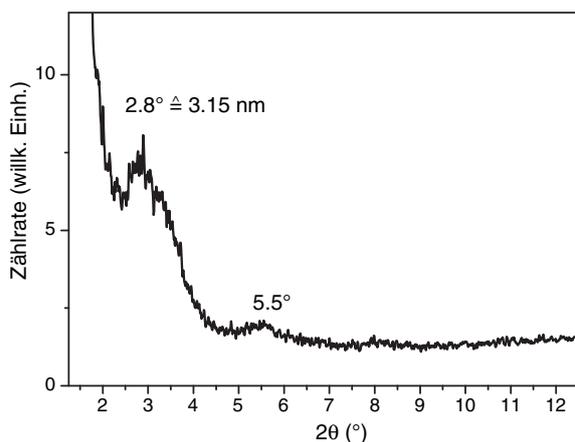


Abbildung 5.14: Röntgenspektrum der Schicht mit hexagonaler Ordnung nach weiterem Tempern für 20 h bei 120 °C. Alle Peaks, die die hexagonale Ordnung zeigten, sind verschwunden. Die entstandenen Peaks zeigen eine sehr viel größere Korrelationslänge (3.15 nm) und weisen auf eine lamellare Ordnung hin.

Phase gefunden werden. Das Röntgenspektrum einer derartigen Schicht ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Röntgenographie wurde wieder mit senkrecht auf die Schicht einfallendem Röntgenstrahl (links oben) und bei streifendem Einfall von etwa 20° (rechts oben) durchgeführt.

Das 2D-Spektrum bei senkrechtem Einfall des Röntgenstrahls zeigt eine in den Raumwinkel gleichmäßige Streuung, was wie bei den vorherigen Untersuchungen auf einen isotropen lateralen Schichtaufbau hindeutet. Die Kreisringreflexe sind schärfer als bei nicht getemperten Schichten und anstelle eines einzigen Peaks der nicht getemperten Schichten sind drei Reflexe im Spektrum zu erkennen.

Im Schaubild der 2θ -Integration des Spektrums bei senkrechtem Einfall (links unten) sind drei Peaks bei 2.73°, 5.39° und 7.98° zu erkennen, deren Intensität sich mit steigendem Winkel verkleinert. Das Winkelverhältnis ist 1 : 2 : 3 bei einer maximalen Abweichung von etwa 2.6%. Es sind keine Anzeichen für schwache Reflexe mit einem Winkelverhältnis von 1 : $\sqrt{3}$ zum innersten Kreisringreflex zu sehen, d.h. keine Anzeichen für eine hexagonale Ordnung der Schicht. Das Winkelverhältnis deutet somit auf eine lamellar geordnete Schicht mit einer Lamellendicke von 3.23 nm hin.

Das 2D-Spektrum bei streifendem Einfall zeigt wiederum Anzeichen für eine z-Anisotropie der Schicht, die aber unterschiedlich zu der der bisher gezeigten Schichten ist. Die Intensitätsverstärkung bzw. -abschwächung der Regionen der Kreisringreflexe ist invertiert, wie im 2D-Spektrum und im Diagramm der azimuthalen Integration des Reflexringes bei $2\theta = 2.73^\circ$ zu sehen. Die Intensitätsverstärkung tritt in Richtung der Oberflächennormalen ($\chi = 90^\circ$ und 270°) und nicht parallel zur Achse der Probenverdrehung auf, während die Ringteile parallel zur Drehachse ($\chi = 0^\circ$ und 180°) eine deutlich kleinere Intensität haben. Eine solche Intensitätsänderung bei streifendem Einfall kann z.B. durch eine lamellare Schicht hervorgerufen werden, deren Lamellenflächen vorzugsweise parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind.

Zusammenfassung

Durch die Temperung konnte die Ordnung von SCMOL, deren Röntgenspektren vor der Temperung keine Reflexe zeigten, vergrößert werden. Tempern länger als 20 h bei 120 °C bzw. Temperaturen über 150 °C führten meist zu Zerstörung der Schichtordnung. Nach der Temperung waren zwei verschiedene Schichttypen zu erkennen: 1.) Eine z-anisotrope, hexagonal geordnete Phase, deren Streuelemente in Form von silberhaltigen Stäben senkrecht auf der Substratoberfläche stehen. Der Gitterparameter der hexagonalen Ordnung stimmt mit der Korrelationslänge der Nahordnung überein. Der Abstand der Streuelemente beträgt etwa 2.7 nm. 2.) Eine z-anisotrope lamellare Phase, deren silberhaltige Lamellenebenen vorzugsweise parallel zur Schichtoberfläche angeordnet sind. Die Lamellendicke beträgt etwa 3.2 nm.

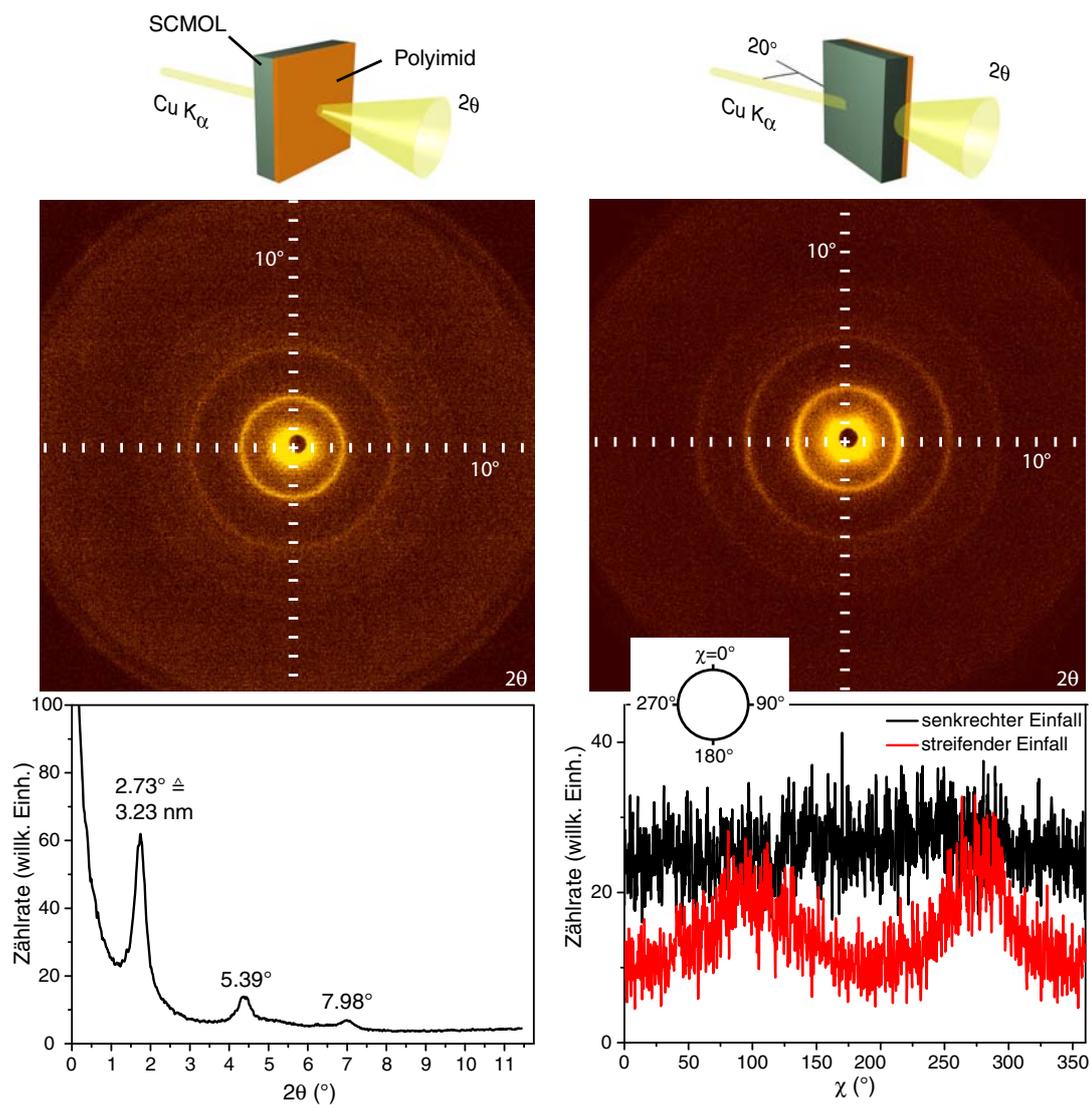
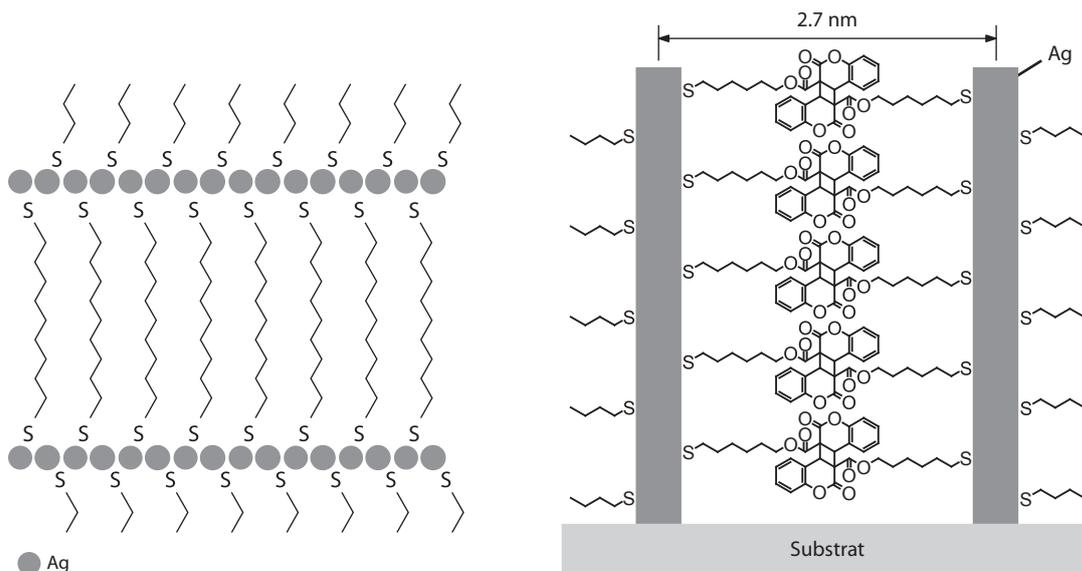


Abbildung 5.15: Röntgenspektrum einer SCMOL nach kurzer Temperaturzeit. Die gleichförmigen Ringe im 2D-Spektrum bei senkrechtem Einfall (oben links) zeigen die homogene laterale Verteilung in der Schicht, während bei streifendem Einfall (rechts oben) die stärkere Intensität bei $\chi = 90^\circ$ und 270° auf die z-Anisotropie der Schicht hindeutet, die unterschiedlich zu den bisher gezeigten Schichten ist. Der Peak bei $2\theta = 2.73^\circ$ entspricht einer Korrelationslänge von 3.23 nm . Das Verhältnis der drei sichtbaren Peaks ist $1 : 2 : 3$, was auf eine lamellare Ordnung der Schicht hindeutet. Die z-Anisotropie und das Winkelverhältnis der drei Reflexe deuten auf eine lamellare Schicht mit vorzugsweise flach auf dem Substrat liegenden Lamellen hin.

5.3 Schichtmodell der SCMOL

Die Ergebnisse der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Analytik der SCMOL bilden die Grundlage für das im folgenden beschriebene Modell:

Das Elementverhältnis von Ag:S von 1 in Verbindung mit der gleichmäßigen Verteilung des



(a) Schematischer Aufbau der aus Lösung ausgefallenen Nonandithiolatkristalle [38].

(b) Modell des SCMOL-Schichtaufbaus auf dem Substrat. Die Orientierung der aromatischen Zentraleinheiten ist willkürlich gewählt.

Abbildung 5.16: Vergleich des schematischen Aufbaus von Alkandithiolaten, die aus Lösungen ausgefällt wurden [38] und den substratgebundenen SCMOL dieser Arbeit. Die organischen Teile der jeweiligen Moleküle halten die silberhaltigen Elemente in einem bestimmten Abstand zueinander, der bei den aus CD-Photodimeren gebildeten SCMOL etwa 2.7 nm beträgt.

Silbers in der SCMOL können durch eine Thiolat-Bindung zwischen dem Schwefel der CD-Moleküle und dem Silber erklärt werden. Thiolat-Bindungen sind energetisch vorteilhaft, was z.B. die Bildung von SAMs ermöglicht. Das photodimerisierte CD, das eine Dithiolverbindung darstellt, kann an beiden Enden eine Thiolat-Bindung eingehen, womit zu jedem Schwefel des Photodimers ein Silberatom koordiniert ist und ein Ag:S-Verhältnis von 1 besteht.

Die Kristallbildung von Thiolatverbindungen der Form AgSR , wobei R eine Alkankette verschiedener Länge sein kann, wurde von Dance et al. bestätigt und durch Röntgenographie ausgiebig untersucht [26], daß dies bei Dithiolaten der Form AgSRSAg ebenso der Fall ist, wird z.B. von Choi et al. [38] mit FT-IR-Spektroskopie bestätigt. Das Lagensystem ihres Modells ist in Abbildung 5.16(a) dargestellt. Allerdings entstehen die Kristalle als Ausfällungen bei Vermengung von Silbernitrat und Alkanthiolen bzw. -dithiolen aus einer Lösung. Die Bildung der (Di-)Thiolatverbindung ist aufgrund der freien Beweglichkeit der Reaktionspartner ab einer hinreichend hohen Konzentration derselben in Lösungsmittel nicht weiter verwunderlich. Ausführliche Recherchen ergaben keine Hinweise darauf, daß die Bildung von Thiolat- oder Dithiolatschichten ausgehend von Metallsubstraten in der Literatur beschrieben wurde.

Die Röntgenographie der SCMOL lassen einen den Dithiolaten ähnlichen Schichtaufbau vermuten, wie er in Abbildung 5.16(b) dargestellt ist. Der photodimerisierte organische Zentralteil des CD hält silberhaltige Elemente in einem festen Abstand zueinander. Die durch Röntgenographie ermittelte Korrelationslänge von etwa 2.7 nm paßt gut zu der um zwei Ag-Atome erweiterten CD-Photodimerlänge. Da die Silberatome wegen ihrer höheren Elektronendichte einen sehr viel größeren Streuwirkungsquerschnitt als der sie verbindende Organikteil haben, bestimmt ihr Abstand die meßbaren Korrelationslängen im Röntgenexperiment. Die z-Anisotropie im Röntgenspektrum der nicht getemperten Schichten zeigt, daß die silberhaltigen Elemente der SCMOL

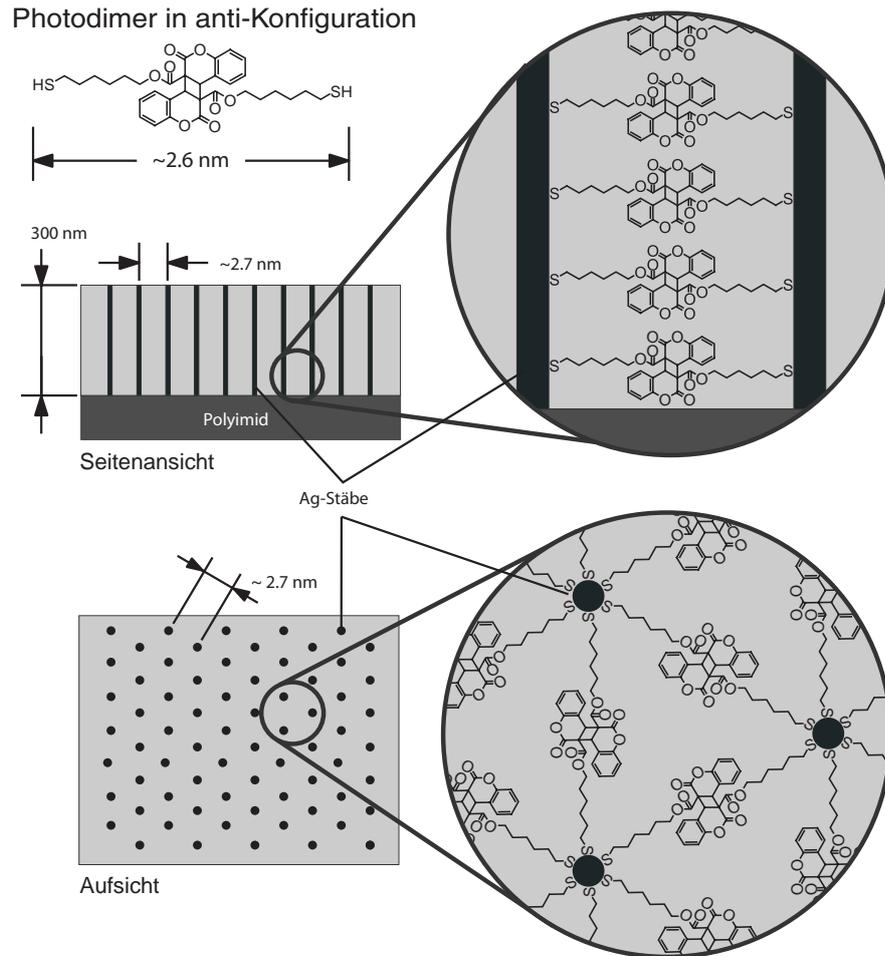


Abbildung 5.17: Schema des hexagonal geordneten Schichtmodells. Die Coumarinderivat-Schicht besteht aus senkrecht auf der Oberfläche stehenden Ag-haltigen Stäben oder Zylindern, die durch Photodimere in anti-Konfiguration »aufgespannt« werden. Der Abstand der Stäbe ist etwa so groß wie die Länge des Photodimers.

senkrecht auf der Substratebene stehen und die sie verbindenden Photodimere flach auf dem Substrat liegen bzw. parallel zur Substratebene ausgerichtet sind.

Die Röntgendaten der getemperten SCMOL lassen eine Erweiterung dieses Modells zu und deuten auf die Ausformung zweier Schichttypen hin:

Das Modell des ersten Schichttyps ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Der Gitterparameter dieses Schichttyps ist ungefähr gleich der amorphen Korrelationslänge der nicht getemperten Schichten. Diese Länge entspricht etwa der Länge der Photodimere in anti-Anordnung³, deren Schema in Abbildung 5.17 oben links dargestellt ist. Durch das Tempern hat sich die Ordnung der Schicht verbessert; anstelle von reiner Nahordnung tritt nun eine hexagonale »Fernordnung« über einige Gitterkonstanten auf, was durch die Peakfolge im Verhältnis $1 : \sqrt{3} : 2$ angezeigt wird. Der Abstand der hexagonal geordneten Elemente ist nahezu gleich der Korrelationslänge der amorphen, nur nahgeordneten Schicht, d.h. der Photodimerlänge. Die Schicht besteht also aus silberhaltigen senkrecht auf der Schicht stehenden Stäben oder Zylindern, die hexagonal geordnet durch Photodimere miteinander verbunden sind. Hexagonal geordnete mesogene Phasen

³Die verschiedenen Dimerisierungsmöglichkeiten sind in Abschnitt 2.4 erläutert.

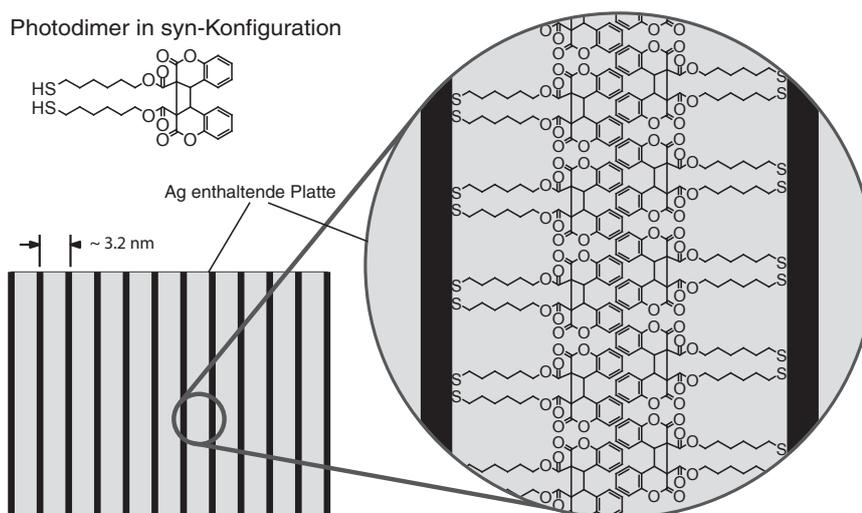


Abbildung 5.18: Schema des lamellaren Schichttyps. Die festgestellte Korrelationslänge paßt gut zu über van der Waals-Wechselwirkungen verbundene Photodimere mit syn-Struktur. Die Orientierung der aromatischen Zentraleinheit ist wie in Abb. 5.16 und Abb. 5.17 willkürlich gewählt.

bei Ag- und Cu-Thiolaten werden auch von Espinet et al. und Baena et al. beschrieben [29, 31]. Bei ihnen bilden die kovalent gebundenen Ag-S einen kolumnaren Ring. Die Alkanketten legen sich um diesen Ring und formen Mizellen, deren Außenseiten über vdW-Wechselwirkungen zusammenhängen. Im Unterschied hierzu, sind die in dieser Arbeit beobachteten hexagonal geordneten Elemente im Modell nicht über vdW-Kräfte, sondern kovalent gebunden. Außerdem sind sie von einem Substrat ausgehend gewachsen und bezüglich dessen Ebene anisotrop aufgebaut.

Der zweite Schichttypus besteht aus einer lamellar geordneten Schicht, deren schematischer Aufbau in Abbildung 5.18 dargestellt ist. Lamellare Ordnung wird vielfach bei Thiolaten der Form Me-S-R [26–28, 34, 36] und ebenso bei Dithiolaten Me-S-R-S-Me [37, 38] gefunden. Bei diesen, aus Fällungsreaktionen gewonnenen, schichtförmig aufgebauten Kristallen ordnen sich die Ag- und S-Moleküle in etwa 1 Å dicken Platten, sogenannten »slabs«, an [26, 30]. In diesen Platten sind die Ag- und S-Atome der Organikmoleküle angeordnet, wobei Ag und S nicht koplanar sind. Die Alkanketten stehen rechtwinklig auf diesen Platten in beiden Richtungen. Im Falle der Thiolate sind je zwei schwefelabgewandte Endgruppen einander zugewandt und greifen etwas ineinander.

Die Röntgenresultate des zweiten Schichttyps (siehe Abb. 5.15) lassen einen ähnlichen Aufbau vermuten. Eine lamellare Struktur mit einer Lamellendicke, die größer als die Photodimerlänge in anti-Konfiguration ist, legen eine Struktur nahe, in der die Photodimere nicht in anti-Konfiguration ausgestreckt zwischen den Ag-S-Platten koordiniert sind, sondern je zwei in syn-Konfiguration dimerisierte Coumarinderivate über vdW-Wechselwirkung ihre Coumarinenden aneinander gebunden haben. Der Abstand dieser Konfiguration ist dann etwas größer als die Photodimerlänge (siehe Abb. 5.18). Li et al. [49] haben Monolayer aus photodimerisierten Coumarinderivaten in syn-Konfiguration untersucht und gezeigt, daß sich Monolagen auf Silberoberflächen in dieser Konfiguration bilden können.

5.3.1 Theoretisches Modell der Ag-S-Koordination

Mit den bisher dargestellten experimentellen Ergebnissen konnte nur ein Modell der Photodimeranordnung zwischen »silberhaltigen« Elementen dargestellt werden. Außer der durch EDX und RBS gewonnenen Erkenntnis, daß für jedes Schwefelatom ein Silberatom in diesen Elementen vorhanden sein muß, konnte keine weitere Aussage über den Aufbau dieser Elemente gemacht werden.

Für die lamellare Struktur ist eine Konfiguration, wie sie Dance et al. [26] für Alkanthiolate vorgeschlagen haben, sehr wahrscheinlich, aber wie, beim hexagonal geordneten Schichttyp, in z-Richtung ausgedehnte, Silber und Schwefel enthaltende Stäbe mit einem Durchmesser von wenigen Ångström aussehen könnten, war zunächst nicht klar.

Durch theoretische Berechnungen von Wolfgang Wenzel⁴ mittels Dichtefunktionaltheorie⁵, ausgehend von einem Ag:S-Verhältnis von eins und dem aus experimentellen Daten abgeleiteten hexagonal geordneten Schichtmodell, konnte ein erweitertes Modell der SCMOL erstellt werden, in der die silberhaltigen Elemente in Form von zu Röhren aufgerollten Ag-S-Ebenen berücksichtigt sind, die im folgenden wegen ihres Aufbaus als Ag-S-Stäbe oder kurz als Stäbe bezeichnet werden.

Der Aufbau der hexagonal geordneten Stäbe nach dieser Berechnung ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Berechnung erfolgte nur für die Ag- und S-Anordnungen in einem der dargestellten Stäbe, die Verbindungen durch die Photodimere mußte vernachlässigt werden, weswegen die in der Abbildung mit R bezeichneten Alkankettenverbindungspunkte der Photodimere zum Schwefel als Wasserstoffatome angenähert wurden. Einflüsse auf die Stabkonfiguration durch von den Photodimeren ausgeübten Kräfte werden deswegen in der Berechnung vernachlässigt. Die Motivation dieser Berechnungen war, zu erkennen, ob eine solche Anordnung überhaupt stabil gebildet werden kann.

Die hexagonal geordneten Ag-S-Stäbe, die die Photodimerenden verbinden, haben in diesem Modell den im folgenden beschriebenen Aufbau: Schwefel und Silber sind über eine μ^3 -Verbrückung koordiniert, woraus sich das Ag:S-Verhältnis von eins ergibt. In der Seitenansicht ist die Höhe der Elementarzelle (EZ) des Stabes von 7.38 Å eingezeichnet. Die EZ umfaßt je sechs Silber- und Schwefelatome. Jede Elementspezies belegt zwei verschiedene Ebenen in der EZ, wobei immer drei Atome einer Elementspezies in einer Ebene in Form eines gleichseitigen Dreiecks angeordnet sind. Die Seitenlängen der Ag-Dreiecke beträgt etwa 3 Å, die der Schwefeldreiecke etwa 3.8 Å. Unter jedem Ag-Dreieck befindet sich ein um 60° um den Dreiecksschwerpunkt gedrehtes Schwefeldreieck in etwa 1.4 Å Abstand. Jede dieser Ag-S-Dreieckskombination ist zur nächstfolgenden um einen Winkel von 60° um den Dreiecksschwerpunkt gedreht. Von den zwei Ag-S-Ebenen jeder EZ des Stabs gehen somit sechs Photodimere aus und verbinden die nächstliegenden Stäbe in hexagonaler Anordnung wie links oben in der Abbildung 5.19 dargestellt. Der Abstand der Ag-S-Ebenen beträgt etwa 3.7 Å.

5.3.2 Röntgenuntersuchungen der Ag-S-Stäbe

Um die Existenz dieser theoretisch beschriebenen Ag-S-Stäbe experimentell nachzuweisen, wurden Pulverdiffraktometrie-messungen hexagonal geordneter Proben bei streifendem Einfall durchgeführt. Vorausschickend ist zu bemerken, daß diese Spektren zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nicht reproduziert waren und daher lediglich als Hinweise für die Morphologie betrachtet werden können. In Abbildung 5.20 sind einige Spektren derselben Probe, anhand derer Spektren die z-Anisotropie bei Korrelationslängen von 2.7 nm diskutiert wurde, dargestellt. Der Einfallswinkel des Röntgenstrahls war kleiner 10°. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen Drehungen der Probe.

⁴Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe

⁵Dichtefunktional BP86, Berechnung mit Turbomole E, Visualisierung mit Molden

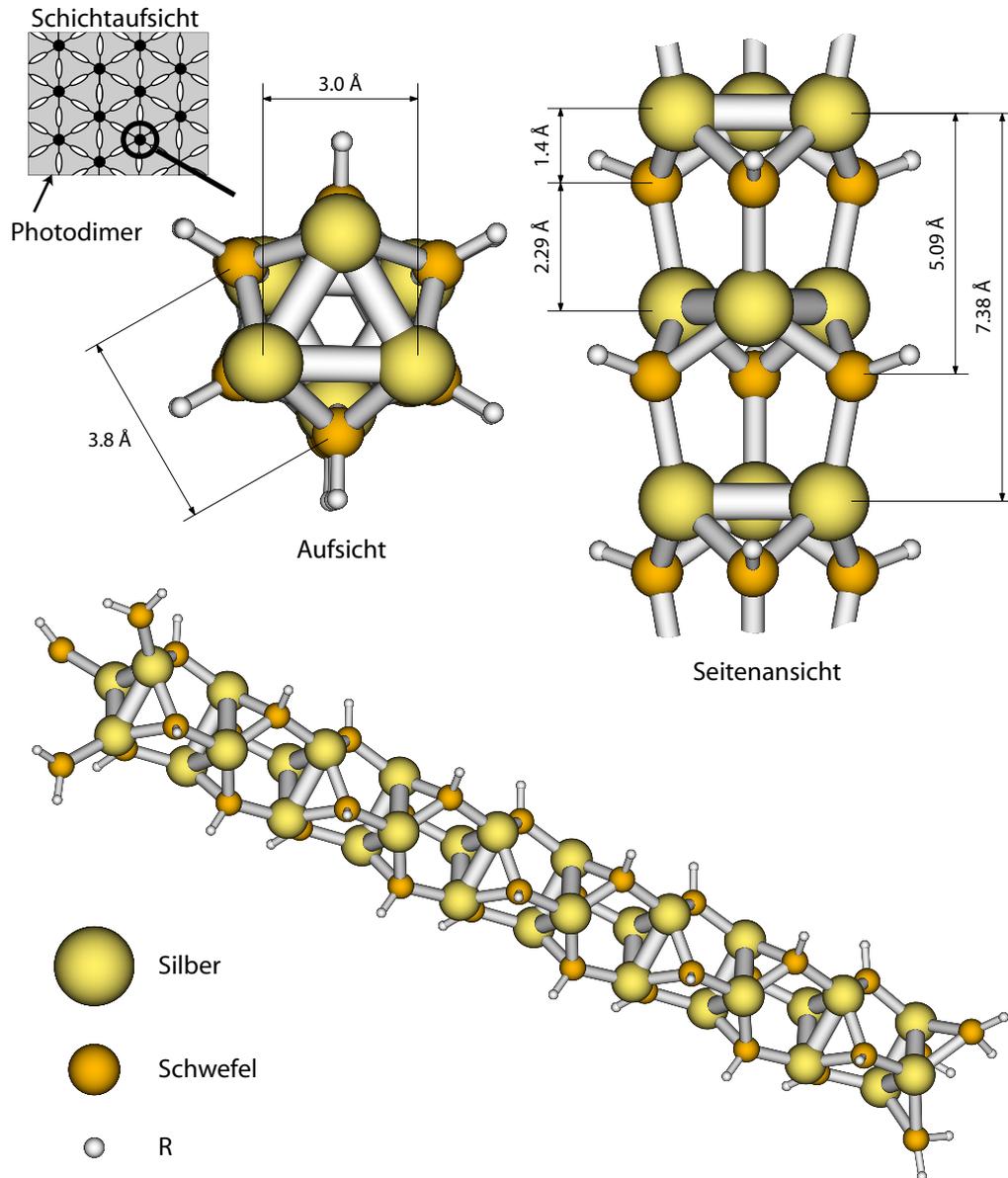


Abbildung 5.19: Theoretisches Modell des Aufbaus der hexagonal angeordneten Ag-S-Stäbe, die durch die Photodimere verbunden sind. Die Elemente in einer EZ sind in vier Ebenen angeordnet, wobei je zwei nur mit S oder Ag besetzt sind. Die Atomanordnung in jeder Ebene entspricht einem gleichseitigen Dreieck, die Ebenenfolge wechselt immer zwischen Ag und S, wobei jede Ag-S-Ebenenkombination zur nächsten um 60° um den Dreiecksschwerpunkt gedreht ist. Auf diese Weise können von jeder EZ des Stabes 6 Photodimere die Verbindung zu den nebenliegenden hexagonal geordneten Stäben herstellen.

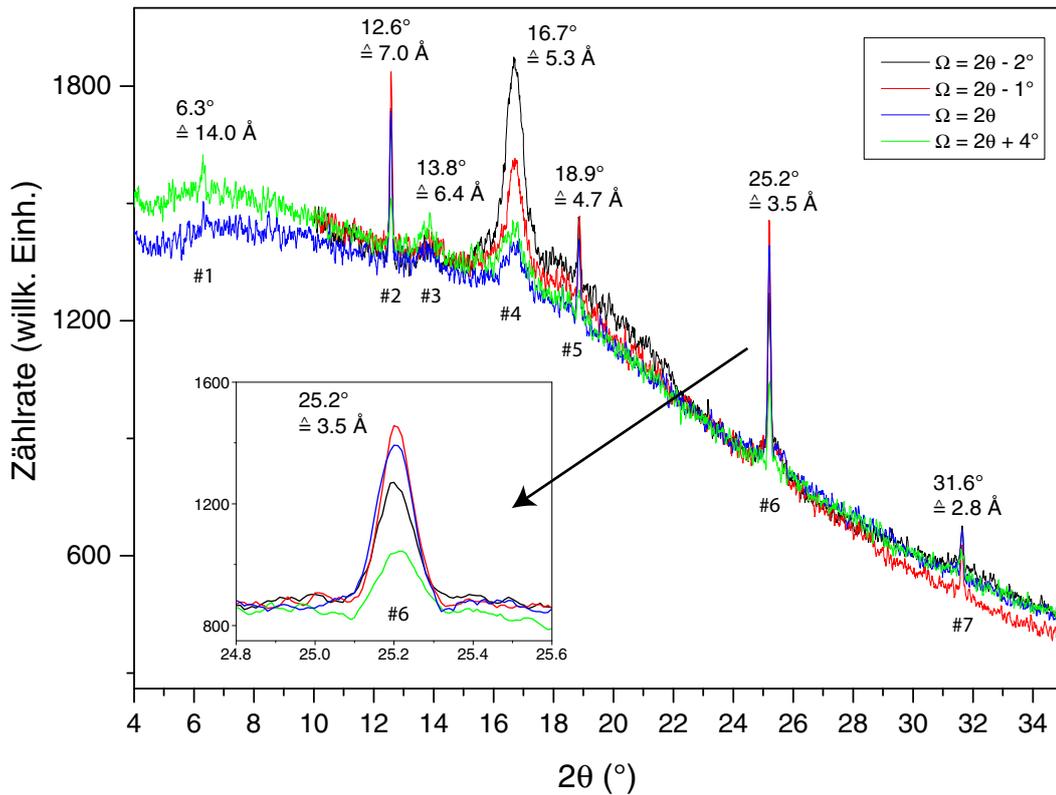


Abbildung 5.20: Röntgenographische Untersuchung der SCMOL-Schicht bei streifendem Einfall des Röntgenstrahls zur Untersuchung der Morphologie der die Photodimere hexagonal »aufspannenden« Ag-S-Stäbe. Die einzelnen Kurven wurden bei verschiedenen Drehungen der Probe relativ zum einfallenden Röntgenstrahl aufgenommen, um durch Anisotropien verursachte Intensitätsänderungen zu entdecken. Es lassen sich bezüglich der Anisotropie unterschiedliche Peaktypen feststellen. Nur die Peaks #2 und #5 bis #7 haben ihr Intensitätsmaximum bei einem Drehwinkel von -1° . Im Stabmodell finden sich Abstände, die gut zu den Korrelationslängen dieser Peaks passen.

In den Spektren fallen die in Tabelle 5.3 zusammengefaßten prominenten Peaks auf, die in verschiedene Gruppen, nach vorhandener und nicht vorhandener Anisotropie eingeteilt werden können. Reflexe, die keine Anisotropie zeigen, werden vermutlich nicht durch die anisotropen Ag-S-Stäbe erzeugt, weswegen im folgenden die Peaks #1 und #3 nicht weiter diskutiert werden. Peak #4 zeigt zwar eine ausgeprägte Anisotropie, besitzt allerdings eine wesentlich größere Halbwertsbreite und seine Intensität kulminiert bei einem Drehwinkel kleiner -2° , während die Intensität der Peaks #2 und #5 bis #7 ihr Maximum bei einem Drehwinkel von etwa -1° erreichen.

Die Korrelationslänge von #2 und #6 mit 7 \AA und 3.5 \AA passen recht gut zu der theoretisch berechneten Höhe der EZ von 7.38 \AA als Reflexe erster und zweiter Ordnung. Die Zuordnung der restlichen Korrelationslängen zu den Abständen des Stabmodells ist schwierig, da die weiteren Abstände im Stabmodell nicht periodisch wiederholt, sondern durch andere Abstände unterbrochen sind. Bei einer Schichtdicke von z.B. 300 nm würden sich aber pro Stab schon über 400 beugende Paare für die folgenden Abstände finden. Der Abstand von 2.8 \AA , der durch Peak #7 angezeigt wird, könnte, wenn auch um etwa 22% zu groß, dem größeren der Ag-S-Ebenenabstände entsprechen. Bei dieser Ag-S-Ebenenfolge sind die Ebenen nicht zueinander

Tabelle 5.3: Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Ag-S-Stäbe (siehe Abb. 5.20). Die Spektroskopie wurde im Pulverdiffraktometer bei streifendem Einfall des Röntgenstrahls auf die SCMOL-Schicht durchgeführt, der Einfallswinkel des Röntgenstrahls war kleiner 10° . Die Korrelationslängen der Peaks #2 und #5 bis #7 entsprechen näherungsweise den Abständen des theoretischen Stabmodells, sind also die z-Korrelationen der auf der Substratoberfläche senkrecht stehenden Stäbe. Die restlichen Peaks werden im Text diskutiert.

Peak #	1	2	3	4	5	6	7
2θ ($^\circ$)	6.3	12.6	13.8	16.7	18.9	25.2	31.6
d (\AA)	14.0	7.0	6.4	5.3	4.7	3.5	2.8
ähnlicher Abstand im theor. Modell (\AA)	—	7.38	—	—	5.09	3.69	2.29
Abweichung Spektrum zu Modell (%)	—	5.1	—	—	7.7	5.1	22.3
anisotrop	?	ja	nein	ja	ja	ja	ja
Drehwinkel max. Intensität ($^\circ$)	—	-1	—	-2	-1	-1	-1

gedreht, sondern die Ag-S-Atome liegen in einer linearen Kette übereinander. Die durch Peak #5 angezeigte Korrelationslänge von 4.7 \AA weicht nur um etwa 7.7% von dem Abstand der berechneten Ag-Ebene zur übernächsten S-Ebene ab. Auch hier ist das Ebenenpaar nicht zueinander verdreht. Der kleinere Ag-S-Ebenenabstand, der im Modell 1.4 \AA beträgt, läge bei einem Winkel $2\theta = 66.76^\circ$, der in der Messung nicht mehr erfaßt wurde.

Durch die röntgenographische Untersuchung kann das theoretische Stabmodell nicht vollständig bestätigt werden, es finden sich aber Hinweise für einen dem Modell ähnlichen Aufbau. Die Abweichungen zwischen theoretischem Modell und den aus der Messung erhaltenen Daten können maßgeblich durch den Einfluß der die Ag-S-Stäbe verbindenden Photodimere herrühren, da diese in der Berechnung nicht berücksichtigt wurden. Durch Beugung an den Photodimeren könnten weiterhin die mit dem Stabmodell nicht erklärbaren zusätzlichen, z.T. nicht anisotropen Reflexe im Spektrum erklärt werden.

5.3.3 Wachstumsmechanismus der Schicht

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell des Wachstumsmechanismus, das in diesem Abschnitt erläutert werden soll, wird durch die folgenden bereits vorgestellten Ergebnisse motiviert: Die Schichtdicke entwickelt sich in Abhängigkeit der Metallunterlage, die während des Schichtwachstums vollständig in die Schicht eingebaut wird. Proben, deren Schichtwachstum nicht beendet war, zeigten in der Elementanalyse einen deutlich höheren Silber- als Schwefelanteil. Die Schichtbildung wird durch die Thiolatverbindung der Thiole der Photodimere und der Silberatome des Substrats zusammen mit der μ^3 -Verbrückung von Silber und Schwefel ermöglicht.

Hierzu müssen beim Schichtwachstum Silberatome und die Schwefelenden der Photodimere in unmittelbaren Kontakt gelangen. Bereits mit der ersten Schichtlage trennt dieselbe die Photodimere in der Lösung von der unter der Schicht befindlichen Metallsubstratoberfläche. Ein Schichtwachstum kann also nur eintreten, wenn sich entweder Metallatome vom Metallsubstrat lösen und an die Schichtoberfläche gelangen, um sich dort mit den Photodimeren der Lösung zu einer weiteren Schichtlage mit der schon gebildeten Schicht zu verbinden, oder wenn Photodimere durch die ausgebildete Schicht diffundieren und an der Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und Unterseite der Schicht das Wachstum fortführen.

Messungen, die das Modell des Schichtwachstums durch diffundierende Photodimere belegen, finden sich in Abschnitt 6.2.2, in dem die FIB-Untersuchungen von SCMOL, die mit Lithographie strukturiert wurden, beschrieben wird, weswegen im folgenden von einem Schichtwachstum von »unten«, d.h. an der Grenzfläche von Metallsubstrat und Schicht ausgegangen wird. Ein Schema des Wachstumsmechanismus ist in Abbildung 5.21 dargestellt: a) Photodimere aus

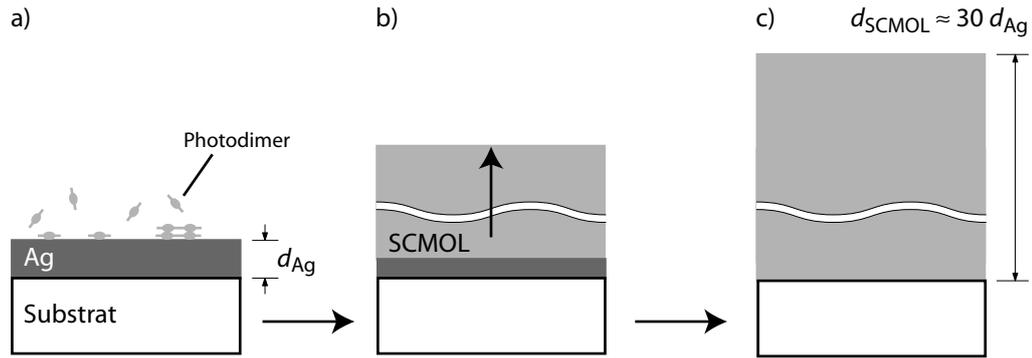


Abbildung 5.21: Schema des Wachstumsmechanismus der SCMOL-Entstehung. a) Photodimere aus der Lösung gehen mit dem Silber der Oberfläche Thiolatverbindungen ein und bilden eine erste SCMOL-Schicht. b) Photodimere, die durch diese Schicht z.B. durch Diffusion an die Grenzfläche von Silber und SCMOL gelangen und dort eine Thiolatbindung eingehen, koordinieren sich über ein μ^3 -Verbrückung mit den bereits gebildeten Thiolat-Photodimeren und schieben diese nach oben. c) Sind alle Atome der Oberflächenbelegung in die SCMOL-Schicht eingebaut, bricht das Wachstum ab. Die Schichthöhe des gebildeten SCMOL ist etwa 30mal größer als die der ursprünglichen Metallbelegung. Das Dickenverhältnis der SCMOL zur Metallschicht ist nicht maßstäblich dargestellt.

der Lösung bilden mit ihren Thiolgruppen zwei Thiolatverbindungen mit zwei Ag-Oberflächenatomen des Substrats und bilden eine erste SCMOL-Schicht. b) Photodimere, die durch diese erste SCMOL diffundieren und die Grenzfläche von SCMOL und Silber erreichen, gehen wiederum Thiolatverbindungen mit dem Silber ein und koordinieren sich über μ^3 -Verbrückungen mit den bereits gebildeten Thiolatverbindungen der SCMOL. Dabei wird die schon bestehende Schicht nach oben geschoben. c) Nachdem alle Silberatome in die SCMOL-Schicht eingebaut sind, finden die an die Substrat-SCMOL-Grenzfläche gelangenden Photodimere keinen Reaktionspartner mehr und das Schichtwachstum bricht ab. Das Dickenverhältnis der SCMOL-Schicht zur ursprünglichen Silberdicke auf dem Substrat ist etwa 30.

5.4 Relevante Parameter für die Schichtbildung

Im vorhergehenden Teil dieses Kapitels wurde die Herstellung und Strukturuntersuchungen einer SCMOL, die aus einem Ag-Si-Substratsystem gewachsen wurde, erläutert. Um die Darstellung stringent zu halten, wurde auf die Erläuterung weiterer für die Schichtbildung relevanter Parameter verzichtet. Dies soll im folgenden Abschnitt geschehen.

5.4.1 Schichtbildung auf verschiedenen Metallsubstraten

Neben dem beschriebenen Ag-Si-Substratsystem wurden auch Versuche mit Substratsystemen mit anderen Münzmetallbelegungen durchgeführt, da diese Gruppe von Metallen⁶ ganz allgemein in der Lage ist Thiolatverbindungen einzugehen. In der Literatur wird besonders häufig die SAM-Bildung von Alkanthiolen auf Au, Ag und Cu beschrieben [2].

Durch Magnetron-Sputtern wurde deshalb neben dem beschriebenen Ag-Ti-Si-Substratsystem auch Au-Ti, Cu-Ti, Cu und Ti jeweils auf Si-Substrat aufgebracht und hinsichtlich der SCMOL-Schichtbildung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Nur auf Silber und Kupfer konnten sich SCMOL-Schichten entwickeln, während bei Gold und Titan

⁶Zu den Münzmetallen zählen z.B. Au, Ag, Cu, Ni und Zn

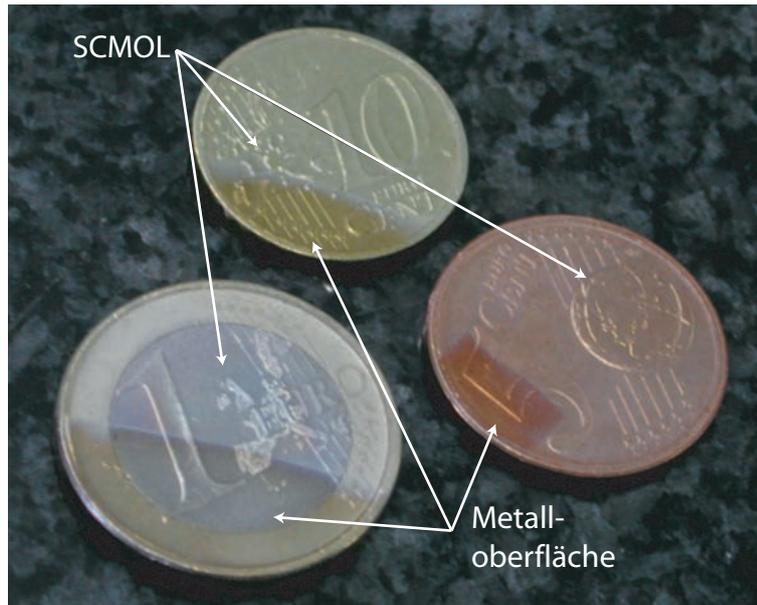


Abbildung 5.22: Bildung von SCMOL auf Münzen. Die Schichten wachsen auf Euromünzen. Die stärker reflektierenden Oberflächenteile der Münzen waren abgedeckt, weswegen hier kein Schichtwachstum erfolgen konnte. Der Hauptbestandteil der jeweiligen Oberflächenlegierung ist Kupfer. Eine besondere Vorbereitung der Münzen war nicht notwendig.

keine Bildung von SCMOL festzustellen war. Auf Gold bildete sich lediglich ein SAM des CD, was sich durch die Erhöhung des Wasserkontaktwinkels von dem für frisches Gold typischen Wert von 60° auf etwa 70° ablesen ließ. Ob bei Titan ebenfalls ein SAM entstand, konnte nicht geklärt werden.

Die zur Bildung von SCMOL-Schichten verwendeten Metallsubstrate müssen nicht in besonderer Weise präpariert oder besonders rein oder oxidfrei sein. In Abbildung 5.22 ist das Ergebnis eines Aufwuchsversuches von SCMOL auf Euromünzen als Substrat dargestellt. Die Münzen wurden außer einem kurzen Abspülen mit 2-Propanol und Trocknen nicht weiter präpariert. Teile der Münzoberfläche waren beim Aufwachsen des SCMOL abgedeckt. Auf den nicht abgedeckten Teilen haben sich SCMOL gebildet, was durch den Kontrast zu den noch metallisch reflektierenden, bei der Schichtbildung abgedeckten Bereichen erkennbar ist. Die jeweiligen Oberflächenlegierungen der Münzen bestehen im wesentlichen aus Kupfer⁷, wodurch sich die Bildung der SCMOL erklärt.

Da die für die Bildung der SCMOL geeigneten Metalle, Silber und Kupfer, im Gegensatz zu Gold, auf dessen Oberfläche kein Wachstum beobachtet wurde, schnell an Luft oxidieren, lag die Vermutung nahe, daß der Oxidationsgrad des Substratmetalls einen Einfluß auf das Schichtwachstum hat. Neben den an Luft präparierten Proben wurden Untersuchungen an Pro-

⁷Oberflächenmaterialien von 1 Euro: äußerer Ring: Cu75Ni25, innerer Ring: Cu75Zn20Ni5; 10 Cent: Cu89Al5Zn5Sn1; 5 Cent: Kupfer

Tabelle 5.5: Schichtbildung auf verschiedenen Metallsubstraten

Metalle auf Si-Substrat	Ag-Ti	Cu-Ti	Cu	Au-Ti	Ti
SCMOL-Bildung	ja	ja	ja	nein	nein

bengruppen nach zwei weiteren Arten der Substrat- und Schichtpräparationen durchgeführt: Die zweite Probengruppe wurde nach der Metallbelegung in einer Stickstoffatmosphäre in die photoaktivierte CD-Lösung verbracht. Die CD-Lösung wurde, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, möglichst unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser hergestellt, um eine Oxidation der Metallschicht in der Lösung zu verhindern. Eine Überprüfung des Oxidationsgrades des Metalles konnte nicht durchgeführt werden.

Bei der dritten Probengruppe wurde durch RIE-Behandlung, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, die Oxidation der Substratmetalle forciert. Die künstlich oxidierten Proben zeigten in der Elementanalyse durch EDX einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt an der Probenoberfläche. Allerdings wurde durch die RIE-Oxidation auch die Rauigkeit der Metalloberfläche geändert.

Zwischen den drei Probengruppen konnten keine systematischen Unterschiede bezüglich der SCMOL-Bildung festgestellt werden. Nativ oxidierte und möglichst oxidfrei gehaltene Proben zeigten keinerlei Unterschiede im Schichtwachstum. Künstlich mit RIE oxidierte Proben zeigten sporadisch eine schnellere Schichtausbildung, was aber nicht zu systematisieren war. Es konnte nicht geklärt werden, ob der Grund der schnelleren Schichtbildung in der Oxidation des Metalls oder in der Veränderung der Topographie durch die Sputterwirkung bei RIE lag. Festzuhalten ist jedoch, daß die Oxidation einem Schichtwachstum nicht abträglich war und daß gerade Gold, das keine Oxidschicht ausbildet, sich nicht zur Bildung einer SCMOL-Schicht eignet. Die Vermutung liegt also nahe, daß zumindest eine dünne, bei Cu und Ag kaum zu vermeidende Oxidschicht eine notwendige Voraussetzung für das Schichtwachstum darstellen könnte.

5.4.2 Änderungen des Schichtwachstums bei verschiedener Photodimerisation (»Aktivierung«) von Lösungen

Da nur mit photodimerisierten CD eine SCMOL-Bildung erfolgte, war zu klären, ob z.B. die Konzentration oder der Ort an dem die Photodimerisation stattfindet für den Schichtaufbau relevant waren.

Um zu prüfen, ob die Photodimerisation unmittelbar an der Metalloberfläche erfolgen muß, da z.B. möglicherweise nur die kleineren Monomere zu der Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und bereits gebildeter SCMOL gelangen können, um dort die Schichtbildung fortzusetzen, wurden der Ort der Photoaktivierung und der des Schichtwachstums räumlich getrennt. Hierzu wurde die Probe in einem abgedunkelten Teil des Lösungsmittelgefäßes plaziert und Lösung, die in einem anderen bestrahlten Teil des Gefäßes photodimerisiert wurde, zur Probe gepumpt. Da die Schichtbildung der abgedunkelten Probe keine Veränderung zeigte, kann ausgeschlossen werden, daß die Photodimerisation in der Nähe der Metallschicht erfolgen muß. Dies wurde durch das ebenso auftretende Schichtwachstum auf Proben, die in photoaktivierte CD-Lösungen eingebracht und danach abgedunkelt wurden, bestätigt, wobei sich allerdings die Geschwindigkeit der Schichtbildung etwas verlangsamte. Weiterhin endete die Schichtbildung oft bevor das gesamte Metallsubstrat eingebaut war, was darauf hindeutet, daß nicht genügend Photodimere in der Lösung vorhanden waren, um die Schichtbildung zu vollenden oder die Photodimere sich ohne ständige Nachbelichtung wieder in Monomere zerfallen. Letzteres wird durch die Beobachtung bestärkt, daß nach Einbringen von Proben in Lösungen, die nach Photoaktivierung für mehr als zwei Stunden abgedunkelt waren, ein Schichtwachstum nur sehr eingeschränkt oder überhaupt nicht einsetzte.

5.4.3 Einfluß des Sauerstoffgehalts der Lösung auf das Schichtwachstum

Bei Anwesenheit von Wasser oder Sauerstoff im Lösungsmittel neigen Thiole dazu, zu oxidieren und Disulfid zu bilden [99, 100], was durch Anwesenheit eines Münzmetalls sogar noch begünstigt wird [101, 102]. Um etwaige Änderungen beim Schichtaufbau durch Oxidation nachzuweisen, wurden, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, SCMOL in möglichst sauerstoff- und wasserfreien CD-Lösungen gewachsen und die entstandenen Schichten und die Schichtbildung mit

SCMOL verglichen, bei denen der Wasser- und Sauerstoffgehalt nicht minimiert wurde. Da keine Unterschiede in der Schichtbildung und den SCMOL festgestellt werden konnte, scheint eine möglicherweise erfolgte Oxidation der Monomere bzw. Photodimere keinen Einfluß auf die Bildung der SCMOL zu haben.

5.5 Stabilität und Schichtabbau

5.5.1 Chemische Stabilität der Schichten

Die Beständigkeit gegenüber dem Einfluß von Lösungsmitteln auf SCMOL mit Cu- und Ag-Thiolatverbindungen wurde durch Eintauchen und Lagerung über mehrere Stunden bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Nach Entnahme aus dem Lösungsmittel wurden die Proben mit Stickstoff trockengeblasen und ihre Interferenzfarbe mit der von Referenzschichten, das waren Teile der Proben, die vor der Lösungsmittelbehandlung abgetrennt wurden, verglichen. Als Lösungsmittel wurden Aceton, Methanol, 2-Propanol, Ethanol, Tetrahydrofuran (THF), Toluol und Mischungen davon gewählt.

In Abbildung 5.23 sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer Referenzprobe (links) und einer 24 Stunden in einem Lösungsmittelgemisch⁸ von Ethanol und THF gelagerten Probe (rechts) abgebildet. Die Interferenzfarbe der beiden Proben ist nahezu gleich, die Aufhellung der im Lösungsmittel gelagerten Probe kann z.B. durch Eindiffundieren von Lösungsmittel in die Schicht und einer dadurch bewirkten Brechzahländerung erklärt werden.

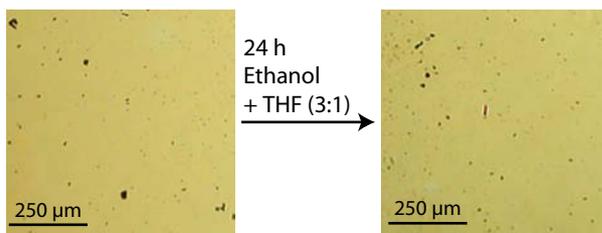


Abbildung 5.23: Stabilität der SCMOL gegenüber einem Gemisch von Ethanol und THF nach einer 24stündigen Lagerung im Lösungsmittelbad. Die Interferenzfarbe der Schicht hat sich nicht geändert, d.h. die Schicht wurde vom Lösungsmittel nicht abgebaut.

Bei keinem der getesteten Lösungsmittel war eine signifikante Änderung der Interferenzfarbe zu erkennen, woraus geschlossen werden kann, daß die Schichten durch den Lösungsmiteleinfluß nicht abgebaut wurden. Die Ränder der Schichten blieben scharf und es war keine Ablösung von Schichtteilen von der Probenoberfläche zu erkennen.

Die chemische Beständigkeit gegenüber Säuren wurde beispielhaft durch Eintauchen von SCMOL-Schichten in 30% Salzsäure und in das Zyanid-Ätzbild für Gold und Silber, das für die in Abschnitt 6.2 beschriebene Negativ-Lithographie verwendet wurde, geprüft. Ebenso wie bei den Lösungsmittelexperimenten konnte keine Schichtbeeinflussung festgestellt werden, wobei allerdings die Proben der Säure nicht für mehrere Stunden, sondern nur für einige Minuten ausgesetzt wurden. Die chemische Beständigkeit der SCMOL gegenüber Säuren kann dazu genutzt werden, sie bereits als Monolage als Resist gegenüber Ätzprozessen von Gold, Silber und Kupfer einzusetzen, wie in Kapitel 6 ausführlich dargestellt.

5.5.2 Kontrollierter photoaktivierter Schichtabbau

Die Photodimerisation läßt sich durch Bestrahlung mit Lichtwellenlängen kleiner 300 nm wieder aufbrechen [49]. Da nach dem vorgestellten Modell die SCMOL aus dem CD-Monomer erst durch die Photodimerbindung entstehen können, sollte ein Aufbrechen der Photodimerisation einen Einfluß auf die Schicht haben. Um dies zu überprüfen, wurde eine in THF befindliche

⁸Ethanol:THF \approx 3:1

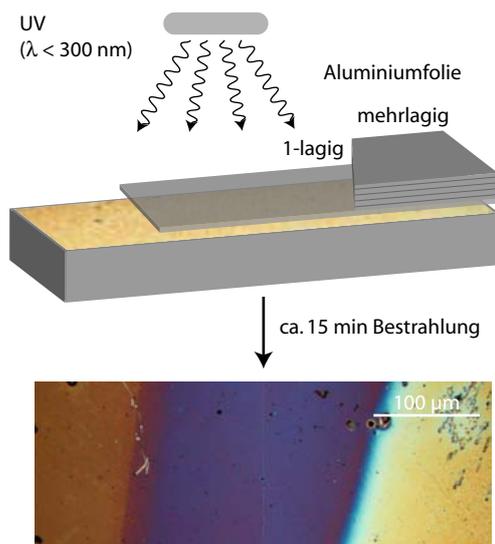


Abbildung 5.24: SCMOL-Abbau durch UV-Bestrahlung mit Wellenlängen $\lambda < 300 \text{ nm}$ für etwa 15 min. Ein Teil der Probe war einlagig, ein anderer mehrlagig mit $12 \mu\text{m}$ dicker Aluminiumfolie abgedeckt. Die Dicke der freien und einlagig abgedeckten Schichtteile wurde durch die UV-Bestrahlung verschieden stark verringert. Die Dickenverringerng zwischen dem nicht abgedeckten und dem mehrlagig abgedeckten Probenbereich beträgt ungefähr 130 nm . Die Probe war während der Bestrahlung etwa 1 cm tief in THF eingetaucht.

SCMOL-Schicht, die z.T. einlagig und mehrlagig mit $12 \mu\text{m}$ dicker Aluminiumfolie abgedeckt war, mit dem Licht einer Hg-Dampflampe bestrahlt, wie in Abbildung 5.24 oben gezeigt. Das Spektrum der Lampe ist in Abbildung 4.5 dargestellt, die emittierte Intensität im Wellenlängenbereich von 250 bis 300 nm beträgt etwa 5% der Gesamtintensität. Die UV-Absorption von THF beginnt bei Wellenlängen von etwa 300 nm , bei 250 nm werden nach dem Durchlaufen einer 1 cm dicken Schicht noch etwa 50% der Photonen dieser Energie transmittiert [112]. Im Experiment war also gesichert, daß Licht mit Wellenlängen kleiner 300 nm die Schicht erreichen. Die Interferenzfarbe der Schicht war zu Beginn des Experimentes gelb, was einer Dicke von ungefähr 210 nm entspricht.

Nach ca. 15minütiger Bestrahlung ergab sich das in Abbildung 5.24 unten dargestellte Interferenzfarbenbild der Probe: Im nicht abgedeckten Teil der Probe war die Interferenzfarbe zu braun gewechselt, was einer Schichtdicke von weniger als 80 nm entspricht, der einlagig abgedeckte, nun violett-blaue Bereich ist etwa 100 nm dick. Der mehrlagig abgedeckte Teil hatte eine unveränderte Interferenzfarbe und somit seine Dicke nicht geändert.

Die Dickenverringerng der nicht bzw. einlagig abgedeckten Schichtteile zeigt, daß der Photonenanteil im Spektrum mit $\lambda < 300 \text{ nm}$ die Photodimere aufbricht, womit die Schicht dissoziiert. Da der Absorptionskoeffizient von Photodimeren für Photonen dieses Wellenlängenbereichs sein Maximum hat (siehe Abb. 2.11), wird ein Großteil der Photonen bereits in den oberen Schichtbereichen absorbiert und die dortigen Dimerbindungen brechen auf, womit der Schichtabbau oben beginnt. Dieser Prozeß scheint dann eine allmähliche Verringerung der Schichtdicke zu bewirken, was durch die Dickenunterschiede zwischen den nicht und einlagig abgedeckten Probenbereichen deutlich wird, da sich dort die Photonendichte unterscheidet. Weiterhin wurden im THF keine Schichtteile gefunden, was ebenso für einen allmählichen Abbau der Schicht durch Aufbrechen der Photodimere von oben spricht.

5.6 SCMOL-Bildung mit weiteren zwei- oder mehrfach thiolterminierten Molekülen

Nach der Entwicklung der Modelle des Schichtaufbaus und des Wachstumsmechanismus, bei dem die Photodimerisation lediglich zur Bereitstellung eines Moleküls mit zwei Thiolendgruppen für die Thiolatbindung und μ^3 -Verbrückung notwendig ist, lag die Vermutung nahe, daß die Bildung von SCMOL nicht nur auf das verwendete Coumarinderivat (CD) beschränkt ist. Um dies zu

5.6 SCMOL-Bildung mit weiteren zwei- oder mehrfach thiolterminierten Molekülen

Tabelle 5.6: Schichtwachstum mit anderen zwei- oder mehrfach thiolterminierten Molekülen als dem photodimerisierten CD. Das Schichtwachstum fand auf Ag- und Cu-Substraten statt. Die Temperatur der Lösung ist hinter dem Lösungsmittel angegeben oder lag bei Raumtemperatur (RT). Eine gestrichene Zeile (—) bedeutet nicht, daß kein Schichtwachstum stattfindet, sondern daß entweder kein diesbezügliches Experiment durchgeführt wurde, weil z.B. kein passendes Lösungsmittel auffindbar war oder bei Gasphasenexperimenten mit Molekülen in flüssiger Form keine Parameter gefunden werden konnten, bei der eine Kondensation von Molekülen auf Behälterwänden und Probe unterblieb.

Molekül	Schichtbildung aus	
	Lösung mit Lösungsmittel (ohne Angabe: $T = RT$)	Gasphase (70 °C)
1,3-Propandithiol	THF, 60 °C / Toluol, 70 °C	—
1,4-Butandithiol	THF, 60 °C / Toluol, 70 °C	—
1,5-Pentandithiol	THF, 60 °C / Toluol, 70 °C	—
1,6-Hexandithiol	THF, 60 °C / Toluol, 70 °C	—
1,8-Octandithiol	THF, 60 °C / Toluol, 70 °C	—
1,9-Nonandithiol	THF, 60 °C / Toluol, 70 °C	—
1,2-Benzendithiol	THF, 60 °C / Toluol	✓
1,3-Benzendithiol	THF, 60 °C / Toluol	✓
6,8-Dimercaptopurin	—	✓
1,4-Dithioerythritol	—	✓
N,N-bis(6-Mercaptohexyl)-4,4Bipyridinum Dibromid	Methanol	✓
4,5-Diamino-2,6-Dimercaptopyrimidin	THF / Ethanol / H ₂ O	✓
Trimethylpropane-Tris-(3-Mercaptopropionat)	—	✓
Thritiocyanuric acid	—	✓

überprüfen, wurde versucht Schichten mit anderen organischen Molekülen zu wachsen, die zwei oder mehr Thiolgruppen aufweisen.

In Tabelle 5.6 sind 14 Moleküle, die Schichtbildung zeigten, zusammengestellt⁹. Da einige der Moleküle nur schwer oder überhaupt nicht in üblichen Lösungsmitteln¹⁰ oder Wasser löslich waren, wurde versucht, Schichten aus der Gasphase wachsen zu lassen. Hierzu wurden wenige Milligramm des Moleküls, als Feststoff oder Flüssigkeit, zusammen mit dem metallbeschichteten Substrat in einem 15 ml großen Glasbehälter eingeschlossen, der auf etwa 70 °C erwärmt wurde. Meist hatte sich nach mehreren Stunden, spätestens aber nach einigen Tagen eine Schicht auf der Probe gebildet; in Abbildung 5.25 ist eine solche Probe mit einer Schicht in ihrem Reaktionsgefäß dargestellt. Um auszuschließen, daß nur auf die Oberfläche adsorbierte Moleküle für eine SCMOL gehalten wurde, wurde ein Teil der Metallschicht vor dem Aufwachsen durch Abkratzen entfernt und z.T. Proben verwendet, die durch Abschattungen beim Aufbringen des Metallfilms Gradienten in der Metallschichtdicke zeigten. Waren solche Proben gleichmäßig mit einer Schicht belegt, d.h. die Kratzstellen belegt oder keine Dickenvariation der Schicht bei den Abschattungsgradienten vorhanden, so wurden die Schichten nicht als SCMOL, sondern als Adsorbat betrachtet. Bei allen Molekülen, die Schichten bildeten, war keine metallische Reflexion vom Substrat festzustellen, was ein weiterer Hinweis auf SCMOL-Bildung ist. Eine genauere Untersuchung der SCMOL aus diesen Molekülen konnte im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

⁹ Alle Moleküle bis auf N,N-bis(6-mercaptohexyl)-4,4bipyridinum dibromide waren von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Eschenstr. 5, 82024 Taufkirchen und wurden ohne weitere Vorbereitung verwendet. N,N-bis(6-Mercaptohexyl)-4,4Bipyridinum Dibromid wurde in der Arbeitsgruppe von Marcel Mayor (Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe) synthetisiert. Näheres findet sich in Abschnitt A.1.2.

¹⁰ Versucht wurden z.B. Aceton, Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Toluol, THF.

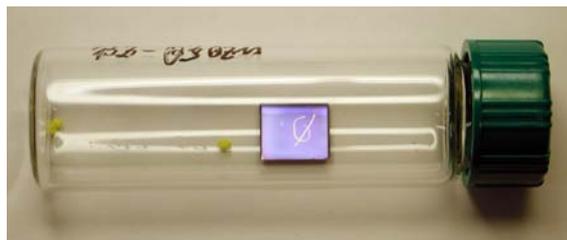


Abbildung 5.25: Schichtpräparation aus der Gasphase. Die verschlossene Glasflasche mit einigen Milligramm des jeweiligen Moleküls und der Probe wurde auf etwa 70 °C erhitzt. Durch Abkratzen wurde auf der Probe vor dem Schichtwachstum ein Teil des Metalls entfernt. Die gebildete Schicht zeigt an den Kratzstellen kein Schichtwachstum, was auf SCMOL-Bildung schließen läßt. Die hier dargestellte Schicht wurde aus einem Cu-belegtem Substrat und N,N-bis(6-Mercaptohexyl)-4,4-Bipyridinium Dibromid gewachsen.

5.7 Zusammenfassung

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen der SCMOL-Schichten konnten Modelle des Schichtaufbaus und des Wachstumsmechanismus erstellt werden, welche im folgenden kurz zusammengefaßt werden sollen:

Durch den Kontakt von photodimerisiertem CD mit substratgebundenen Silber- oder Kupferschichten entstehen durch Selbstorganisation metall-organische Schichten, wobei der ursprünglich auf dem Substrat befindliche Metallfilm in die Schicht eingebaut wird. Mit RBS-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß keine Ag- oder Cu-Schicht nach erfolgtem Schichtwachstum zwischen der metall-organischen Schicht und dem Substrat verbleibt. Die mit Betrachtung von Interferenzfarben, RBS, REM und AFM-Untersuchungen ermittelte Schichtdicke hängt von der Dicke des ursprünglichen Metallfilms ab, wobei der Dickenamplifikationsfaktor 30 ist, d.h. die metall-organische Schicht ein 30faches der ursprünglichen Metalldicke aufweist. Das durch EDX und RBS ermittelte Ag:S-Verhältnis ist im Rahmen der Meßgenauigkeit 1. Auf nicht metallbelegten Substratstellen bildet sich keine metall-organische Schicht; die Übergangsbereiche zwischen Schicht und freigebliebener Substratoberfläche sind für selbstorganisierte Strukturen außergewöhnlich scharf abgegrenzt, was durch AFM-Messungen bestätigt wurde.

Durch röntgenographische Untersuchungen an ungetemperten SCMOL-Schichten konnte eine nahgeordnete Struktur mit einer Korrelationslänge von etwa 2.67 nm nachgewiesen werden, die einen lateral zur Substratebene anisotropen Aufbau zeigt. Diese Länge entspricht in etwa der Länge des photodimerisierten CD. Unter der Annahme, daß die in der Schicht eingebauten Metallatome den größten Wirkungsquerschnitt für Röntgenstreuung haben und der Annahme der Ausbildung von Thiolatverbindungen zwischen den thiolterminierten CD-Photodimerenden und den Metallatomen, kann die Morphologie der SCMOL durch senkrecht auf der Substratoberfläche stehende metallhaltige Platten oder Stäbe dargestellt werden, deren Abstand durch photodimerisierte CD festgelegt wird.

Materialien mit schichtartigem Aufbau, allerdings Pulverproben aus Fällungsreaktionen, sind bereits experimentell beschrieben. Dance et al. [26] haben diese Thiolatverbindungen der Form AgSR¹¹ u.a. röntgenographisch untersucht und stellten einen lamellaren Aufbau fest, wobei die Thiolatverbindungen Ag-S nahezu ebene Platten bilden, die durch die senkrecht auf den Ag-S stehenden Alkanketten, deren Endgruppen durch vdW-Wechselwirkung verbunden sind, in einem Abstand gehalten werden, der sehr genau der doppelten Alkankettenlänge entspricht. Dabei wird von ihnen, ebenso wie in dieser Arbeit, ein Ag:S-Verhältnis von 1:1 festgestellt. Die photodimerisierten CD dieser Arbeit unterscheiden sich durch die beidseitige Thiolterminierung, d.h.

¹¹R ist eine methylterminierte Alkankette

entsprechen eher α - ω -Dithiolen. Im Unterschied zu den von Dance et al. untersuchten Thiolen sind hier beidseitig Thiolatverbindungen möglich. Solche Dithiolate, wiederum als Ergebnis einer Fällungsreaktion, wurden von Fijolek et al. [37] und Choi et al. [38] röntgenographisch untersucht. Beide finden einen lamellaren Aufbau, wobei allerdings die Ordnung der gebildeten Dithiolate schlechter als bei (Mono-)Thiolatverbindungen ist, was durch breite Reflexe in den X-Ray Diffraction (XRD)-Spektren erkenntlich wird. Die hier beschriebenen SCMOL können als Dithiolat eingestuft werden, die sich im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen aus Fällungsreaktionen stammenden pulverförmigen Dithiolaten als homogene Schicht auf einer Ag- oder Cu-Oberfläche bilden und die Metallatome dabei einbauen, womit man ihren Aufbau als substratinduziert bzw. substratkontrolliert bezeichnen kann.

Durch Temperung dieser Schichten konnte deren Ordnung verbessert werden, wonach mit röntgenographischen Untersuchungen der Nachweis von zwei verschiedenen Schichttypen gelang, die sich in ihrer Ordnung (hexagonal und lamellar) und ihren Korrelationslängen unterscheiden (2.67 nm und 3.2 nm).

In dem aufgrund der experimentellen Daten und unter Berücksichtigung der bekannten Arbeiten über lamellare (Di-)Thiolatstrukturen erstellten Modell konnten die beiden Schichttypen integriert werden:

Bei einem Schichttyp sind die beiden Alkanketten der Photodimere antiparallel in sogenannter anti-Konfiguration zwischen den senkrecht auf der Oberfläche stehenden silberhaltigen Strukturelementen angeordnet und spannen eine hexagonal geordnete Struktur auf. Der Gitterparameter dieser hexagonalen Ordnung entspricht der Korrelationslänge der nicht getemperten Schichten. Eine erste pulverdiffraktometrische Untersuchung der senkrecht stehenden, silberhaltigen Elemente ermöglichte, in Verbindung mit einer Stabilitätsberechnung mit Dichtefunktionaltheorie¹², die Erstellung eines Modells derselben, welches nahezu perfekt zu den experimentellen Daten und dem hexagonalen Modell paßt.

Der zweite, lamellare Schichttyp hat einen Lamellenabstand, der nicht mit der Länge der Photodimere in anti-Konfiguration in Einklang zu bringen ist, aber durch zwei in syn-Konfiguration befindliche Photodimere erklärt werden kann, d.h. durch eine Photodimerkonfiguration mit parallel ausgerichteten, nebeneinanderliegenden Alkanketten, die über vdW-Wechselwirkung an den Coumarinteilen verbunden sind. Die anti- und syn-Konfiguration sind wohlbekannte Anordnungsformen bei photodimerisierten Coumarinderivaten [49].

Der Wachstumsmechanismus der Schicht kann aus den vorher erwähnten Daten in Verbindung mit der Beobachtung, daß das Ag:S-Verhältnis von SCMOL-Schichten, die ihre endgültige Dicke noch nicht erreicht hatten, deutlich größer eins ist, modelliert werden: Die Schichten wachsen an der Grenzfläche zwischen Metallschicht und bereits gebildeter SCMOL-Schicht.

Versuche mit verschiedenen Metallen als Schichtinitiator ergaben, daß nur Silber und Kupfer zur SCMOL-Schichtbildung führten, während sich beispielsweise auf Gold nur die Bildung eines SAM nachweisen ließ. Allerdings ist die Schichtbildung auf den beiden erstgenannten Metallen ohne besonderen Präparationsaufwand zu erzielen, z.B. ist das Vorhandensein von Oxidschichten für den Schichtaufbau nicht hinderlich. Experimente, bei denen der Ort der Photodimerisation vom Ort der Schichtbildung getrennt war, ergaben, daß nur die Anwesenheit des photodimerisierten CD, also eines Dithiols, für die Schichtbildung notwendig ist. Eine Dimerisation in unmittelbarer Nähe der entstehenden SCMOL-Schicht oder an der Grenzfläche zwischen dem Metallsubstrat und der Unterseite der Schicht ist nicht erforderlich.

Die Beständigkeit der SCMOL-Schichten gegen den Einfluß verschiedener Lösungsmittel ist ausgezeichnet, was durch Eintauch- und Lagerungsversuche über mehrere Stunden ermittelt wurde. Gut beständig sind die Schichten gegen den Einfluß von Ätzmitteln zur Au-, Ag- und Cu-Entfernung¹³ wie auch gegen Salzsäure.

¹²ausgeführt in der Arbeitsgruppe von Wolfgang Wenzel, Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe

¹³Zyanidätze und Ammoniumperoxodisulfat

5 Substrate Consuming Metal Organic Layer (SCMOL)

Eine bekannte Eigenschaft von photodimerisierten CD ist das Aufbrechen der Photodimerbindung bei Bestrahlung mit UV-Licht mit $\lambda < 300$ nm [49]. Durch Bestrahlungsexperimente mit einer Hg-Dampflampe konnte ein gradueller UV-induzierter Schichtabbau nachgewiesen werden.

Die experimentell bestätigte Vermutung, daß die Photodimerisation lediglich zur Bildung eines Dithiols notwendig ist, motivierte weitere Experimente mit anderen, bereits ohne Dimerisation, zwei- oder mehrfach thiolterminierten Molekülen. In 14 Fällen konnte eine SCMOL-Schichtbildung nachgewiesen werden. Die genauere Untersuchungen der Schichtbildung mit einer Vielzahl auch solcher Moleküle, die die Ausbildung verschiedenster Schichttypen erwarten lassen, konnten im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, sind jedoch für die nächste Zukunft geplant.

Durch Variation des Moleküls sollten sich auch die dielektrischen bzw. optischen Eigenschaften der SCMOLs variieren lassen. Durch den im allgemeinen anisotropen Aufbau der Schicht wäre eine Anisotropie dieser Eigenschaften zu erwarten. Die Verwendung eines ferromagnetischen Metalls wie z.B. Nickel könnte eventuell auch zu magnetischen Schichten führen. Der nanoskalig strukturierte Aufbau der Schichten könnte aber auch gänzlich unerwartete Materialeigenschaften zeigen.

6 »Bottom-Up«-Lithographie mittels dreidimensionaler Selbstorganisation

Einführung

Der in Kapitel 5 untersuchte und modellierte Aufbau der SCMOL macht ihn in Verbindung mit ihrem Wachstumsmechanismus interessant für eine neuartige Lithographie, die im folgenden als »Bottom-Up«-Lithographie bezeichnet wird. Wichtige Eigenschaften der SCMOL für diese Lithographie sind zum einen der »Schichtdickenverstärkungsfaktor« von 30, d.h. daß die entstehende SCMOL um etwa einen Faktor 30 dicker als die Metallbelegung des Substrats ist, zum anderen die hohe Kantenschärfe, d.h. die Abbildungstreue der lateralen Vorstruktur wird über die gesamte SCMOL-Dicke erhalten. Dies wird im folgenden nochmals kurz dargestellt.

Abbildung 6.1 zeigt eine REM-Aufnahme eines Randbereichs einer SCMOL-Schicht sowie eine AFM-Aufnahme der Topographie eines Teiles des Randbereiches. Schon im REM-Bild wird die ungewöhnlich große Schärfe des Randes sichtbar. Das rechts unten dargestellte Profil einer AFM-Scanlinie zeigt einen Winkel des Randes von maximal 80°. Betrachtet man mehrere Randwinkel, so liegen die Winkel zwischen 65° und 80°. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß mit AFM erfaßte Winkel immer aus einer Faltung der Spitzengeometrie und der Oberflächentopographie resultieren und deshalb der Einfluß des Öffnungswinkels der Spitze, der hier 20° betrug, den gemessenen Winkel im Vergleich zum realen zu kleineren Werten verschoben hat.

Im Verlauf dieses Kapitels werden zuerst zwei verschiedene Arten der Lithographie vorgestellt, die es erlauben, komplementäre Teile der Vorstruktur in SCMOL-Schichten zu wandeln. Die Unterschiede der Methoden liegen in der Art der Vorstrukturierung und der dabei verwendeten SAM-bildenden Moleküle. Die anschließend dargestellte Untersuchung der erzeugten Strukturen mit FIB rechtfertigt den neu eingeführten Begriff der »Bottom-Up«-Lithographie für beide Arten der Lithographie mit SCMOL, indem sie das in Kapitel 5 eingeführte Modell des Wachstumsmechanismus »von unten« bestätigt.

Daß die laterale Auflösung der erzeugten Strukturen nur durch die gewählte Art der Vorstrukturierung begrenzt ist, soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Die dort vorgestellten Strukturen zeigen das Potential dieser Lithographie für die Strukturierung nanoskaliger Systeme und motivieren die im folgenden beschriebenen ersten Versuche nanoskaliger Vorstrukturierung mit dem AFM.

6.1 Positiv-Lithographie

Die in dieser Arbeit entwickelte, im weiteren als »Positiv«-Lithographie bezeichnete Methode, deren Schema zusammen mit einem Interferenzfarbenbild einer damit erzeugten Struktur in Abbildung 6.2 dargestellt ist, kann in die im folgenden beschriebenen Schritte unterteilt werden:

- a) Durch μ CP wird auf dem, mit einer Silber- oder Kupferschicht der Dicke d , belegten Substrat die laterale Vorstrukturierung der Oberfläche vorgenommen. Der SAM von Alkanthiolen, der sich auf den gestempelten Bereichen auf der Metalloberfläche ausbildet, soll diese Bereiche vor dem Kontakt mit dem SCMOL-bildenden Molekül schützen und dient somit als Resist.
- b) Nach der Vorstrukturierung wird die Probe in eine Lösung mit einem SCMOL-bildenden Molekül verbracht. Für die im folgenden beschriebenen Lithographien wurde als SCMOL-

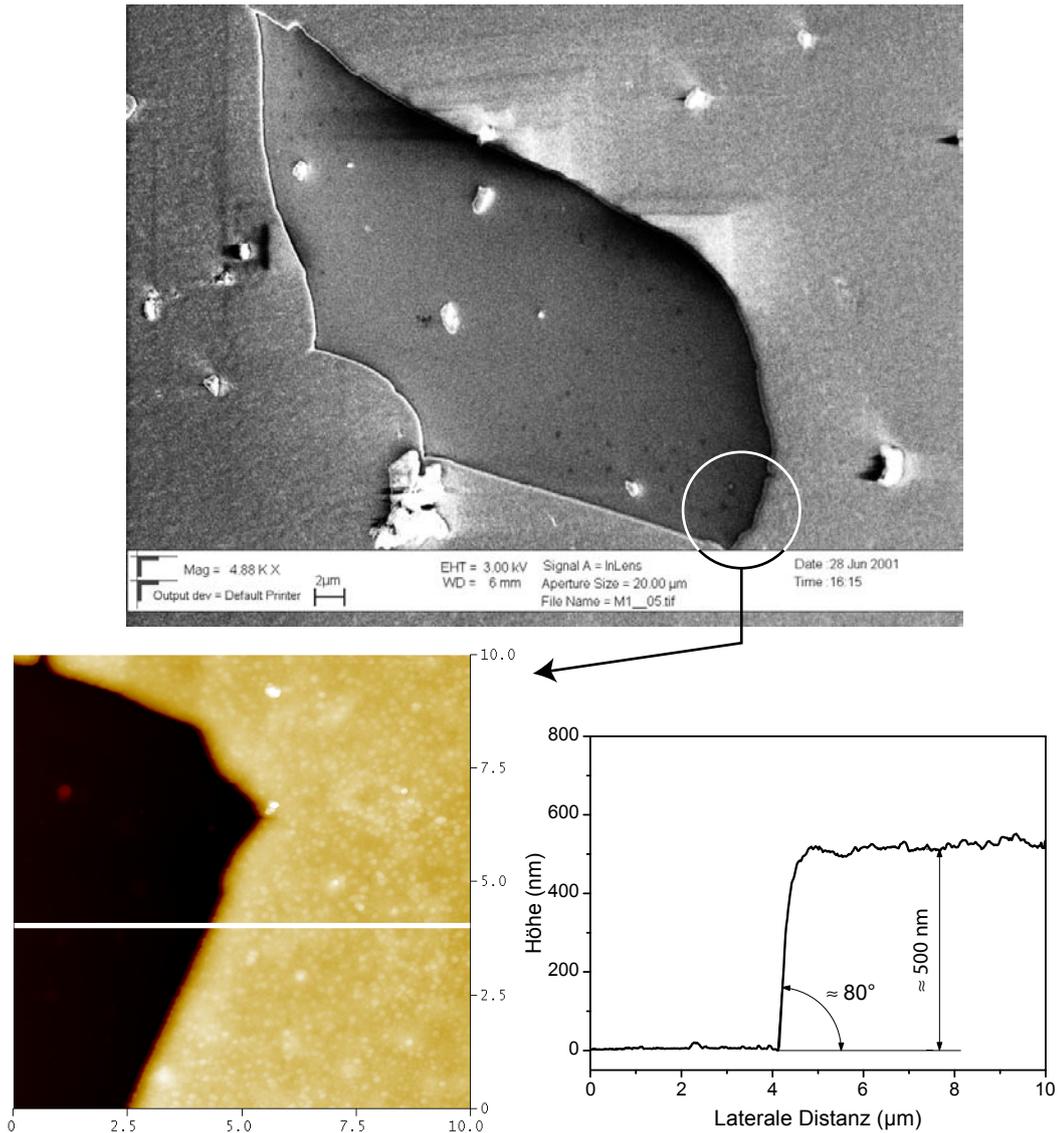


Abbildung 6.1: Erhalt der Randschärfe beim selbstorganisierten Höhenwachstum der SCMOL. Der im REM gewonnene Eindruck der hohen Randschärfe wird durch die Topographieaufnahme des AFM bestätigt. Der Kantenwinkel des Randes an dieser Stelle beträgt 80° .

Molekül das photodimerisierte CD verwendet. Die SCMOL-Bildung beginnt an den nicht vom Resist geschützten Stellen. Dabei werden Metallatome in die SCMOL eingebaut, als Folge wird die Metallschicht dünner, die Dicke der SCMOL wächst an. Im Schema ist die SCMOL von einer Wellenlinie unterbrochen, um die verschiedenen Maßstäbe von Metallschichtdicke und SCMOL-Schichtdicke darzustellen.

- c) Sind alle Metallatome in die SCMOL eingebaut, finden die Photodimere keine Verbindungspartner mehr für den Schichtaufbau, weswegen das Schichtwachstum abbricht. Die so entwickelte SCMOL-Schicht hat eine Dicke, die ungefähr 30fach größer als die der zugrundeliegenden Metallschicht ist.

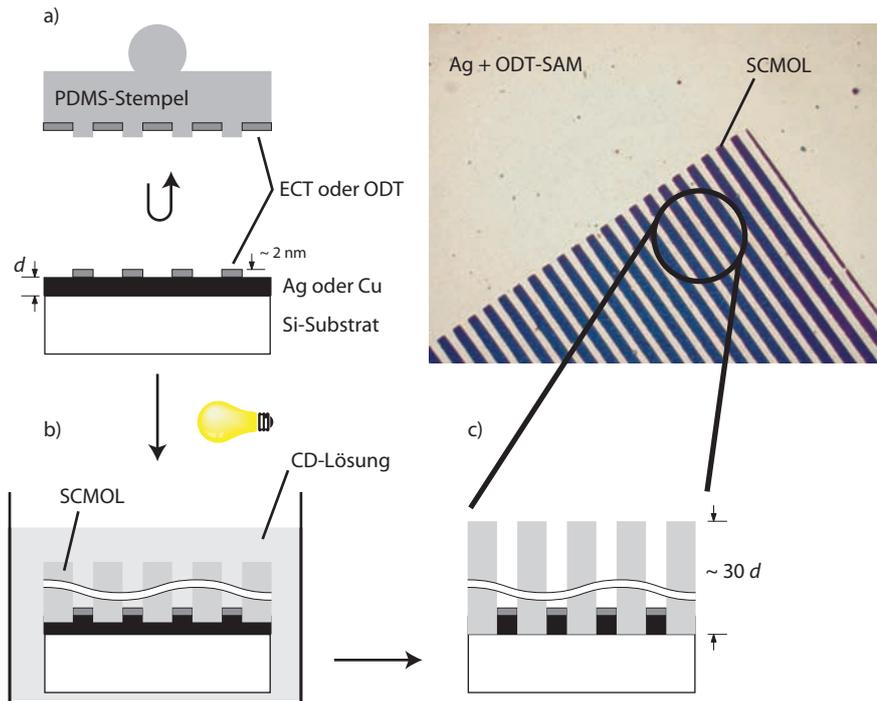


Abbildung 6.2: Schema der Positiv-Lithographie. a) Das Ag- oder Cu-belegte Substrat wird z.B. mittels μ CP durch teilweise Belegung mit einem SAM aus ECT bzw. ODT vorstrukturiert. b) An den nicht vom SAM belegten Stellen der Metallschicht beginnt nach Einbringen in die SCMOL-bildende Lösung das Schichtwachstum, wobei Metall in die Schicht eingebaut und die Metallschicht dünner wird. c) Nachdem das gesamte, nicht durch den SAM geschützte Metall in die SCMOL eingebaut ist, bricht das SCMOL-Wachstum ab. Die SCMOL-Dicke ist etwa 30fach größer als die der ursprünglichen Metallschicht. Oben rechts ist das Interferenzfarbenbild eines so strukturierten SCMOL-Linienmusters abgebildet. Die hellen Flächen im Bild wurden durch μ CP mit einem ODT-SAM belegt. Das Si-Substrat war zuvor mit einer etwa 3 nm dicken Ag-Schicht beschichtet worden, die blaue Interferenzfarbe entspricht einer SCMOL-Dicke von etwa 100 nm.

In Abbildung 6.2 ist oben rechts das Interferenzfarbenbild eines mit Positiv-Lithographie hergestellten Streifenmusters dargestellt. Für die Vorstrukturierung durch μ CP (siehe Abschnitt 4.6) wurde bei dieser Probe ein Stempel mit einem Streifenmuster einer Periodizität von $6\ \mu\text{m}$ benutzt [93]. Als SAM-bildendes Molekül wurde ODT benutzt, das Si-Substrat war zuvor mit etwa 3 nm Silber belegt worden. Die hellen, metallisch reflektierenden Flächen in der Abbildung wurden mit ODT bestempelt. Der ODT-SAM hat das Silber vor dem photodimerisierten CD geschützt, es konnte sich dort keine SCMOL entwickeln. Auf den nicht bestempelten Bereichen der Probe hat sich eine etwa 100 nm dicke SCMOL gebildet, was durch die dunkelblaue Interferenzfarbe der Schicht angezeigt wird.

6.1.1 Vorstrukturierung und Schichtbildung

Als Substrate für die Lithographie wurden Si-Waferstücke und selbsthergestelltes oder kommerziell erhältliches Polyimid verwendet. Diese Substrate wurden meist mit Magnetron-Sputtern, seltener mit Aufdampfen in einer UHV-Apparatur (siehe Abschnitt 4.2) mit einer Ag- oder Cu-Schicht versehen, deren Dicke abhängig von der gewünschten Schichtdicke des sich daraus bildenden SCMOL zwischen 3–30 nm gewählt wurde.

Die Vorstrukturierung mit μ CP erfolgte wie in Abschnitt 4.6 beschrieben. Da Silber im Vergleich zum meist für μ CP verwendeten Gold recht schnell an Luft oxidiert, wurde möglichst schnell nach dem Herausnehmen der Probe aus dem Rezipienten der Magnetron-Sputteranlage das Stempeln durchgeführt. Xia et al. [113] berichten zwar, daß 50 nm dicke Silberschichten auch nach mehreren Tagen für μ CP geeignet waren, Stempelversuche auf solchen Schichten führten in dieser Arbeit allerdings zu deutlich schlechteren Ergebnissen, was z.B. an der geringeren Schichtdicke liegen könnte. Die SAM-Bildung nach dem Stempeln war auf Silberschichten ausreichend gut, um für die später durchgeführten Lithographieschritte als Resist zu dienen. Da die SAM-Bildung von Alkanthiolen auf Kupfer schlechter als z.B. auf Gold ist und wegen der schnelleren Oxidation von Kupfer an Luft als bei Silber, ist Kupfer für μ CP ein schwieriges Substrat [114, 115]. Ein Stempeln an Luft möglichst unmittelbar nach der Kupferbeschichtung führte meist nicht zur Ausbildung eines defektfreien als Resist geeigneten SAM, weswegen das Stempeln und Einbringen in die photodimerisierte CD-Lösung z.T. in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox erfolgte. Eine andere Möglichkeit μ CP auf leicht oxidierten Kupferoberflächen durchzuführen, besteht darin, das Kupferoxid in verdünnter Salzsäure zu entfernen [115]. Hierzu wurden Proben für etwa 15 s in eine 1:1 Mischung von 30 % HCl und destilliertem Wasser eingetaucht, anschließend gründlich mit Wasser gespült und mit einem konzentrierten Stickstoffstrahl trockengeblasen. Unmittelbar danach wurde gestempelt. Die Stempelresultate, d.h. die SAM-Bildung verbesserte sich im Vergleich zu nicht behandelten Cu-Oberflächen, allerdings wurde nicht dieselbe Qualität wie beim Stempeln in Stickstoff erzielt.

Als Molekül für die SAM-Bildung wurde meist ein in unserem Institut in der Arbeitsgruppe von Marcel Mayor synthetisiertes ECT verwendet, teilweise wurde auch kommerziell erworbenes ODT benutzt. Langkettige Alkanthiole mit mehr als 16 Kohlenstoffatome enthaltende Ketten bilden defektfreiere und daher als Resist geeignetere Monolagen als kurzkettige [116, 117], weswegen die Wahl auf diese Moleküle fiel. Der in Abschnitt 4.6 genauer dargestellte Stempelvorgang war in drei Teilschritte unterteilt: Zuerst wurde die Stempelfläche mit einigen Tropfen der jeweiligen »Stempeltinte«, d.h. einer Lösung mit dem gewünschten SAM-bildenden Molekül betropft und für einen Zeitraum von etwa 30 s feucht gehalten. Im zweiten Schritt wurde der Stempel mit einem konzentrierten Stickstoffstrahl für mindestens 20 s trockengeblasen. Danach wurde er mit leichtem oder ohne Druck auf die Metallschicht gehalten und für etwa 30 s dort belassen, bevor er durch seitliches Abkippen von der Probenoberfläche entfernt wurde.

Nach dem Stempelprozeß wurde die Probe in eine Standardlösung des photodimerisierten Coumarinderivats gegeben und unter weiterer Belichtung in der Lösung belassen bis sich eine, sich nicht mehr in der Dicke ändernde, metall-organische Schicht in den nicht bestempelten Bereichen gebildet hatte.

6.1.2 Ergebnisse der Positiv-Lithographie

In Abbildung 6.3 ist eine REM-Aufnahme eines Teilbereiches einer, mit dem in Abschnitt 4.6 vorgestellten Stempellayout, strukturierten Probe abgebildet¹. Vor dem Schichtwachstum wurde eine etwa 10 nm dicke Silberschicht aufgebracht. Als SAM-bildendes Molekül wurde ECT verwendet, nach dem Einlegen in eine photodimerisierte CD-Lösung war das Schichtwachstum nach etwa 6 h beendet. Um die Topographie besser sichtbar zu machen, war bei der REM-Aufnahme die Probe zum Primärelektronenstrahl um 45° gedreht.

Ein Schichtwachstum ist wiederum nur an den nicht mit dem ECT-SAM belegten Bereichen der Probe aufgetreten. Das Schichtwachstum ist lateral scharf begrenzt, der scharf begrenzte Rand der Vorstrukturierung ist beim Höhenwachstum erhalten geblieben: Die Flanke der SCMOL-Schicht fällt nahezu senkrecht ab. Die Elementanalyse bestätigt das SCMOL-

¹Die Primärstrahlenergie des REM betrug 1 kV, mit Spannungen größer als 2 kV konnten die SCMOL nicht mehr scharf abgebildet werden. Für Elementanalysen mit EDX, für die eine Beschleunigungsspannung von mindestens 10 kV notwendig sind, wurde für kurze Zeit die Spannung erhöht und die Elektronenoptik nachjustiert.

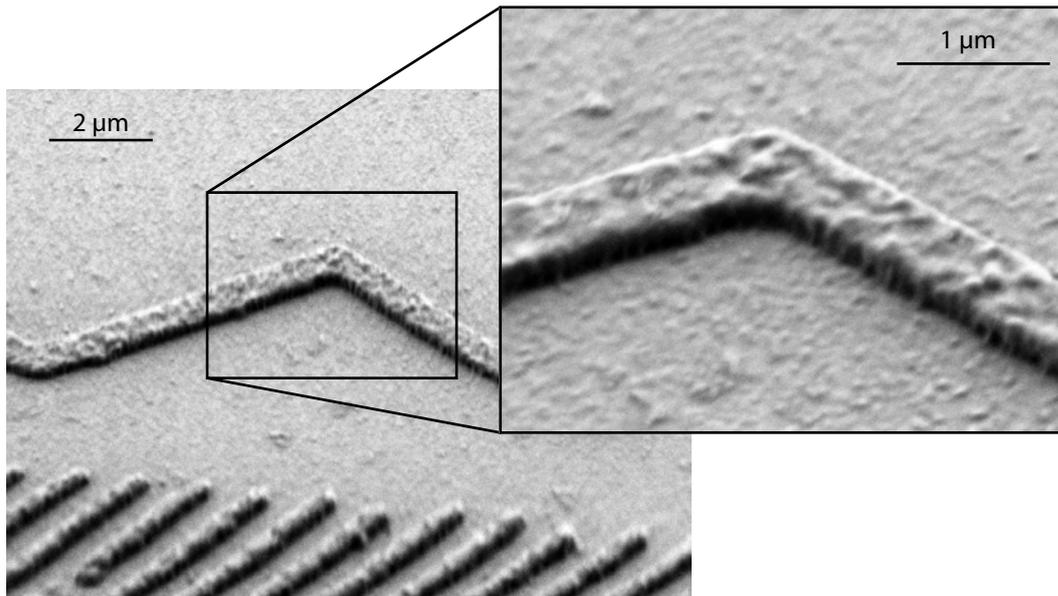


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen einer mit Positiv-Lithographie vorstrukturierten SCMOL. Abgebildet ist eine Probenstelle, die mit dem Feld #4 des in Abschnitt 4.6 beschriebenen selbsthergestellten Stempels strukturiert wurde. Das vorstrukturierte Linienmuster und der »Alkankettenteil« werden durch die SCMOL-Schicht gut wiedergegeben. Als Resist gegen das Schichtwachstum der SCMOL wurde ECT verwendet. An den nicht vom ECT-SAM belegten Silberflächen hat sich eine SCMOL-Schicht gebildet. Die gebildete Schicht zeigt eine große Randschärfe, d.h. die Ränder des Stempelmusters sind bis zur vollen Höhe der Schicht erhalten geblieben, die Flanken der Schicht stehen nahezu orthogonal auf der Oberfläche. Die Bilder wurden mit einer Primärstrahlspannung von 1 kV aufgenommen, für die bessere Darstellung der Topographie betrug der Einfallswinkel des Elektronenstrahls 45° .

Wachstum: Das Ag:S-Verhältnis beträgt ca. 1.15. Auf der vom ECT-SAM geschützten Ag-Oberfläche hat sich keine Schicht entwickelt, d.h. der ECT-SAM war ein effektiver Resist gegenüber dem SCMOL-Wachstum und wurde nicht durch CD-Photodimere ausgetauscht. Dies wird auch durch die EDX-Elementanalyse bekräftigt, da an diesen Stellen bei Integrationszeiten von etwa 2 min im wesentlichen² Silizium und Silber nachgewiesen werden, aber kein Schwefel und Sauerstoff im Spektrum nachzuweisen ist. Die Anzahl der Schwefelatome der Monolage aus ECT ist zu klein, um bei solch kurzen Integrationszeiten einen aus dem Untergrund rauschen hervortretenden Peak zu produzieren.

Die Rauigkeit auf der Oberfläche der SCMOL resultiert aus der Rauigkeit der ursprünglichen Silberschicht auf dem Substrat und wird durch das Schichtwachstum etwas verstärkt, allerdings nicht mit dem gleichen Faktor wie der der Höhenverstärkung, wie aus der im folgenden dargestellten AFM-Untersuchung deutlich wird.

Die in Abbildung 6.4 dargestellte AFM-Topographieaufnahme und das darunter abgebildete Profil einer SCMOL-Linie belegt nochmals die steilabfallenden Flanken der Schicht. Der Winkel der linken Flanke zur Oberfläche ist größer als 80° . Der kleinere rechte Flankenwinkel der Linie resultiert aus der Faltung der um etwa 20° geneigten linken AFM-Spitzenflanke mit der rechten Linienflanke. Die Höhe der Schicht beträgt ungefähr 200 nm, was im Vergleich zu dem in Kapitel 5 angegebenen Schichtdickenverstärkungsfaktor von etwa 30 von Metallschichtdicke zur SCMOL-Schichtdicke zu klein ist. EDX-Untersuchungen der Schicht ergaben ein Ag:S-Elementverhältnis

²Durch Kohlenstoffdeposition auf der Probe, die sich auch in den Bildern durch die Bildung von »Scanfenstern« äußert, war noch Kohlenstoff im EDX-Spektrum erkennbar.

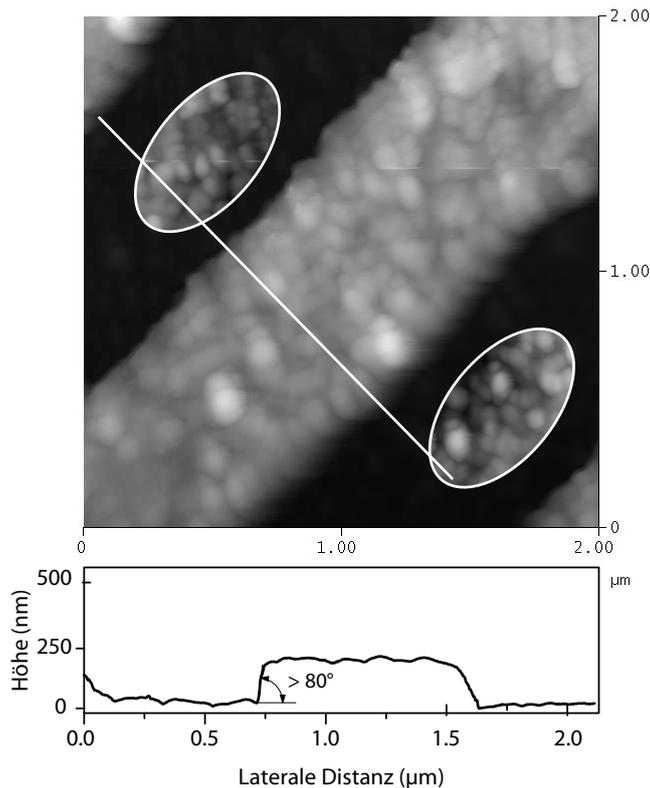


Abbildung 6.4: AFM-Topographie und Profil einer mit Positiv-Lithographie erzeugten SCMOL-Linie. Die Höhenskala des Bildes beträgt 400 nm. Die Höhenskala der weiß umrandeten elliptischen Bereiche beträgt 80 nm bei gleicher Basislinie, ist also verstärkt, um die Struktur der SAM-belegten Oberflächenteile sichtbar zu machen. Die weiße Linie markiert die Herkunft des unten dargestellten Profils, deren Höhen-Lateral-Skalenverhältnis eins beträgt, d.h. die Höhenwerte sind im Vergleich zur Lateralskala nicht überzeichnet dargestellt. Der linke Flankenwinkel der Linie ist größer als 80° . Der kleinere rechte Flankenwinkel ist durch die asymmetrische Spitzen-Proben-Geometrie bedingt.

von etwa 1.15, was darauf hinweist, daß das Schichtwachstum noch nicht vollständig beendet war. Die RMS-Rauigkeit der SAM-belegten Oberflächenteile, die im Bild elliptisch und mit vergrößertem Höhenmaßstab dargestellt sind, beträgt ca. 8 nm. Die RMS-Rauigkeit auf der SCMOL-Schicht ist mit ungefähr 13 nm größer, allerdings verstärkt sich die Rauigkeit nicht im gleichen Verhältnis, wie es zwischen Metallschichtdicke und SCMOL-Schichtdicke der Fall ist.

Die vorhergehenden Ergebnisse zeigen, daß mit Positiv-Lithographie selbstorganisierte metallorganische Schichten mit einstellbarer Höhe hergestellt werden können, die lateral scharf abgegrenzt neben metallischen Strukturen liegen. Solche Strukturen können beispielsweise für technische Anwendungen interessant sein, da die metallischen Teile der Struktur z.B. als Leiterbahn oder als Substrat für einen weiteren selbstorganisierten oder elektrochemischen Prozeß verwendet werden können.

6.2 Negativ-Lithographie durch invertierte Vorstrukturierung

Bei der Positiv-Lithographie verbleiben nach dem Schichtwachstum die vom Resist-SAM geschützten Teile als metallische Bereiche auf der Probe. Für einige Anwendungen der SCMOL-Strukturen können diese metallisierten Bereiche nachteilig sein. Aus diesem Grunde wurde ein zweiter, modifizierter Lithographieprozeß entwickelt, bei dem nach dem Schichtwachstum keine metallischen Bereiche mehr auf der Probe verbleiben und im folgenden als Negativ-Lithographie bezeichnet wird. In diesem Prozeß werden die ausgezeichneten Stempel Eigenschaften des CD ausgenutzt, dessen Moleküle nach wenigen Sekunden μ CP einen SAM bilden, der hervorragend als Resist gegen die verwendeten Ätzmittel für Gold, Silber (Zyanidätze) und Kupfer

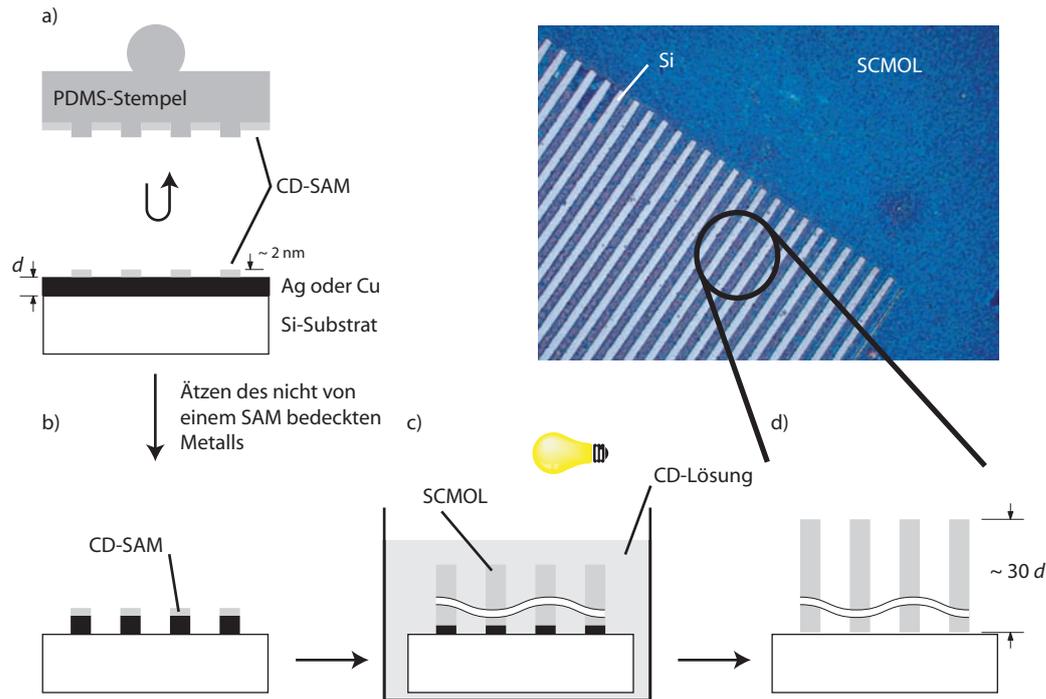


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Negativ-Lithographie. Im Vergleich zur Positiv-Lithographie ist ein weiterer Schritt hinzugekommen. a) Durch μ CP werden Teile der silber- oder kupferbedeckten Probenoberfläche mit einem SAM belegt. Als stempelbarer, SAM-bildender Resist wird das CD-Monomer verwendet. b) Die nicht vom CD-SAM geschützten Metallbereiche werden durch ein Ätzmittel naßchemisch entfernt. Der CD-SAM ist ein ausgezeichneter Resist gegen die für Silber und Kupfer verwendeten Ätzmittel. c) Nach der Entfernung des freiliegenden Metalls wird die Probe in eine Lösung photodimerisierter CD verbracht, die weiter beleuchtet wird. Das Schichtwachstum der SCMOL beginnt am CD-SAM. d) Nachdem alle Metallatome in die SCMOL-Schicht eingebaut sind, bricht das Schichtwachstum ab. Oben rechts ist das Interferenzfarbenaufnahme einer so erzeugten Schicht abgebildet. Das Si-Substrat wurde vor der Negativ-Lithographie mit einem ca. 3 nm dicken Silberfilm belegt. Die dunklen Bereiche zeigen die SCMOL-Schicht, die hellen Bereiche das Si-Substrat. Es ist eine zur Positiv-Lithographie komplementäre Schichtbelegung der Oberfläche erfolgt (vgl. Abb. 6.2).

(Ammoniumperoxodisulfat-Ätze) geeignet ist.

In Abbildung 6.5 sind schematisch die Prozessschritte zusammen mit einem Interferenzfarbenaufnahme einer ausgebildeten SCMOL-Schicht dargestellt, wobei für die Vorstrukturierung das gleiche Stempelmuster wie für die Strukturierung der Schicht deren Interferenzfarbenaufnahme in Abbildung 6.2 dargestellt ist, verwendet wurde.

Im Vergleich zur Positiv-Lithographie ist für die Negativ-Lithographie ein weiterer Prozessschritt (b) nötig:

- a) Vorstrukturierung der Ag- oder Cu-Schichtoberfläche durch μ CP eines SAM des CD als Resist.
- b) Naßchemisches Entfernen des nicht vom CD-SAM bedeckten Metalls in einer selektiven Ätzlösung³, gefolgt von gründlichem Spülen mit Wasser, um den Ätzprozeß zu beenden.

³Als Ätzmittel für Silber wurde eine wässrige Ferrat/Ferri-Zyanid-Lösung aus Kaliumhydroxid (KOH), Kaliumthiosulfat ($K_2O_3S_2$), Kaliumferrizyanid(III) ($K_3Fe(CN)_6$) und Kaliumhexacyanoferrat (II) Trihydrat

Auf den nun freiliegenden Si-Substratoberflächenbereichen können sich keine CD-Moleküle anlagern.

- c) Nach dem Ätzvorgang wird die Probe in eine photodimerisierte CD-Lösung unter weiterer Beleuchtung verbracht. Die SCMOL-Schichtbildung setzt an den mit CD-Monomer belegten Stellen trotz der Ätzbehandlung ein, wobei die Metallatome in die Schicht eingebaut werden und die Metallschicht dünner wird.
- d) Nachdem die gesamten Metallatome in die SCMOL-Schicht eingebaut sind, ist das Schichtwachstum beendet. Es sind keine metallischen Bereiche mehr auf der Probe verblieben. Die SCMOL-Schichtbereiche liegen neben den freigebliebenen Si-Substratflächen.

6.2.1 Ergebnisse der Negativ-Lithographie

In Abbildung 6.6 ist das Ergebnis einer Negativ-Lithographie in einer REM-Aufnahme abgebildet. Die Aufnahme bildet die gleiche Stelle des Layouts ab, die in Abbildung 6.3 als Ergebnis einer Positiv-Lithographie diskutiert wurde. Zur Verdeutlichung der Topographie wurden die Bilder bei einem Einfallswinkel von 20° aufgenommen. Die Topographie der Struktur ist gegenüber der Positiv-Lithographie invertiert. An den durch Ätzen vom Metall befreiten Stellen, z.B. am Boden der Zickzacklinie in der Abbildung, hat sich weder eine SCMOL-Schicht noch ein SAM bilden können. Die neben dem Graben liegende SCMOL-Schicht entstammt einer 20 nm dicken Kupferbelegung und ist etwa 600 nm dick, d.h. der Schichtdickenverstärkungsfaktor von 30 ist auch in diesem Falle bestätigt.

Im vergrößerten Ausschnitt ist zu erkennen, daß die Steilheit der Flanken der Struktur erhalten geblieben ist bzw. sich teilweise sogar im Vergleich zur Positiv-Lithographie vergrößert hat. Die gut erkennbare Rauigkeit der Flanken entsteht durch diffusionsbedingte Randrauhigkeiten beim Stempelprozeß und beim nachfolgenden etwa 20 s dauernden Ätzprozeß [120]. Die gerundete, etwa 50 nm überhängende, Oberkante der Schicht ist ebenso ein Resultat der Ätzvorgangs. Die unscharfe Ätzkante führt am Übergangsbereich von Metall zu SAM zu einer graduellen Dickenabnahme der Metallschicht. Am Beginn der Schichtbildung werden die Metallatome der Randzone mit in die Schicht eingebaut und verbreitern so den Schichtrand. Wächst diese von unten weiter, werden die verbreiterten Schichtrandbereiche mit nach oben transportiert und bilden so den im Bild sichtbaren Überhang.

In Abbildung 6.7 sind REM-Aufnahmen einer anderen Probe abgebildet, die einen größeren Strukturbereich und Detailaufnahmen zeigen. Der Einfallswinkel des Primärstrahls zur Probe bei den Aufnahmen betrug 45° . Die ca. 360 nm dicke SCMOL-Schicht wurde aus einer etwa 12 nm dicken Silberschicht erzeugt, der Ätzprozeß dauerte ca. 15 s.

An diesen Bildern ist gut zu erkennen, daß die Strukturierung über einige zehn Mikrometer große Bereiche der Oberfläche nahezu perfekt gelingt, in der Übersichtsaufnahme sind fast keine Defektstellen in der Struktur zu erkennen. Die Detailaufnahmen bestätigen die hohe »Kanten-treue« der Strukturen: Die Flankenwinkel sind über den gesamten Randbereich nahezu senkrecht zur Oberfläche. Besonders deutlich wird die lithographische Eignung der Strukturen an

($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) im Mischungsverhältnis 1 M:0.1 M:0.01 M:0.001 M verwendet [118]. **Vorsicht: Um die Bildung von Zyngas zu vermeiden, muß zuerst das Kaliumhydroxid in Wasser gelöst werden.** Die Ätzrate für Silber betrug etwa 80 nm/min. Nach dem Ätzprozeß wurden die Proben mindestens 1 min mit chemisch entsalztem Wasser gespült.

Für die Kupferentfernung wurde eine 0.07 M wässrige Lösung aus Ammoniumperoxodisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{O}_8\text{S}_2$) [119] verwendet, deren Ätzrate etwa 60 nm/min betrug. Die Probe wurde nach dem Ätzvorgang für mindestens 1 min mit chemisch entsalztem Wasser gespült.

Der Ätzvorgang wurde optisch beobachtet und gestoppt, wenn keine metallische Reflexion an den nicht vom SAM geschützten Stellen mehr erkennbar war. Ein Ätzen in mehreren Stufen mit zwischenzeitlichem Wasserspülen war möglich. Zu langes Ätzen führte zuerst zu »Ausfransungen« an den Rändern der SAM-belegten Bereiche, weiteres Ätzen resultierte in völliger Auflösung der Metallschicht. Der Zeitraum zwischen Beginn der Zerstörung der SAM-belegten Bereiche bis zur vollständigen Auflösung lag bei etwa einer Minute.

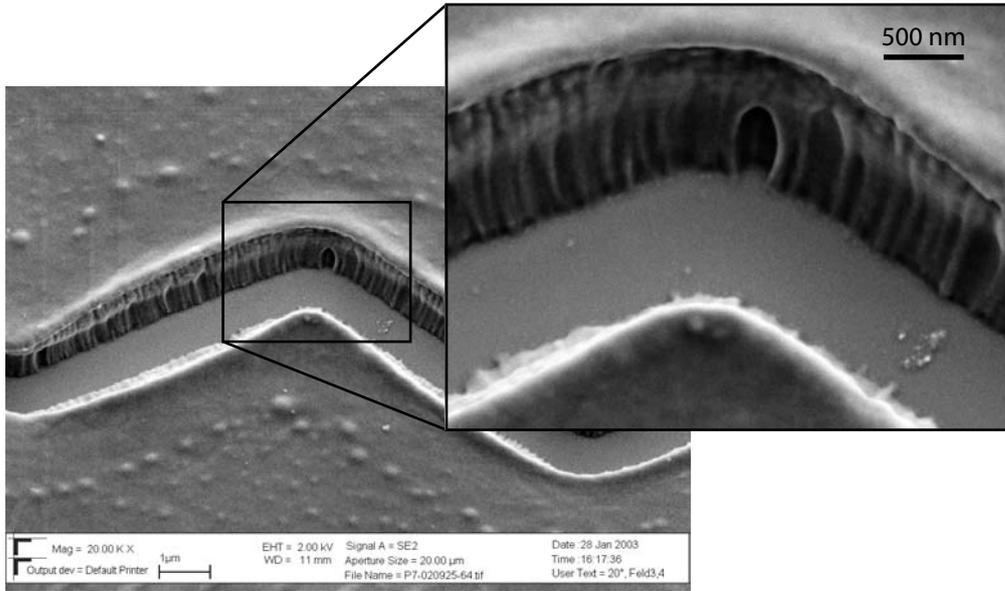


Abbildung 6.6: REM-Aufnahme einer mit Negativ-Lithographie strukturierten SCMOL-Schicht. Die abgebildete Stelle zeigt die gleiche Stelle des Layouts wie die durch Positiv-Lithographie erzeugte Struktur in Abbildung 6.3. Das Si-Substrat war mit ca. 20 nm Kupfer belegt, die resultierende SCMOL-Schicht hatte eine Dicke von ungefähr 600 nm. Die Struktur ist im Vergleich zur Positiv-Lithographie invertiert. Die nahezu senkrecht stehenden Flanken der Struktur weisen Rauigkeiten auf, die aus Unschärfen und Rauigkeiten des Stempel- und des darauffolgenden Ätzprozesses resultieren. Die gerundete, überhängende Oberkante der SCMOL-Schicht wird durch die graduelle Zunahme der Metallschichtdicke am Rand des SAM erzeugt und ihr Zustandekommen ist im Text näher erläutert. Die Aufnahmen wurden mit einem Einfallswinkel von 20° aufgenommen.

der rechts oben abgebildeten Detailaufnahme, die die Thiolgruppe der gestempelten Strukturformel des CD zeigt. Beim Querbalken des »H« verdeckt die untere Schichtoberkante den Blick auf die obere Schichtunterkante, was bei einem Einfallswinkel von 45° nur möglich ist, wenn das Aspektverhältnis der Schicht größer 1 ist.

6.2.2 Tunnelbildung und Wachstumsmechanismus bei anisotroper 3D-Lithographie

In Abschnitt 5.3.3 wurde ein Wachstumsmodell der SCMOL-Schichten angenommen, in dem die Vergrößerung der Schichtdicke von der Grenzfläche von Metall- und SCMOL-Schicht und nicht von der Grenzfläche der Schicht zum Lösungsmittel ausgeht. Die folgende Darstellung des hier verwendeten Verfahrens zur Erzeugung in z-Richtung anisotroper Strukturen und deren Untersuchungen wird dieses Modell belegen.

In Abbildung 6.8 ist im oberen Teil das Schema zur Herstellung verdeckter Kanäle vulgo Tunnel dargestellt. Das nach dem Stempelprozeß (a) erfolgende Ätzen der Metallschicht wird nicht vollständig durchgeführt, d.h. zwischen den SAM-geschützten Metallbereichen wird nicht das gesamte Metall entfernt, sondern die Metallschichtdicke nur verringert (b). Nach dem Einbringen in die photodimerisierte CD-Lösung beginnt das Schichtwachstum an der Metall-SCMOL-Grenzfläche, wobei die Metallschicht von oben abgebaut und in die SCMOL-Schicht eingebaut wird (c). Sind alle Metallatome der durch Ätzen verdünnten Bereiche in die Schicht eingebaut, bricht an diesen Stellen das Schichtwachstum ab, während es an den dickeren Metallbereichen fortgesetzt wird. Die weiterwachsenden Schichtteile schieben die schon gebildete Schicht ohne

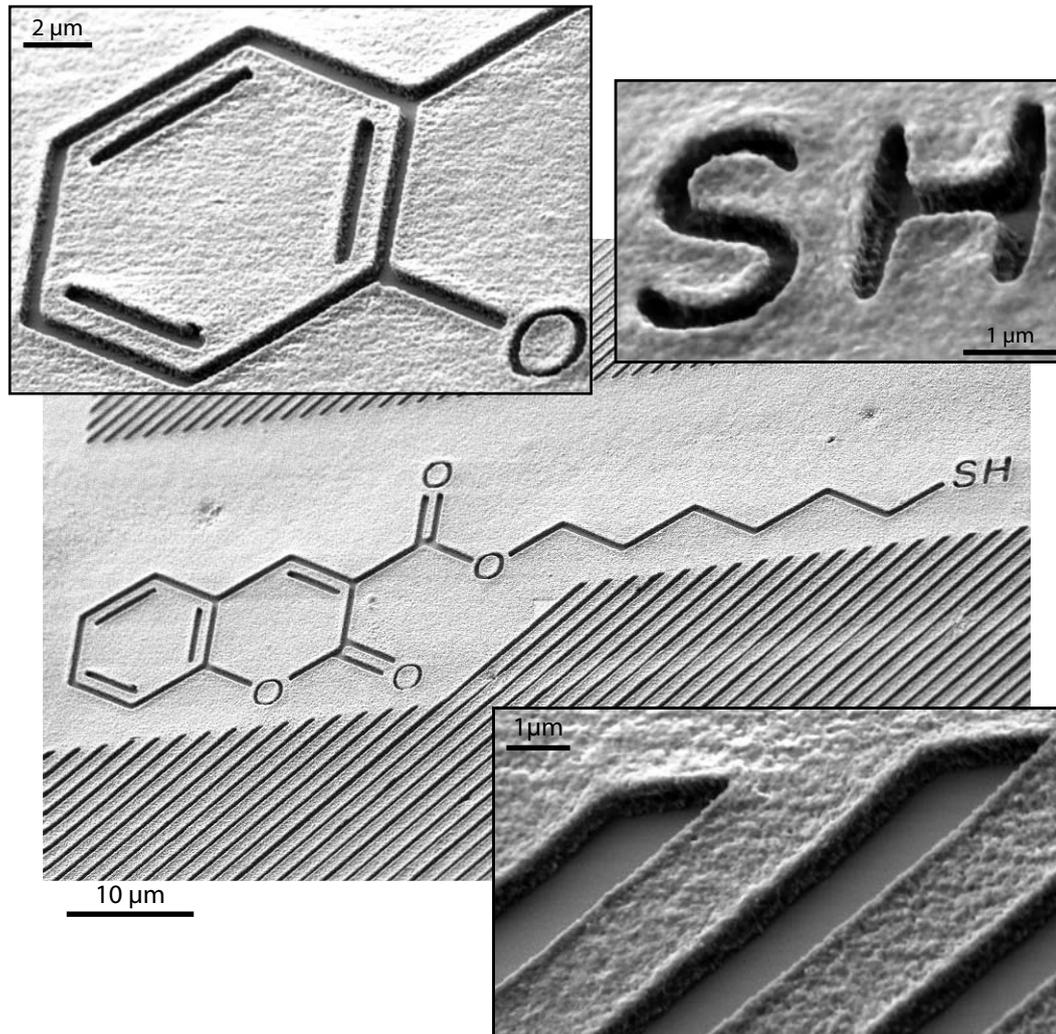


Abbildung 6.7: REM-Aufnahme einer mit Negativ-Lithographie strukturierten ungefähr 360 nm dicken SCMOL-Schicht, die einer 12 nm dicken Silberschicht entstammt. Die Aufnahmen wurden mit einem Einfallswinkel von 45° aufgenommen. Die Strukturierung ist über mehrere zehn Mikrometer große Bereiche nahezu defektfrei. Die Detailaufnahmen zeigen die steilen Flanken. Am Detailbild der »SH-Gruppe« oben rechts ist zu erkennen, daß das Verhältnis von Strukturbreite und Höhe der Schicht etwas größer 1 ist, da der untere Rand des H-Querbalkens den Blick auf die Substratkante des oberen Querbalkens verdeckt. Ausgehend von einer 12 nm dicken Metallschicht und Strukturen mit einem Aspektverhältnis von 0.04 (12 nm Höhe, 300 nm Breite) sind Strukturen mit 360 nm Höhe entstanden, deren Aspektverhältnis 1.2 beträgt. Der Schichtdickenverstärkungsfaktor von 30 ist im lithographischen Sinne also ein Aspektverhältnisverstärkungsfaktor.

Metallunterlage mit nach oben und es entstehen mit Lösungsmittel gefüllte Hohlräume an diesen Stellen (d), wobei die Höhe der Hohlräume durch die ursprüngliche Ätztiefe und den Schichtdickenverstärkungsfaktor gegeben ist. Nach vollständigem Einbau aller Metallatome bricht das Schichtwachstum ab (e). Die Schichthöhe entspricht der 30fachen ursprünglichen Metallschichtdicke, die Tunnelhöhe der 30fach verstärkten Ätztiefe in der Metallschicht. Die Schichtoberfläche

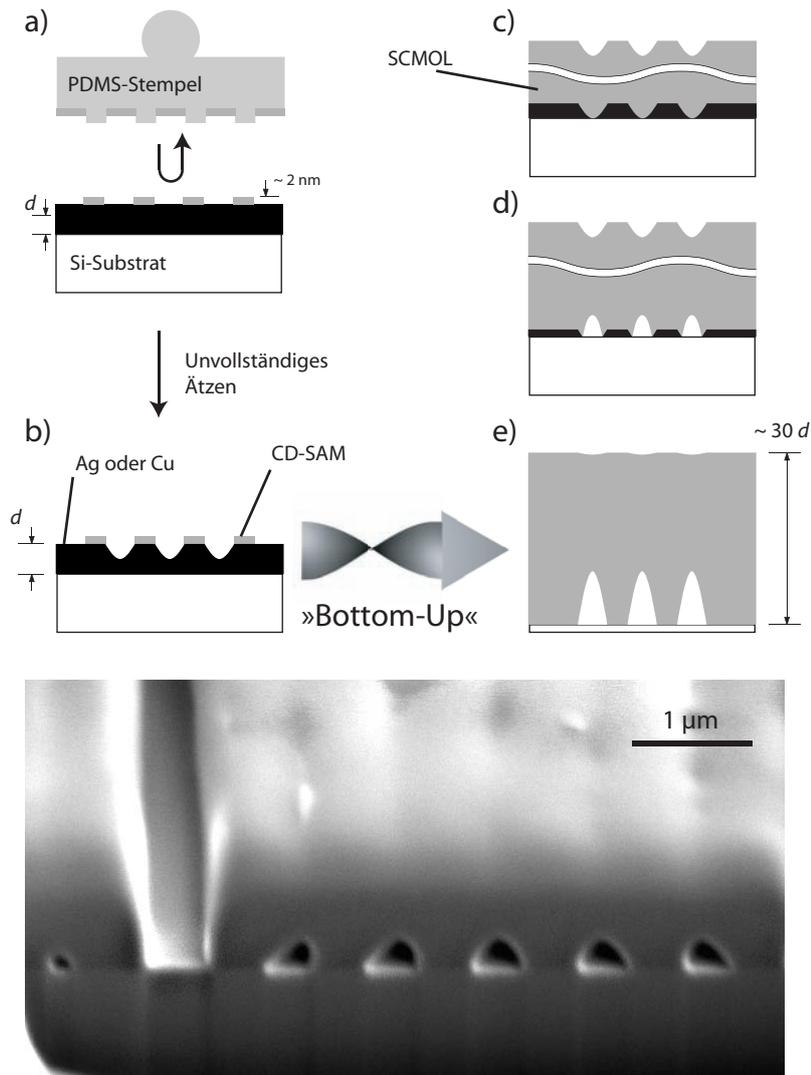


Abbildung 6.8: Herstellung verdeckter Kanäle durch Bottom-Up-Lithographie durch unvollständiges Ätzen der Metallunterlage. Nach dem Stempeln des CD (a) werden die freiliegenden Metallbereiche nicht vollständig durch Ätzen entfernt (b). Der nachfolgend in der CD-Lösung stattfindende Schichtaufbau ist solange homogen bis die dünneren Bereiche der Metallschicht vollständig abgebaut sind (c). An diesen Stellen kann dann kein weiteres Schichtwachstum stattfinden, die umgebenden Bereiche wachsen aber weiter und transportieren die gesamte Schicht nach oben, weswegen Hohlräume entstehen (d). Sind alle Metallatome eingebaut, bricht das Schichtwachstum ab (e). Im unteren Bildteil ist ein mit FIB angefertigter Schnitt durch eine Schicht mit einer solchen verdeckten Kanalstruktur abgebildet. Der Graben auf der linken Seite entstand durch vollständiges Ätzen, bei den rechts daneben liegenden Tunneln war die Metallschicht nur angeätzt. Die Aufnahme wurde bei einem Einfallswinkel von 52° aufgenommen. Dieses Beispiel zeigt deutlich, daß das Schichtwachstum an der Grenzfläche zwischen Metallschicht und SCMOL stattfindet.

zeigt als Topographie Einkerbungen die der, allerdings nicht verstärkten, Ätztiefe in der ursprünglichen Metallschicht entsprechen. In Bildteil (e) ist das gesamte Schichtprofil dargestellt, die Einkerbungen der Oberfläche sind sehr viel kleiner als die Tunnelhöhe.

Der gedrehte Pfeil zwischen den Bildteilen b) und e) verknüpft die Ausgangsstruktur der Metallschicht mit der Struktur der daraus entstehenden SCMOL-Schicht: Der Vergleich des Anfangs- und des Endstadiums zeigt, daß das Schichtwachstum einer Umkehrung der vorstrukturierten Schicht bei gleichzeitiger Dickenverstärkung entspricht, es handelt sich also um eine »Bottom-Up«-Lithographie im Wortsinn.

Im unteren Teil von Abbildung 6.8 ist eine REM-Aufnahme einer derart mit Negativ-Lithographie strukturierten Cu-SCMOL-Schicht dargestellt⁴, bei der ein 2 µm breiter Teil der Schicht mittels FIB⁵ entfernt wurde. Die REM-Aufnahme wurde zur besseren Darstellung der Schnittfläche und Topographie mit einem Einfallswinkel von 52° gemacht, die Beschleunigungsspannung betrug 2 kV. Die Aufnahme zeigt im unteren Bereich die Schnittfläche des FIB, im oberen Teil ist die Oberfläche der SCMOL-Schicht abgebildet. Die Aufnahme bestätigt den im Schema dargestellten Wachstumsmechanismus. Der Graben auf der linken Seite entstammt einer vollständigen Entfernung der zugrundeliegenden Kupferschicht. Rechts daneben sind Tunnelstrukturen mit geradem Boden und gewölbter Decke in der Schicht zu erkennen. Der Boden der Tunnelstrukturen liegt auf gleicher Höhe wie der Boden des linken Grabens, d.h. auf der Höhe der Si-Substratoberfläche. An der Schichtoberfläche über diesen Strukturen sind die durch den unvollständigen Ätzzvorgang entstandenen leichten Einkerbungen erkennbar, deren Tiefe der Ätztiefe in der ungeschützten Metallschicht entspricht und sehr viel kleiner als die Höhe der Tunnel ist.

6.3 Übergang zum nanoskaligen Regime

Die bisher gezeigten Lithographiestrukturen lagen in ihrer lateralen Größe im Mikrometerbereich bzw. im Bereich einiger hundert Nanometer. Die Begrenzung der Minimalgröße der lateralen Strukturierung lag in den gezeigten Beispielen an der Methode der Vorstrukturierung, die wegen Tintendiffusion und Stempelmaterial keine sichere und reproduzierbare Lithographien mit Strukturbreiten unter etwa 100 nm erlaubt. Ist die bisher gezeigte Auflösungs Grenze nur durch die Vorstrukturierung und nicht durch Limitierungen des SCMOL-Systems induziert, so wäre mit Hilfe der hier in dieser Arbeit vorgestellten Bottom-Up-Lithographie die Möglichkeit gegeben, durch zweidimensionale nanoskalige Vorstrukturierung selbstorganisierte, in z-Richtung anisotrope Nanostrukturen herzustellen. Die im folgenden beschriebenen Experimente sollen zeigen, daß das untere Auflösungs limit bei SCMOL-Wachstum im Nanometerbereich liegt und mit geeigneter Vorstrukturierung selbstorganisierte nanoskalige Lithographie möglich ist.

6.3.1 Freitragende Nanostrukturen

In Abbildung 6.9 ist eine »Nanobrücke«, d.h. eine stegförmige Verbindung zwischen zwei Schichtbereichen nach einer Negativ-Lithographie entstanden. Da die Brücke die oberen Schichtbereiche verbindet, könnte der Grund ihrer Entstehung in nach dem Ätzen auf der Oberfläche verbliebenen Metallresten liegen. Dies kann durch zu kurze Ätzmittleinwirkung oder aber durch eine unerwünschte SAM-Bildung beim Stempeln verursacht worden sein. Das Aspektverhältnis der Brücke ist sehr hoch, ihre Länge liegt bei etwa 500 nm, der Durchmesser beträgt dagegen nur ca. 20 nm.

Dieses Beispiel zeigt, daß die untere Grenze des anisotropen Schichtaufbaus im Nanometerregime zu suchen ist und öffnet die Perspektive für eine nanoskalige z-anisotrope Strukturierung mit SCMOL. Die hier durch die Beobachtung von nicht gezielt erzeugten Strukturen feststellbare laterale Untergrenze für die Strukturierung mit SCMOL liegt bei etwa 20 nm, da diese

⁴Die Schicht entstammt einer Kupferbelegung des Substrats von 20 nm.

⁵Das FIB-Sputtern und die zugehörigen REM-Aufnahmen wurden von Cynthia Volkert (Institut für Materialforschung II, Forschungszentrum Karlsruhe) angefertigt. Der Strahlstrom des Ga-Ionenstrahls betrug 100 pA. Für die Entfernung eines 5 × 15 µm² großen Bereichs der etwa 600 nm dicken SCMOL-Schicht wurden ca. 12 min benötigt, wobei der Ionenstrahl auch einige hundert Nanometer des Si-Substrats abtrug.

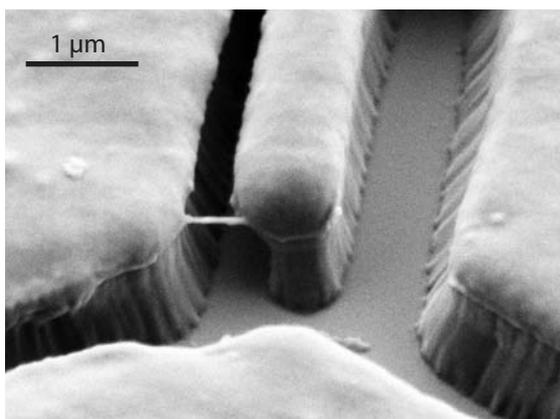


Abbildung 6.9: Entstehung einer »Nanobrücke«. Nach dem Ätzen auf der Oberfläche verbliebene Metallreste werden in eine stegförmige SCMOL-Schicht transformiert und bei der Schichtentwicklung nach oben transportiert. Die so entstandene Nanobrücke hat eine Länge von 500 nm und ist etwa 20 nm dick. Die Aufnahme entstand bei einem Einfallswinkel von 45° und einer Spannung von 2 kV.

Untersuchung aber nicht systematisch erfolgte, kann die tatsächliche Limitierung sehr viel kleiner sein. Die kleinste strukturell geschlossene Einheit des in Kapitel 5 vorgestellten Modells dieses Materials besteht in einer Ag-Photodimer-Ag-Thiolateinheit und hat eine Dimension von etwa 2.67 nm. Dies sollte auch die theoretische Untergrenze für die Bildung von SCMOL-Schichten aus dem photodimerisierten CD sein. Der hier gemessene Minimalabstand entspräche dann ungefähr dem achtfachen einer solchen Einheit. Bei Verwendung von kürzeren Molekülen, deren Schichtbildungseigenschaften in Abschnitt 5.6 beschrieben wurden, könnte die minimale strukturelle Einheit und damit auch die untere Grenze für die laterale Strukturierung sogar noch kleiner sein.

6.3.2 Vorstrukturierung mit dem AFM

Da die minimalen lateralen Strukturbreiten im Nanometerregime liegen, wurden in dieser Arbeit die im folgenden beschriebenen ersten Versuche zur Vorstrukturierung und zur Schichterzeugung in diesem Größenbereich unternommen.

Bei der Positiv-Lithographie wurde die Metalloberfläche durch teilweise Belegung mit einem Alkanthiol-SAM als Resist vorstrukturiert, auf den freiliegenden Metallflächen konnte sich die SCMOL-Schicht ausbilden. Eine ähnliche Möglichkeit bietet die AFM-Strukturierung mittels der »Molecular-Editing«-Methode, die in der Literatur auch als »Nanografting« bezeichnet wird [76]. Hierbei wird ausgenutzt, daß es mit dem AFM möglich ist, definiert chemische Bindungen aufzubrechen [121, 122]. Beim hier verwendeten »Molecular Editing« werden, durch die AFM-Spitze induziert, SAM-Moleküle in einer Lösung anderer SAM-bildende Moleküle entfernt, worauf sich letztere an den freien Metalloberflächen anlagern können. Daß das Verschieben oder Ablösen von chemisorbierten SAM-Molekülen möglich ist, wurde von Liu et al. [123] an SAMs aus Alkanthiolen gezeigt. Bei einer Auflagekraft von etwa 185 bis 385 nN konnten sie zum Teil reversible Umorientierung, aber auch Molekülablösungen durch die AFM-Spitze bewirken.

Um eine nanoskalige Vorstrukturierung zu erzielen, wurden in dieser Arbeit zuerst Versuche durchgeführt, die einen spitzeninduzierten Austausch von ODT-Molekülen mit CD-Molekülen bewirken sollten. Hierzu wurden Si-Substrate, die durch Magnetron-Sputtern mit einer etwa 3 nm dicken Goldschicht belegt waren⁶, mit einem ODT-SAM versehen, der im AFM durch Abfahren eines Linienmusters auf der SAM-Oberfläche strukturiert wurde. Die Strukturierung erfolgte in einer Flüssigkeitszelle, die mit einer etwa 2 mM photodimerisierten CD-Toluollösung gefüllt war. Die Auflagekraft der Spitze bei der Strukturierung betrug etwa 800 nN⁷. Jede Linie des Musters wurde einmal abgefahren. Nach erfolgter Strukturierung wurde die Auflagekraft des

⁶Als Haftvermittler wurde eine etwa 1.5 nm dicke Titanschicht unmittelbar vorher aufgesputtert.

⁷Verwendet wurde der Cantilevertyp NSC15 von MikroMasch. Der Spitzenradius dieses Typs ist als kleiner 10 nm angegeben.

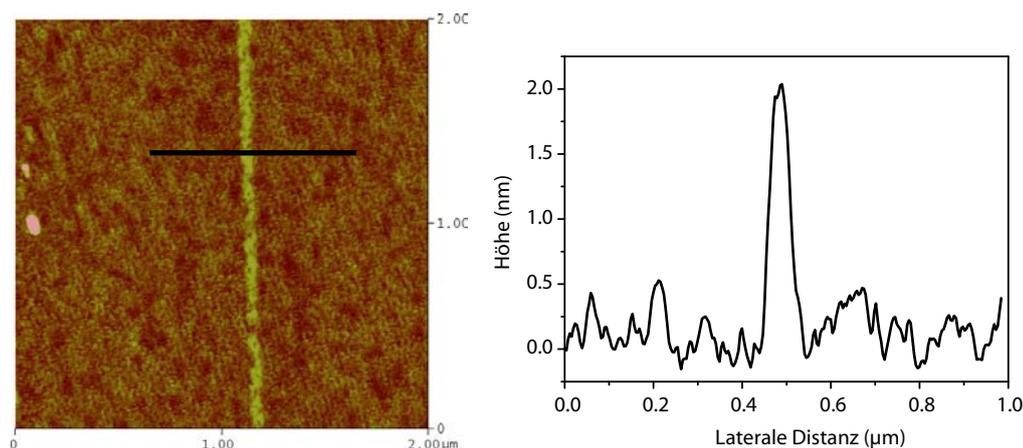


Abbildung 6.10: Mit »Molecular Editing« erzeugte Linie von CD-Molekülen in einem ODT-SAM. Die Strukturierung erfolgte in einer Flüssigkeitszelle, die mit einer 2 mM Toluollösung gefüllt war, die Linie wurde einmal abgefahren. Die Auflagekraft der Spitze betrug etwa 800 nN. Die etwa 2 nm hohe CD-Linie hat eine Breite von ungefähr 60 nm. Die Abbildung erfolgte nach der Strukturierung im Tapping Mode an Luft.

Cantilevers auf etwa 5 nN verringert und die strukturierte Stelle abgebildet. Hierbei war nicht immer ein guter Topographiekontrast zu erreichen. Für die Abbildung wurden die Proben z.T. aus der Flüssigkeitszelle entfernt und nach Eintauchen in reines Toluol mit einem konzentrierten Stickstoffstrahl trockengeblasen, bevor weitere AFM-Untersuchungen an Luft durchgeführt wurden. Zur Kontrolle, ob sich durch die AFM-Strukturierung nicht strukturierte Teile des ODT-SAM verändert hatten, wurden vor und nach der Strukturierung die Wasserkontaktwinkel von nicht strukturierten Stellen des SAM gemessen. Vor und nach der Strukturierung konnte ein Wasserkontaktwinkel von etwa 110° gemessen werden, was ein typischer Wert für ODT ist. Der Wasserkontaktwinkel eines CD-SAM liegt bei etwa 70° , es hatte also kein vollständiger Austausch des ODT-SAM durch das CD stattgefunden.

In Abbildung 6.10 ist das Ergebnis einer solchen Strukturierung dargestellt. In der links dargestellten Topographie der Schicht, die im Tapping Mode aufgenommen wurde, ist eine erhabene Linie von etwa 60 nm Durchmesser und etwa 2 nm Höhenunterschied zum umgebenden ODT-SAM zu erkennen, was im nebenstehenden Profil erkenntlich wird. Die Linie der ausgetauschten Moleküle ist relativ randscharf, der nebenliegende ODT-SAM weist keine sichtbaren Beschädigungen auf.

Die Bildung der erhabenen Linie zeigt, daß der spitzeninduzierte Austausch von ODT- durch CD-Moleküle möglich ist. Der Höhenunterschied von etwa 2 nm der CD-Moleküle zum umgebenden ODT ist allerdings für eine Monolage des CD-Moleküls zu groß. Die Dicke eines ODT-SAM auf einer Goldoberfläche wird in der Literatur zwischen 18 \AA [6] und etwa 22 \AA [76] angegeben. Die Länge der photodimerisierten CD ist nur wenig größer. Obwohl eine SCMOL-Bildung auf Goldoberflächen ansonsten nicht zu beobachten war, scheint der Einfluß der AFM-Spitze ein geringes Schichtwachstum zu verursachen. Eine Erklärung könnte das Herauslösen von Goldatomen während der Strukturierung und der anschließende Aufbau von Thiolatbindungen sein.

Ein Problem der gezeigten Linienstrukturierung liegt in der variierenden Linienbreite. Bei dem gezeigten Beispiel ist die Linie zwar randscharf aber ihre Breite ändert sich, z.T. sind Linienteile nicht miteinander verbunden. Da durch wechselnde Kontamination die Wechselwirkung der Spitze mit den SAM-Molekülen nicht immer gleich bleibt, könnte ein Grund für die variable Linienbreite im nur einmaligen Abfahren des Linienmusters liegen. Bei mehrmaligem Abfahren des Musters mit reduzierter Auflagekraft könnten auch Moleküle, die bei einem vorher-

rigen Abfahren nicht gelöst bzw. ausgetauscht wurden, entfernt werden. Mit dem verwendeten Instrument war kein mehrmaliges Abfahren des Linienmusters mit der notwendigen Wiederholgenauigkeit möglich. Ein solches Experiment zur möglichen Verbesserung der Linienqualität ist für die nächste Zukunft geplant.

Die beschriebenen Experimente zur Vorstrukturierung zeigen, daß eine SCMOL-Lithographie mit nanoskaliger lateraler Auflösung möglich ist. Da die Dicke der Metallschicht unter dem Resist-SAM in weiten Bereichen einstellbar ist, könnten auf diese Weise nanoskalige, selbstorganisierte SCMOL-Strukturen mit sehr hohem und definiertem Aspektverhältnis geschaffen werden.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde gezeigt wie das Wachstum der in Kapitel 5 vorgestellten SCMOLs für die lithographische Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen eingesetzt werden kann. Durch den Schichtdickenverstärkungsfaktor von 30, verbunden mit einer großen lateralen Abbildungstreue der Vorstruktur lassen sich nach einer geeigneten Vorstrukturierung erstmals randscharfe, lateral strukturierte metall-organische Schichten mit einem Aspektverhältnis größer eins selbstorganisiert erzeugen.

Das erwünschte hohe Aspektverhältnis bei gleichzeitiger Randschärfe, d.h. Kantenwinkeln größer 80° , wurde bei molekularer Selbstorganisation bisher nicht erreicht. Chen et al. [3] strukturierten durch UV-Passivierung bzw. -Aktivierung durch Masken laterale Bereiche auf der Oberfläche, auf denen anschließend durch Polymerisation bis zu 500 nm dicke Schichten deponiert wurden. Die Kantenauflösung dieser Bereiche betrug allerdings nur etwa $2\ \mu\text{m}$, was einem Winkel von etwa 25° entspricht. Ghosh et al. erzeugten in iterativen Verfahren mit 4 Schritten lateral strukturierte Polymerschichten von einigen zehn Nanometern Höhe und stellen höhere Schichten durch Erhöhung der Iterationen in Aussicht [8]. Allerdings geben sie die Kantenauflösung bei 20 nm hohen Schichten als kleiner ein Mikrometer an, was einem Kantenwinkel von 0.02° entspricht. Ein weiteres Verfahren von Evans et al. beruht ebenso auf einem mehrstufigen Prozeß, bei dem die Schichthöhe durch die Iterationsschritte bestimmt wird [6, 124]. Nach der lateralen Vorstrukturierung, bei der Teile einer Goldoberfläche durch μCP mit einem ODT-SAM bedeckt werden, werden die nicht belegten Oberflächenbereiche mit einer Monolage eines Alkanthiols mit einer Carboxyl-Endgruppe bedeckt. Durch Einbringen der Probe in eine Kupferacetatlösung lagern sich Kupferionen an den Carboxyl-Gruppen an. Nochmaliges Aussetzen der Probe einer Lösung des carboxyl-terminierten Alkanthiols resultiert in der Anlagerung einer zweiten Monolage auf der ersten; durch mehrfache Iteration können Filme mit mehreren Monolagen aufgewachsen werden. Auf diese Weise können mehr als 20 Monolagen dicke Filme hergestellt werden, was allerdings einer Schichthöhe von nur etwa 45 nm entspricht. Weiterhin sind zwischen dem wechselseitigen Eintauchen der Probe in die jeweilige Lösung gründliche Waschprozeduren notwendig, so daß im eigentlichen Sinne nicht mehr von einer »Selbstorganisation« gesprochen werden kann. Über die Kantenauflösung ihrer Schichten können sie keine näheren Angaben machen, da die Auflösung ihrer Meßmethode größer als $1\ \mu\text{m}$ war. Die maximale Schichtdicke, die Gunter et al. [125] durch Selbstorganisation von »pilzförmigen« supramolekularen Materialien [126] nach Vorstrukturierung mit μCP erreichen, beträgt 260 nm und ist somit ebenso sehr viel kleiner als die hier vorgestellten SCMOL-Schichten.

Die maximale Dicke der SCMOL-Schichten wird durch die vorher aufgebrauchte Metallschichtdicke festgelegt. Eine Limitierung des Wachstums ist in den hier beschriebenen Experimenten nicht aufgefallen, die maximal beobachtete Schichtdicke lag bei nahezu $2\ \mu\text{m}$. Dabei wurde keine verminderte Kantenauflösung wie bei Chen et al. festgestellt, der Flankenwinkel war nahezu senkrecht.

Die Dicke der aus der Metallbelegung tatsächlich gebildeten Schicht kann über zwei weitere Parameter kontrolliert werden: 1. Die Begrenzung des Angebots an schichtbildenden Molekülen.

2. Die Dauer des Wachstumsprozesses. Bei Schichten, deren Dicke mittels der beiden letztgenannten Methoden begrenzt wird, befindet sich unter der gewachsenen Schicht noch ein Metallfilm, dessen Dicke mit der der obenliegenden SCMOL-Schicht verknüpft ist. Ein solcher Film kann z.B. für Kontaktierungen oder als Gate-Elektrode für weitere Anwendungen interessant sein.

Um diese neue Lithographiemethode für möglichst viele Anwendungen interessant zu machen, wurden zwei komplementäre Methoden der »Bottom-Up«-Lithographie entwickelt:

- Bei der »Positiv-Lithographie« wird ein nicht schichtbildendes Alkanthiol als Resist auf die Metallbereiche gestempelt, auf denen ein Wachstum unterbleiben soll. Auf den anderen Oberflächenbereichen bildet sich die SCMOL-Schicht, wobei die metallische Unterlage unter Verlust ihres metallischen Charakters in die Schicht eingebaut wird. Unter den resist-belegten Bereichen bleibt die metallische Unterlage erhalten und kann beispielsweise für elektrische Kontaktierung, elektrochemische oder weitere lithographische Prozesse genutzt werden.
- Die »Negativ-Lithographie«, die bei gleicher Vorstrukturierung inverse Strukturen zur Positiv-Lithographie erzeugt, benötigt einen weiteren Prozessschritt. Hier werden die CD als Resist auf die Metallschicht gestempelt und freiliegende Metallbereiche durch Ätzen entfernt. Das anschließend, wie bei der Positiv-Lithographie, durchgeführte Schichtwachstum stellt sich trotz des Kontakts mit dem Ätzmittel auf den CD-belegten Metallflächen ein und es bildet sich an diesen Stellen eine SCMOL-Schicht. Durch die Kontrolle des Ätzprozesses können nicht nur lateral strukturierte Schichten erzeugt werden, sondern es ist auch eine in z-Richtung anisotrope Strukturierung möglich, wie am Beispiel der Tunnelbildung deutlich wird.

Eine weitere dreidimensional heterogene Struktur könnte durch ausschließlich von den Ätzrändern ausgehendes Schichtwachstum gebildet werden. Hierzu wären Metallflächen wie bei der Positiv-Lithographie mit einem Resist gegen die photodimerisierten CD und das Ätzmittel zu strukturieren. Nach unvollständigem Ätzen würde das Schichtwachstum lediglich von den ausgebildeten Ätzrändern ausgehen.

Durch das Beispiel der freitragenden nanoskaligen »Brücke« und durch die durchgeführten Vorexperimente zur lateralen Strukturierung mit dem AFM durch »Molecular Editing« konnte gezeigt werden, daß die laterale Auflösung der lithographischen Strukturierung mit »Bottom-Up«-Lithographie im nanoskaligen Bereich liegt und vermutlich nur durch die Länge der schichtbildenden Moleküle begrenzt ist, die beim in dieser Arbeit meist verwendeten Coumarinderivat bei etwa 2.67 nm liegt. Wie in Abschnitt 5.6 erläutert, eignen sich auch andere, z.T. kürzere Moleküle für die SCMOL-Bildung, was die minimale laterale Größe der Strukturierung herabsetzt. Als laterale nanoskalige Strukturierungsmethoden könnten bei beiden Lithographiearten z.B. auch »Molecular Editing«, Dip-Pen-Lithographie [17] und Nanoshaving [75], aber auch konventionelle Methoden wie Elektronenstrahlolithographie eingesetzt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neuartige selbstorganisierende metall-organische Materialklasse entdeckt und untersucht. Mit einem Modellsystem, das aus einem in unserem Institut synthetisierten Coumarinderivat (CD) und einem vorstrukturierten silber- oder kupferbelegten Substrat besteht, konnten durch Selbstorganisation dreidimensional strukturierte, metall-organische Schichten erzeugt werden, deren Schichtdicke und laterale Abbildungstreue zur Vorstruktur neuartig sind und die wegen ihrer Eigenschaft, substratinduziert unter Einbau der Metallsubstrat-Atome zu wachsen, von uns als Substrate-Consuming Metal-Organic Layer (SCMOL) benannt wurden. Mit verschiedenen experimentellen Methoden wurden Informationen über das Wachstumsverhalten und die Morphologie des Modellsystems gewonnen und Modelle erstellt, die widerspruchsfrei die Meßdaten erklären und durch theoretische Berechnungen, die an unserem Institut durchgeführt wurden, gestützt werden. Durch erste Experimente wurde bestätigt, daß die Erzeugung solcher Schichten nicht auf dieses Modellsystem beschränkt ist, sondern eine ganze Molekülklasse zur Schichtbildung geeignet ist.

Die oben beschriebenen Materialeigenschaften der SCMOL eröffnen die Möglichkeit der dreidimensionalen z-anisotropen Strukturierung ausgehend von zweidimensional vorstrukturierten Substraten (»Bottom-Up«-Lithographie). Das Metallsubstrat, dessen Dicke im ein- oder zweistelligen Nanometerbereich liegt und das durch eine 1–2 nm dicke, lateral definiert aufgebrachte Monolage vorstrukturiert wird, wird dabei durch den anisotropen Wachstumsprozeß in eine dreidimensionale Struktur umgewandelt, deren Dicke im Bereich vieler hundert Nanometer liegen kann. Durch erste Versuche der nanoskaligen Vorstrukturierung mit »Molecular Editing« konnte schließlich die Eignung des Systems für die Erzeugung nanoskaliger, selbstorganisierter Strukturen nachgewiesen werden.

Aufbau und Wachstum der SCMOL

Am verwendeten Modellsystem aus einem Coumarinderivat, das nach Photodimerisation zweifach thiolterminiert ist und einem silber- bzw. kupferbelegten Substrat konnte durch Interferenzfarbetrachtung sowie RBS und Rasterkraftmikroskopie (AFM) gezeigt werden, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der ursprünglichen Metallschichtdicke und der maximalen Dicke der SCMOL-Schichten existiert. Der Schichtdickenverstärkungsfaktor ist bei diesem Modellsystem etwa 30. Nachdem die SCMOL-Schichtdicke das 30fache der Metallschichtdicke erreicht hat, bricht das Wachstum ab.

Neben dem Nachweis durch RBS, daß nach dem SCMOL-Schichtwachstum kein metallisches Substrat unter der SCMOL-Schicht mehr vorhanden ist, konnte gezeigt werden, daß bei Schichten, die ihre maximale Dicke erreicht hatten, die Metallatome der Substratbelegung gleichmäßig über die gesamte Dicke der SCMOL-Schicht verteilt sind und die Zahl der eingebauten Metallatome im Rahmen der Meßgenauigkeit exakt der Zahl der in der Schicht enthaltenen organischen Monomermoleküle entspricht. Dies belegt den Aufbau einer metall-organischen Schicht, bei deren Wachstum zu gleichen Teilen die Metallatome des Substrats und die zweifach thiolterminierten CD-Photodimere zu einer SCMOL-Schicht verbunden werden.

Die bei röntgenographischen Untersuchungen mit Pulverdiffraktometrie und SAXS gefundene Korrelationslänge von 2.67 nm wurde als die Photodimerlänge der anti-Konfiguration identifiziert. Zusammen mit der ebenfalls durch Röntgenographie erhaltenen Information der Anisotropie dieser Korrelationslänge lateral zur Schichtoberfläche konnte ein erstes Schichtmodell erstellt werden: Silberhaltige Strukturelemente, die senkrecht auf der Substratoberfläche stehen, werden

von Photodimeren, deren Längsachse parallel zur Schichtoberfläche angeordnet ist, auf Abstand gehalten. In den silberhaltigen Strukturelementen sind die Metallatome durch Thiolatbindungen an die Schwefelatome gebunden.

Nach Verbesserung der Schichtordnung durch Tempern konnten mit Röntgenographie zwei verschiedene Schichttypen identifiziert und modelliert werden, die sich bezüglich ihrer Ordnung, aber auch in ihren Korrelationslängen unterscheiden. Der erste, hexagonal geordnete Schichttyp zeigt denselben Abstand der metallhaltigen Strukturelemente wie im naheordneten ungetemperten System. Die Daten einer ersten röntgenographischen Untersuchung der senkrecht stehenden Strukturelemente ermöglichte zusammen mit am Institut ausgeführten Dichtefunktionalrechnungen die Modellierung dieser Strukturelemente und die Konstruktion der Elementarzelle einer solchen SCMOL-Schicht: Hexagonal geordnete Stäbe aus mit Silber μ^3 -verbrückten Schwefelatomen werden durch parallel zur Substratoberfläche ausgerichtete Photodimere in anti-Konfiguration aufgespannt. Der zweite, lamellar geordnete, Schichttyp hat eine größere Korrelationslänge, d.h. einen größeren Lamellenabstand, was im Modell durch Ag-S-Ebenen erklärt wird, die durch Paare von in syn-Konfiguration angeordneten Photodimeren, deren zueinander gerichtete Coumarinenden über von der Waals-Wechselwirkung verbunden sind, auf Abstand gehalten werden. Die Photodimerisation in syn- und anti-Konfiguration ist eine oft beobachtete Erscheinung bei CD [46, 49]. Einen ähnlichen Aufbau haben die in der Literatur erwähnten (Di-)Thiolate der Form AgSR (R = methylterminierte Alkankette), die nach Fällungsreaktionen aus (Di-)Thiol-Silbernitratlösungen als polykristallines Pulver entstehen. Die hier erstmals vorgestellten SCMOL-Schichten können chemisch als Dithiolate eingestuft werden, die allerdings nicht als Pulver aus einer Lösung ausfallen, sondern vielmehr als homogene Schichten auf Oberflächen substratinduziert bzw. substratkontrolliert aufwachsen und somit eine besondere Eignung für Anwendungen, wie z.B. die Lithographie haben.

Die SCMOL-Schichtbildungsexperimente mit verschiedenen Metallsubstraten und organischen Molekülen konnten durch Schichtwachstum bei 14 verschiedenen Molekülen belegen, daß eine SCMOL-Schichtbildung mit Silber- und Kupfersubstraten prinzipiell nicht auf das Modellsystem beschränkt ist, sondern eine ganze Klasse organischer Moleküle dazu geeignet ist. Die allgemeine Struktur dieser Moleküle ist durch eine zwei- oder mehrfache Thiolterminierung charakterisiert. Dabei konnte auch gezeigt werden, daß weder die Metallsubstrate noch die Lösungen im besonderen Maße vorbehandelt werden müssen und die Schichten eine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluß von Lösungsmitteln und Ätzmitteln für Au, Ag und Cu besitzen und somit beispielsweise als Resist geeignet sind. Die Besonderheit der CD-Photodimere des Modellsystems, bei Bestrahlung mit Wellenlängen kleiner 300 nm in Monomere aufzubrechen, konnte ausgenutzt werden, um die Möglichkeit eines graduellen kontrollierten Schichtabbaus durch UV-Bestrahlung zu demonstrieren.

»Bottom-Up«-Lithographie

Die Anisotropie der Schichtbildung ermöglicht eine hohe Selektivität des Schichtwachstums bezüglich einer lateral strukturierten Metallunterlage, was sich durch die Ausbildung von Schicht-rändern mit – für selbstorganisierte Strukturen – außergewöhnlich guter Randauflösung und nahezu senkrechten Flankenwinkeln zeigt. Diese Eigenschaft konnte zur Entwicklung einer neuartigen, hier als »Bottom-Up«-Lithographie benannten, Lithographiemethode ausgenutzt werden. Durch die Entwicklung zweier Lithographievarianten, der Positiv- und der Negativ-Lithographie, wurde die Herstellung zueinander komplementärer Strukturen möglich. Es konnte gezeigt werden, daß beide Methoden die Herstellung vieler hundert Nanometer dicker strukturierter SCMOL-Schichten mit einem Aspektverhältnis größer eins ermöglichen, wobei im Falle der Positiv-Lithographie zwischen den metall-organischen Bereichen nanometerdünne metallische Strukturen verbleiben, die beispielsweise für weitere Lithographieschritte oder als elektrisch leitende Funktionseinheiten genutzt werden können. Bei mit Negativ-Lithographie erzeugten Strukturen sind solche metallischen Bereiche nicht vorhanden, hier ist die Möglichkeit der Verwendung der SCMOL-Schichten als Resist für weitere Strukturierungsschritte gegeben. Durch dreidimen-

sionale Strukturierung freiliegender Metallflächen bei Negativ-Lithographie und nachfolgenden Untersuchungen mit FIB konnte gezeigt werden, daß das Schichtwachstum von der Grenzfläche zwischen dem ursprünglichen Metallfilm und der Unterseite der bereits gebildeten SCMOL-Schicht ausgeht und nicht an der Oberfläche der ausgebildeten Schicht. Als Folge davon wird die Struktur eines dreidimensional strukturierten Metallfilms dickenverstärkt und zu einer zur Substratoberfläche parallelen Ebene gespiegelt in die SCMOL-Schicht übertragen. Es wurde gezeigt, daß sich somit beispielsweise verdeckte Kanäle strukturieren lassen, was durch konventionelle Lithographie nur sehr schwer bzw. überhaupt nicht zu erreichen ist. Durch den dreidimensional selbstorganisierten Struktureraufbau in Verbindung mit der Umkehrung der vorstrukturierten Metallschicht ist der Name »Bottom-Up«-Lithographie zweifach gerechtfertigt.

Ähnliche lithographische Ergebnisse konnten durch Selbstorganisation bisher nicht erreicht werden. In verschiedenen Arbeiten wird die Herstellung lateral strukturierter, mehrere Moleküllagen hoher Schichten durch Polymerisation [3], Selbstorganisation von supramolekularen Materialien [125] oder durch iterative Anwendung von zweidimensional selbstorganisierten Prozessen zur Erzeugung mehrlagiger dreidimensionaler Strukturen [4, 6, 8] beschrieben. Alle mit diesen Methoden erzeugten Schichten zeigen eine im Vergleich zu den SCMOL-Schichten deutliche Begrenzung in der erreichten Schichthöhe, dem Aspektverhältnis und der Randauflösung. Die mit iterativen Methoden erzeugten Strukturen sind dabei nicht im eigentlichen Sinn als selbstorganisiert anzusehen.

Für die Vorstrukturierung mittels Micro-Contact Printing wurde mit Elektronenstrahlolithographie ein speziell geformter »Stempelmaster« hergestellt. Die lateralen Abmessungen der kleinsten damit erzeugten Strukturen liegen im Bereich von 200 nm. Durch Untersuchungen an nicht gezielt erzeugten Strukturen konnte unter Einbeziehung des erstellten Schichtmodells gezeigt werden, daß die Grenzen der mit »Bottom-Up«-Lithographie erzeugbaren Strukturen im unteren nanoskaligen Bereich zu finden sind. Bei Verwendung von kurz-kettigen Alkandithiolen, z.B. Propandithiol liegt die durch das Schichtmodell abgeleitete untere Grenze unter einem Nanometer. Erste Versuche der Vorstrukturierung mit dem AFM mittels »Molecular Editing« zeigen, daß eine gezielte nanoskalige Vorstrukturierung möglich ist und wie nanoskalige selbstorganisierte Schichten gewachsen werden können.

Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß SCMOL-Schichten aus Kombination von unterschiedlichen Metallen und vielen verschiedenen organischen Molekülen erzeugt werden können und dadurch neuartige Methoden der dreidimensionalen Strukturierung möglich sind. Der Zeitrahmen dieser Arbeit erlaubte neben der grundsätzlichen Strukturbeschreibung kein weiteres Ausloten dieser Vielzahl von SCMOL-Schichtsystemen und lithographischer Strukturierungsmöglichkeiten, aber es konnten erste vielversprechend erscheinende Systemvarianten identifiziert werden.

Beispielsweise konnte nur ein kleiner Teil der als Substrat einsetzbaren Metalle, die mit Thiolen eine Bindung eingehen und ebenso nur ein kleiner Teil von möglichen mehrfach thiolterminierten organischen Molekülen untersucht werden. Da offenbar nur das Vorhandensein von zwei Thiolgruppen für eine SCMOL-Bildung entscheidend ist, können durch Funktionalisierung der Mittelgruppen zwei- oder mehrfach thiolterminierter Moleküle die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schichten in einem weiten Bereich gezielt eingestellt werden.

Ebenso bietet die »Bottom-Up«-Lithographie noch weitere Möglichkeiten bezüglich der Erzeugung dreidimensional selbstorganisierter nanoskaliger Systeme nach Vorstrukturierung, z.B. durch »Molecular Editing« oder Elektronenstrahlolithographie. Die Kombination verschiedener Metalle und SCMOL-Schichten bildender Moleküle könnte die Erzeugung sehr komplexer dreidimensionaler Strukturen, die nach Wunsch teilweise metallisiert sind, ermöglichen. Auch läßt eine weitere Prozessierung der nach Positiv-Lithographie verbleibenden metallischen Bereiche, z.B. durch elektrolytische Abscheidungen und dadurch ermöglichte selektive Metallisierung in dreidimensionalen Strukturen, eine Vielzahl neuartiger dreidimensionaler Strukturierungsmethoden erwarten.

A Anhang

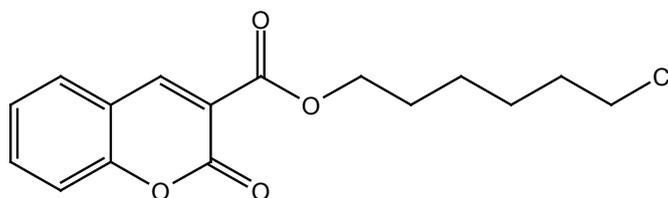
A.1 Synthese und Charakterisierung

Im folgenden sind die Synthesedaten und die Ergebnisse der molekularen Untersuchungen zusammengestellt, wie sie im institutseigenen Labor erstellt wurden. Da die Moleküle in dieser Arbeit »wie geliefert« benutzt wurden, wird neben dieser Zusammenstellung keine weitere Diskussion der chemischen Details durchgeführt.

A.1.1 Coumarinderivat (CD)

Vorprodukt

Autonom-Name: 2-Oxo-2*H*-chromen-3-carboxylic acid 6-chloro-hexyl ester (1po 17)



$C_{16}H_{17}ClO_4$

Mol. Wt.: 308.76

Exact Mass: 308.08

Description: To a two-neck round-bottom flask (100ml) equipped with a Dean-Stark trap were added coumarin-3-carboxylic acid (5.0 g – 26.3 mmol), 6-chloro-1-hexanol (3.0 g – 21.96 mmol) and p-toluenesulphonic acid (0.2 g – 1.05 mmol) in 50 ml of xylene. The reaction mixture was refluxed for 10 h. Then it was cooled to room temperature and the excess of the unreacted acid crystallized and the reaction mixture was then filtered. Then xylene was removed and the crude product was crystallized with methanol.

Yield: 89 % (6.034 g) of the desired coumarine derivative as a white solid.

TLC R_F: 0.73 (1/1 hexane/ethyl acetate)

Mp.: 69–70 °C

1H NMR in $CDCl_3$: δ (ppm) 1.45–1.54 (m, 4H, CH_2), 1.75–1.87 (m, 4H, CH_2), 3.55 (t, 2H, $J=6.6$ Hz, $ClCH_2$), 4.36 (t, 2H, $J=6.7$ Hz, OCH_2), 7.31–7.39 (m, 4H, H-6, H-8), 7.59–7.69 (m, 4H, H-5, H-7), 8.51 (s, 1H, H-4)

^{13}C NMR in $CDCl_3$: δ (ppm) 25.6 ($OCH_2CH_2CH_2$), 26.9 ($ClCH_2CH_2CH_2$), 28.8 (OCH_2CH_2), 32.8 ($ClCH_2CH_2$), 45.4 ($ClCH_2$), 66.2 (OCH_2), 117.2 (C-8), 118.3 (C-3), 118.7 (C-6), 125.2 (C-5), 129.9 (C-10), 134.8 (C-7), 149.0 (C-9), 155.6 (C-4), 157.1 (C-2), 163.6 (CO)

Elemental Analysis:

Calculated: C 62.24, H 5.55

Found: C 62.09, H 5.47

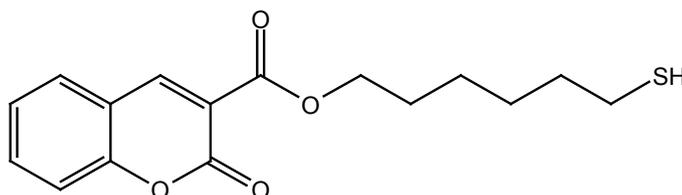
MALDI:

Found: m/z 308.8105

Calculated for $C_{16}H_{17}ClO_4$: 308.0810

Endprodukt

Autonom-Name: 2-Oxo-2*H*-chromene-3-carboxylic acid 6-mercapto-hexyl ester (1po 19)



$C_{16}H_{18}O_4S$
Mol. Wt.: 306.38
Exact Mass: 306.09

Description: A stirred solution of 2-oxo-2*H*-chromen-3-carboxylic acid 6-chloro-hexyl ester (1.0 g – 32.4 mmol) in freshly distilled THF was cooled to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ and hexamethyldisilathiane (1.2 eq – 0.6939 g – 0.82 ml) and TBAF (1.1 eq – 1.0 M solution in THF with 5 % water) was added. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature while being stirred. After 3 h the reaction mixture was diluted with methylene chloride and washed with aqueous ammonium chloride (sat.). Then it was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed by rotary evaporation. The white crude product was crystallized with degassed toluene.

Yield: 68 % (0.675 g).

TLC R_F : 0.62 (1/1 hexane/ethyl acetate)

Mp.: 70.0-71.8 $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) 1.35 (t, 1H, $J=7.7\text{ Hz}$, SH), 1.40–1.54 (m, 4H, CH_2), 1.65 (q, 2H, $J=6.9\text{ Hz}$, OCH_2CH_2), 1.80 (q, 2H, $J=7.0\text{ Hz}$, SCH_2CH_2), 2.54 (q, 2H, $J=7.4\text{ Hz}$, SCH_2), 4.34 (t, 2H, $J=6.6\text{ Hz}$, OCH_2), 7.30–7.39 (m, 2H, H-6, H-8), 7.57–7.68 (m, 2H, H-5, H-7), 8.51 (s, 1H, H-4)

$^{13}\text{C NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) 24.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.7 (SCH_2), 28.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.8 (OCH_2CH_2), 34.1 (SCH_2CH_2), 66.2 (OCH_2), 117.1 (C-8), 118.2 (C-3), 118.7 (C-6), 125.2 (C-5), 129.8 (C-10), 134.7 (C-7), 148.9 (C-9), 155.5 (C-4), 157.0 (C-2), 163.5 (CO)

Elemental Analysis:

Calculated: C 62.72, H 5.92

Found: C 62.78, H 5.99

MALDI:

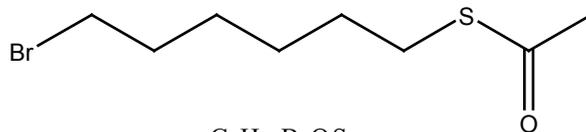
Found: m/z 306.8814

Calculated for $C_{16}H_{18}O_4S$: 306.0920

A.1.2 N,N'-Bis-(6-mercaptohexyl)-4,4'-bipyridinium dibromide

Vorstufe 1

Autonom-Name: Thioacetic acid S-(6-bromo-hexyl) ester (1po 35)



$C_8H_{15}BrOS$
Mol. Wt.: 239.17
Exact Mass: 238.00

Description: Potassium thioacetate (13.731 g – 120.2 mmol) and 1,6-dibromohexane (29.333 g – 120.2 mmol) were refluxed in dry THF (300ml) for 24 h. The cooled solution was then filtered to remove potassium bromide. The product was isolated by chromatography on silica gel (hexane/toluene 3/1).

Yield: 53 % (15.236 g) - liquid.

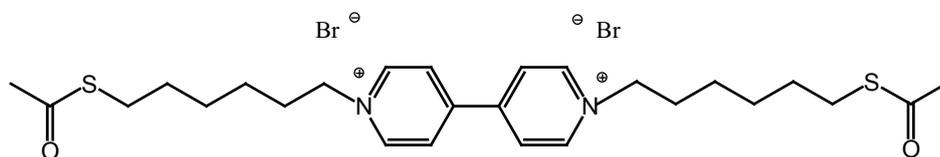
TLC R_F: 0.56 (hexane/ethyl acetate 9/1)

1H NMR in $CDCl_3$: δ (ppm) 1.41–1.52 (m, 4H, CH_2), 1.53–1.65 (m, 2H, CH_2), 1.87 (q, 2H, $J=7.1$ Hz, $BrCH_2CH_2$), 2.35 (s, 3H, CH_3), 2.88 (t, 2H, $J=7.3$ Hz, SCH_2), 3.40 (t, 2H, $J=6.9$ Hz, $BrCH_2$)

^{13}C NMR in $CDCl_3$: δ (ppm) 28.0, 28.2, 29.3, 29.7, 31.0 (SCH_2), 32.9 ($BrCH_2$), 34.1 ($BrCH_2CH_2$), 196.3 (CO)

Vorstufe 2

Autonom-Name: N,N'-Bis-(6-acetylthiohexyl)-4,4'-bipyridinium dibromide (1po 36)



$C_{26}H_{38}Br_2N_2O_2S_2$
Mol. Wt.: 634.53
Exact Mass: 632.07

Description: 1-acetylthio-6-bromohexane (7.5636 g – 31.65 mmol) was melted with 4,4'-bipyridyl (2.1493 g – 13.76 mmol) and maintained at 80 °C for 6.5 h with 5 ml of methanol. During this time a yellow solid was formed, which was crystallized with ethanol.

Yield: 81 % (7.0722 g) – a yellow solid.

Mp.: 258–260 °C

1H NMR in CD_3OD : δ (ppm) 1.44–1.58 (m, 8H CH_2), 1.65 (q, 4H, $J=7.0$ Hz, NCH_2CH_2), 2.14 (q, 4H, $J=7.1$ Hz, SCH_2CH_2), 2.33 (s, 6H, CH_3), 2.91 (t, 4H, $J=7.2$ Hz, SCH_2), 4.79 (t, 4H, $J=7.5$ Hz, NCH_2), 8.70 (d, 4H, $J=6.3$ Hz, H-3,3'), 9.31 (d, 4H, $J=6.8$ Hz, H-2,2')

^{13}C NMR in CD_3OD : δ (ppm) 27.2 (CH_3), 30.1 ($NCH_2CH_2CH_2$), 30.6 ($SCH_2CH_2CH_2$), 31.6 (SCH_2CH_2), 31.7 (NCH_2CH_2), 33.5 (SCH_2), 64.4 (NCH_2), 129.5 (C-3,3'), 148.3 (C-4,4'), 152.5 (C-2,2'), 198.8 (CO)

Elemental Analysis:

A Anhang

Calculated: C 49.21, H 6.04, N 4.41

Found: C 49.15, H 5.85, N 4.53

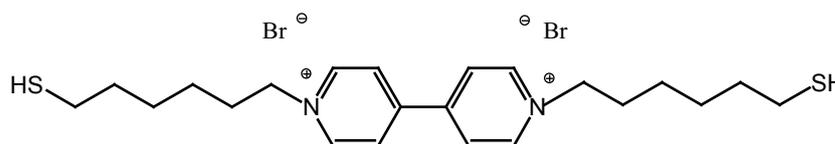
MALDI:

Found: m/z 473.9664 (M-2Br)

Calculated for C₂₆H₃₈N₂O₂S₂: 474.2369

Endprodukt

Autonom-Name: N,N'-Bis-(6-mercaptohexyl)-4,4'-bipyridinium dibromide (1po 50)



C₂₂H₃₄Br₂N₂O₂S₂

Mol. Wt.: 550.46

Exact Mass: 548.05

Description: N,N'-Bis-(6-mercaptohexyl)-4,4'-bipyridinium dibromide (2.6937 g – 4.25 mmol) was dissolved in a minimum volume of dry degassed methanol (5 ml) and the reaction mixture was cooled to -78 °C. Then excess acetyl chloride (25 ml) was slowly added under argon atmosphere. The mixture was kept in dry ice for 5 min and allowed to warm to room temperature over a period of 2.5 h in argon atmosphere. Then the solvent and by-products were removed by rotary evaporation. Yellow sticky solid was formed.

Yield: 100 % (2.3395 g)

¹H NMR in CD₃OD: δ(ppm) 1.38–1.58 (m, 8H, CH₂), 1.64 (q, 4H, J=7.0 Hz, SCH₂CH₂), 2.11 (q, 4H, J=7.6 Hz, NCH₂CH₂), 2.51 (t, 4H, J=6.8 Hz, SCH₂), 4.75 (t, 4H, J=7.5 Hz, NCH₂), 8.69 (d, 4H, J=6.6 Hz, H-3,3' bipy), 9.29 (d, 4H, J=6.6 Hz, H-2,2' bipy)

¹³C NMR in CD₃OD: δ(ppm) 25.6 (SCH₂), 27.4 (SCH₂CH₂CH₂), 29.6 (NCH₂CH₂CH₂), 33.2 (NCH₂CH₂), 35.6 (SCH₂CH₂), 64.1 (NCH₂), 129.3 (C-3,3' bipy), 148.1 (C-4,4' bipy), 152.3 (C-2,2' bipy)

Elemental Analysis:

Calculated: C 48.00, H 6.23, N 5.09

Found: C 48.29, H 6.40, N 5.19

MALDI:

Found: m/z 390.0631 (M-2xBr)

Calculated for C₂₂H₃₄N₂S₂: 390.2158

A.2 RBS-Modellbildung für Coumarin-Ag-Schichten

Normierungsfaktoren für den Elementvergleich aus den Peakflächen

Für die Berechnung der Elementanteile aus den Flächenverhältnissen der Elementpeaks nach Gleichung (3.4) muß die jeweilige Peakfläche durch Division mit dem Rutherford Wirkungsquerschnitt nach Gleichung (3.5) normiert werden. Vereinfachend kann auch ein universeller Korrekturfaktor für zwei Elemente durch Quotientenbildung ihrer Wirkungsquerschnitte gebildet werden. Für die im folgenden angegebenen Korrekturfaktoren $k_{A,B}$ der Elemente A und B gilt:

$$k_{A,B} = \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad . \quad (A.1)$$

Das Elementverhältnis zweier Elemente berechnet sich dann aus den Elementpeakflächen F_A und F_B zu

$$\frac{m_A}{m_B} = k_{A,B} \frac{F_A}{F_B} \quad . \quad (A.2)$$

Für den Elementvergleich ergibt sich für $k_{Ag,S} = 0.112685$ und $k_{Ag,Ti} = 0.216741$.

Tabellen der Abbremswirkungsquerschnitte (Stopping Power)

Für die Berechnung der elektronischen und nuklearen Stopping Power Werte S_e und S_n von SCMOL, PMMA und Silber wurde das Programm SRIM von Ziegler et al. verwendet. Die ausgegebenen Tabellenwerte im Bereich von 1–3 MeV wurden durch Potenzfunktionen gefittet und deren Werte für die weitere Berechnung verwendet. Der gesamte Stopping Power Wert ergibt sich durch Addition der Einzelwerte: $S_{gesamt}(E) = S_e + S_n$.

Stopping Power der SCMOL-Schicht:

```

=====
Calculation using SRIM-2003
SRIM version ---> SRIM-2003.20
Calc. date ---> April 23, 2004
=====

```

Disk File Name = SRIM Outputs\SCMOL

Ion = Helium [2] , Mass = 4.003 amu

Target Density = 8.4572E-01 g/cm3 = 4.8086E+22 atoms/cm3

=====
Target Composition =====

Atom Name	Atom Numb	Atomic Percent	Mass Percent
H	1	043.59	004.15
C	6	041.03	046.53
O	8	010.26	015.50
S	16	002.56	007.75
Ag	47	002.56	026.07

=====
Bragg Correction = 0.00%

Stopping Units = eV / (1E15 atoms/cm2)

See bottom of Table for other Stopping units

Ion Energy	dE/dx Elec.	dE/dx Nuclear	Projected Range	Longitudinal Stragglng	Lateral Stragglng
1.00 MeV	2.887E+01	3.689E-02	8.11 um	4624 A	5968 A
1.10 MeV	2.812E+01	3.405E-02	8.83 um	4798 A	6159 A
1.20 MeV	2.736E+01	3.164E-02	9.58 um	4973 A	6350 A
1.30 MeV	2.661E+01	2.957E-02	10.35 um	5150 A	6542 A

A Anhang

1.40 MeV	2.588E+01	2.778E-02	11.13 um	5328 A	6736 A
1.50 MeV	2.518E+01	2.620E-02	11.95 um	5510 A	6932 A
1.60 MeV	2.450E+01	2.480E-02	12.78 um	5694 A	7132 A
1.70 MeV	2.385E+01	2.355E-02	13.64 um	5881 A	7335 A
1.80 MeV	2.323E+01	2.243E-02	14.52 um	6072 A	7542 A
2.00 MeV	2.207E+01	2.050E-02	16.35 um	6717 A	7969 A
2.25 MeV	2.077E+01	1.853E-02	18.77 um	7678 A	8529 A
2.50 MeV	1.961E+01	1.693E-02	21.34 um	8632 A	9121 A
2.75 MeV	1.857E+01	1.560E-02	24.06 um	9588 A	9745 A
3.00 MeV	1.764E+01	1.447E-02	26.92 um	1.05 um	1.04 um

 Multiply Stopping by for Stopping Units

4.8086E-01	eV / Angstrom
4.8086E+00	keV / micron
4.8086E+00	MeV / mm
5.6860E-02	keV / (ug/cm2)
5.6860E-02	MeV / (mg/cm2)
5.6860E+01	keV / (mg/cm2)
1.0000E+00	eV / (1E15 atoms/cm2)
8.7035E-02	L.S.S. reduced units

=====
 (C) 1984,1989,1992,1998,2003 by J.P. Biersack and J.F. Ziegler

Gefittete Funktionen:

$$S_e^{SCMOL}(E) = 38.09924 - 0.01041E + 1.19978 \cdot 10^{-6} E^2$$

$$S_n^{SCMOL}(E) = 0.06238 - 3.18647 \cdot 10^{-5} E + 5.37602 \cdot 10^{-9} E^2$$

Als Einheit für E sind MeV einzusetzen, die Einheit von S ist dann $\frac{eV \text{ cm}^2}{10^{15}}$.

Stopping Power von PMMA

=====
 Calculation using SRIM-2003
 SRIM version ---> SRIM-2003.20
 Calc. date ---> November 05, 2003
 =====

Disk File Name = SRIM Outputs\Helium in PMMA

Ion = Helium [2] , Mass = 4.003 amu

Target Density = 9.5000E-01 g/cm3 = 8.5717E+22 atoms/cm3

=====
 Target Composition =====

Atom Name	Atom Numb	Atomic Percent	Mass Percent
H	1	053.34	008.05
C	6	033.33	059.99
O	8	013.33	031.96

=====
 Bragg Correction = -1.33%

Stopping Units = eV / (1E15 atoms/cm2)

See bottom of Table for other Stopping units

Ion Energy	dE/dx Elec.	dE/dx Nuclear	Projected Range	Longitudinal Stragglng	Lateral Stragglng
1.00 MeV	2.351E+01	2.935E-02	5.71 um	2404 A	2925 A
1.10 MeV	2.287E+01	2.706E-02	6.21 um	2526 A	3001 A
1.20 MeV	2.222E+01	2.512E-02	6.73 um	2649 A	3076 A
1.30 MeV	2.158E+01	2.346E-02	7.26 um	2772 A	3152 A
1.40 MeV	2.096E+01	2.201E-02	7.80 um	2897 A	3228 A
1.50 MeV	2.036E+01	2.074E-02	8.37 um	3023 A	3306 A
1.60 MeV	1.979E+01	1.962E-02	8.95 um	3151 A	3385 A

A.2 RBS-Modellbildung für Coumarin-Ag-Schichten

1.70 MeV	1.925E+01	1.863E-02	9.54 um	3281 A	3465 A
1.80 MeV	1.873E+01	1.773E-02	10.16 um	3412 A	3547 A
2.00 MeV	1.777E+01	1.619E-02	11.43 um	3896 A	3716 A
2.25 MeV	1.669E+01	1.462E-02	13.13 um	4614 A	3938 A
2.50 MeV	1.573E+01	1.334E-02	14.92 um	5309 A	4175 A
2.75 MeV	1.487E+01	1.228E-02	16.83 um	5995 A	4425 A
3.00 MeV	1.410E+01	1.138E-02	18.84 um	6678 A	4690 A

 Multiply Stopping by for Stopping Units

8.5717E-01	eV / Angstrom
8.5717E+00	keV / micron
8.5717E+00	MeV / mm
9.0231E-02	keV / (ug/cm2)
9.0231E-02	MeV / (mg/cm2)
9.0231E+01	keV / (mg/cm2)
1.0000E+00	eV / (1E15 atoms/cm2)
8.6862E-02	L.S.S. reduced units

=====
 (C) 1984,1989,1992,1998,2003 by J.P. Biersack and J.F. Ziegler

Gefittete Funktionen:

$$S_e^{\text{PMMA}}(E) = 31.37931 - 0.00892E + 1.05769 \cdot 10^{-6}E^2$$

$$S_n^{\text{PMMA}}(E) = 0.04984 - 2.56406 \cdot 10^{-5}E + 4.33674 \cdot 10^{-9}E^2$$

Als Einheit für E sind MeV einzusetzen, die Einheit von S ist dann $\frac{\text{eV cm}^2}{10^{15}}$.

Stopping Power von Ag

=====
 Calculation using SRIM-2003
 SRIM version ---> SRIM-2003.20
 Calc. date ---> November 07, 2003
 =====

Disk File Name = SRIM Outputs\Helium in Silver

Ion = Helium [2] , Mass = 4.003 amu

Target Density = 1.0473E+01 g/cm3 = 5.8467E+22 atoms/cm3

=====
 Target Composition =====

Atom Name	Atom Numb	Atomic Percent	Mass Percent
Ag	47	100.00	100.00

=====
 Bragg Correction = 0.00%

Stopping Units = eV / (1E15 atoms/cm2)

See bottom of Table for other Stopping units

Ion Energy	dE/dx Elec.	dE/dx Nuclear	Projected Range	Longitudinal Straggling	Lateral Straggling
1.00 MeV	1.092E+02	1.954E-01	1.75 um	2285 A	2845 A
1.10 MeV	1.082E+02	1.814E-01	1.91 um	2340 A	2954 A
1.20 MeV	1.070E+02	1.695E-01	2.06 um	2394 A	3061 A
1.30 MeV	1.055E+02	1.591E-01	2.22 um	2446 A	3166 A
1.40 MeV	1.040E+02	1.501E-01	2.38 um	2498 A	3270 A
1.50 MeV	1.023E+02	1.421E-01	2.54 um	2548 A	3373 A
1.60 MeV	1.007E+02	1.349E-01	2.71 um	2599 A	3476 A
1.70 MeV	9.900E+01	1.286E-01	2.87 um	2649 A	3580 A
1.80 MeV	9.733E+01	1.228E-01	3.05 um	2699 A	3683 A
2.00 MeV	9.404E+01	1.128E-01	3.40 um	2821 A	3891 A
2.25 MeV	9.010E+01	1.026E-01	3.86 um	2989 A	4156 A
2.50 MeV	8.640E+01	9.413E-02	4.33 um	3158 A	4426 A
2.75 MeV	8.296E+01	8.709E-02	4.83 um	3331 A	4704 A

A Anhang

3.00 MeV	7.976E+01	8.109E-02	5.35 um	3508 A	4989 A

Multiply Stopping by	for Stopping Units				

5.8467E-01	eV / Angstrom				
5.8467E+00	keV / micron				
5.8467E+00	MeV / mm				
5.5828E-03	keV / (ug/cm2)				
5.5828E-03	MeV / (mg/cm2)				
5.5828E+00	keV / (mg/cm2)				
1.0000E+00	eV / (1E15 atoms/cm2)				
1.3431E-01	L.S.S. reduced units				
=====					
(C) 1984,1989,1992,1998,2003 by J.P. Biersack and J.F. Ziegler					

Gefittete Funktionen:

$$S_e^{Ag}(E) = 115.59838 + 0.00178E - 9.6229910 \cdot 10^{-6}E^2 + 1.6867 \cdot 10^{-9}E^3$$

$$S_n^{Ag}(E) = 0.32294 - 1.58595 \cdot 10^{-4}E + 2.63635 \cdot 10^{-8}E^2$$

Als Einheit für E sind MeV einzusetzen, die Einheit von S ist dann $\frac{eV \cdot cm^2}{10^{15}}$.

Berechnung der Anzahldichte der SCMOL-Schichten

Für die Berechnung der Anzahldichte der SCMOL-Schichten wurde eine hexagonale Ordnung im Schichtaufbau angenommen, wie er in Abschnitt 5.2.3 motiviert wird. Die Form der EZ ergibt sich aus der hexagonalen Anordnung der in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Ag-S-Stäbe, die die Photodimere aufspannen. Die Grundfläche der EZ entspricht einem Parallelogramm, das durch zwei im Winkel von 60° zueinanderstehende Photodimere aufgespannt wird, d.h. $F_{EZ} = 2.67 \text{ nm}^2 \sin 60^\circ$, wobei als Verbindungslänge der durch Röntgenbeugung ermittelte Stababstand von 2.76 nm angenommen wurde. Als Höhe der EZ wurde die berechnete EZ-Höhe der Ag-S-Stäbe von 0.738 nm verwendet, womit sich das Volumen der EZ zu $V_{EZ} \approx 4.55627 \text{ nm}^3$ ergibt. In jeder EZ befinden sich 3 Ag-Photodimer-Ag-Stäbe, d.h. $3 \times 78 = 234$ Atome, womit sich die Anzahldichte N zu

$$N = \frac{234 \text{ Atome}}{V_{EZ}} \approx 5.136 \cdot 10^{22} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3} \quad (\text{A.3})$$

ergibt.

Die Dichte berechnet sich mit einem Molekulargewicht M_{EZ} der EZ von 2479.47 g/mol zu

$$\rho_{\text{SCMOL}} = \frac{M_{EZ}}{N_{\text{Avogadro}} V_{EZ}} = 0.904 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{A.4})$$

A.3 RIE-Parameter für selektives Ätzen von PMMA und SiO_x



Applications Group

"PLASMALAB" PROCESS DATA SHEET

BASIC SILICON DIOXIDE ETCH PROCESS

The basic process for etching of silicon dioxide films in the "*Plasmalab*" range of RIE systems uses a reactant gas mixture of CHF₃ and Ar to provide etching which is anisotropic and selective to both photoresist, silicon and silicon nitride.

A basic etching process constituting the starting point for optimisation of etching characteristics to suit specific applications should exhibit the following desirable features:

- a load size and etching rate giving acceptable productivity
- a uniform etching rate across the work-pieces and the reactor platen
- process conditions compatible with conventional positive photoresist processing
- vertical etch profiles
- minimal substrate loss (where applicable)
- repeatable etch results from run to run
- etch process characteristics which change in a continuous and predictable fashion as process parameters are adjusted

The basic silicon dioxide etching process indicated below meets all these criteria, and can be further optimised to provide specific characteristics to suit a wide range of applications.

RECOMMENDED SYSTEM CONFIGURATION

"Plasmalab" RIE system incorporating:

- 0-1 Torr high resolution capacitance manometer
- Corrosion-resistant turbo-molecular pump or roots/rotary pump combination
- Water-cooled wafer platen
- Graphite or quartz platen cover plate
- 300 W 13.56 MHz solid state r.f. generator
- Digital close-coupled automatic impedance matching unit
- Automatic process pressure control unit

PROCESS PARAMETER RANGE

-CHF ₃ flow	25 sccm
-Ar flow	25 sccm
-Pressure	30 mTorr
-R.F. power	200 Watts
-Platen temperature	ca. 20°C

PROCESS CHARACTERISTICS

-Etch rate	25.0-70.0 nm/min.
-Etch rate uniformity	< +/- 3% (across electrode)
-Selectivity to positive photoresist	3:1- 5:1
-Selectivity to silicon nitride	2:1- 8:1
-Selectivity to silicon	>5:1

If resist burning is observed it is necessary to either increase resist hardness by pre-treatment (e.g. baking, UV curing) or to reduce RF power slightly.

Increased Ar:CHF₃ ratio should be used if profile is found to be slightly positive due to polymer deposition. However, if the positive slope is due to low selectivity to mask and sloped mask profile, then it is necessary to either improve mask profile or increase selectivity to mask (through use of higher pressure, approx 40-50mT and/or increased CHF₃ content).

Selectivity to underlying layers (e.g. Si) is achieved through formation of a thin layer of polymer on the surface. For best electrical contact to this surface it may be necessary to remove the thin polymer layer by O₂ plasma ashing. This usually happens as part of the photoresist plasma ashing process in a later step. However, if the resist is being stripped by acetone then a brief O₂ plasma is recommended for complete removal of polymer (100sccm O₂, 100mT, 100W, 15-20secs).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau eines Self-Assembled Monolayer	5
2.2	Schematischer Ablauf des Aufbaus eines SAM in Lösung	6
2.3	Schema des Wechselwirkungspotentials zwischen Decanthiol und einer Au(111)- Oberfläche	7
2.4	Alkanthiol-SAM auf Au(111)	8
2.5	Schematischer Aufbau von Ag-Thiolat-Verbindungen der Form AgSR	9
2.6	Entwicklung der kolumnaren Mizellaren Phase aus Thiolat	10
2.7	Schematischer Aufbau von Dithiolaten	11
2.8	Schema der Photodimerisation und -spaltung von Coumarin.	12
2.9	Schema der Photodimerisation eines Coumarinderivats mit Carboxyl-Substitut.	13
2.10	Schema der Photodimerisation eines Coumarinderivats mit Carboxylat-Substitut	13
2.11	Absorptionseigenschaften von 6-Methylcoumarin und daraus durch Photodimeri- sation gebildeten anti- und syn-hh-Dimeren.	14
3.1	Schematischer Aufbau des RBS-Experimentes und Spektrum einer zweikompo- nentigen Schicht.	16
3.2	Schema des RBS-Spektrums eines Multilagensystems	17
3.3	Erlaubte elektronische Übergänge zur K-Schale.	18
3.4	Strahlengang des Pulverdiffraktometers	20
3.5	Schema des verwendeten SAXS	21
3.6	Schema der Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops	23
3.7	Schema der Hauptkomponenten des REM	26
3.8	Durch Wechselwirkung mit dem Primärelektronenstrahl des REM ausgelöste Se- kundäreffekte und ihre Materialelektivität.	27
3.9	Schema der Entstehung verschiedener Arten von Rückstreu- und Sekundärelek- tronen	28
3.10	Idealisierte Energieverteilung der von einer Probe emittierten Elektronen	28
4.1	Prinzip des Magnetron-Sputterns	33
4.2	Schema des reaktiven Ionenätzens.	35
4.3	Oberflächenänderung von Ag nach Oxidation durch RIE	36
4.4	AFM-Untersuchung der Ag-Oberflächenänderung nach Oxidation durch RIE	37
4.5	Spektren der zur Photodimerisation verwendeten Lichtquellen	39
4.6	Herstellung von Stempelmaster und Stempel durch Elektronenstrahlithographie und Abformen.	41
4.7	Layout des Stempelmasters für Micro-Contact Printing	43
4.8	Schema des Stempelprozesses mit Micro-Contact Printing	44
5.1	Photodimerisation des Coumarinderivats	48
5.2	Einfluß der Metalldicke auf die SCMOL-Dicke	50
5.3	Randschärfe der SCMOL-Schichten	51
5.4	EDX-Spektrum einer fertig gewachsenen Coumarinderivatschicht	51
5.5	Coumarinderivatschichten nach RBS	52
5.6	RBS-Spektren von SCMOL-Schichten	53

5.7	SCMOL-Schichtpräparation für die Röntgenographie	56
5.8	Röntgenbeugung einer SCMOL-Schicht im Bereich von 1–50°	57
5.9	Röntgenbeugungsspektrum einer SCMOL-Schicht	58
5.10	SAXS-Beugungsspektrum einer SCMOL-Schicht	59
5.11	SAXS-Spektrum einer SCMOL-Schicht bei streifendem Einfall des Röntgenstrahls	60
5.12	Röntgenspektrum einer SCMOL-Schicht nach Temperung	61
5.13	Vergleich von Röntgenspektren von getemperten und nicht getemperten Schichten	62
5.14	Röntgenspektrum einer SCMOL nach etwa 20stündiger Temperzeit	63
5.15	Röntgenspektrum einer SCMOL aus liegenden Lamellen	64
5.16	Vergleich des Aufbaus von Alkandithiolaten und SCMOL	65
5.17	Schema des hexagonal geordneten Schichtmodells	66
5.18	Schema des lamellaren Schichttyps	67
5.19	Theoretisches Modell des Aufbaus der Ag-S-Stäbe	69
5.20	Röntgenographische Untersuchung der SCMOL-Schicht bei streifendem Einfall des Röntgenstrahls.	70
5.21	Wachstumsmechanismus der SCMOL-Entstehung	72
5.22	SCMOL auf Münzen	73
5.23	SCMOL nach Lagerung in Lösungsmittel	75
5.24	SCMOL-Abbau durch UV-Bestrahlung	76
5.25	Schichtpräparation aus der Gasphase	78
6.1	Erhalt der Randschärfe beim selbstorganisierten Höhenwachstum der SCMOL. .	82
6.2	Schema der Positiv-Lithographie	83
6.3	REM-Aufnahmen einer mit Positiv-Lithographie erzeugten SCMOL	85
6.4	AFM-Topographie und Profil einer mit Positiv-Lithographie erzeugten SCMOL- Linie	86
6.5	Schematische Darstellung der Negativ-Lithographie	87
6.6	REM-Aufnahme einer mit Negativ-Lithographie strukturierten SCMOL-Schicht .	89
6.7	REM-Aufnahme einer mit Negativ-Lithographie strukturierten SCMOL-Schicht mit einem Aspektverhältnis größer 1	90
6.8	Herstellung verdeckter Kanäle durch Bottom-Up-Lithographie	91
6.9	Nanobrücke durch Negativ-Lithographie	93
6.10	Vorstrukturierung mit »Molecular Editing«	94

Tabellenverzeichnis

3.1	Interferenzfarben der metall-organischen Schicht bei verschiedenen Dicken.	21
4.1	RIE-Ätzprozeß zur Masterherstellung für μ CP.	37
4.2	Lösungen, die für den metall-organischen Schichtaufbau, die SAM-Bildung und als Stempeltinte benutzt wurden.	39
5.1	RBS-Probendaten	53
5.2	RBS-Auswertung der Elementverteilungen und Schichtdicken	54
5.3	Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Ag-S-Stäbe	71
5.5	Schichtbildung auf verschiedenen Metallsubstraten	73
5.6	SCMOL-Schichtwachstum mit anderen zwei- oder mehrfach thiolterminierten Molekülen.	77

Literaturverzeichnis

- [1] A. Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, San Diego, 1991.
- [2] F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65(5-8):151–256, 2000.
- [3] X. H. Chen, L. M. Tolbert, C. L. Henderson, D. W. Hess, and J. Ruhe. Polymer pattern formation on SiO₂ surfaces using surface monolayer initiated polymerization. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 19(6):2013–2019, 2001.
- [4] M. Pomerantz, A. Segmüller, L. Netzer, and J. Sagiv. Coverage of Si substrates by self-assembling monolayers and multilayers as measured by IR, wettability and X-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 132(1-4):153–162, 1985.
- [5] N. Tillman, A. Ulman, and T. L. Penner. Formation of Multilayers by Self-Assembly. *Langmuir*, 5(1):101–111, 1989.
- [6] S. D. Evans, T. M. Flynn, and A. Ulman. Self-Assembled Multilayer Formation on Pre-defined Templates. *Langmuir*, 11(10):3811–3814, 1995.
- [7] M. Brust, P. M. Blass, and A. J. Bard. Self-assembly of photoluminescent copper(I)-dithiol multilayer thin films and bulk materials. *Langmuir*, 13(21):5602–5607, 1997.
- [8] P. Ghosh, W. M. Lackowski, and R. M. Crooks. Two new approaches for patterning polymer films using templates prepared by microcontact printing. *Macromolecules*, 34(5):1230–1236, 2001.
- [9] G. Ciamician and P. Silber. Chemische Lichtwirkungen: Coumarin in Alkohol. *Chemische Berichte*, 35:4128–4131, 1902.
- [10] A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4):1533–1554, 1996.
- [11] J. L. Wilbur and G. M. Whitesides. Self-Assembly und Self-Assembled Monolayers in Micro- and Nanofabrication. In G. Timp, editor, *Nanotechnology*, book chapter 8, pages 331–369. Springer, 1999.
- [12] N. Sandhyarani and T. Pradeep. Current understanding of the structure, phase transitions and dynamics of self-assembled monolayers on two- and three-dimensional surfaces. *International Reviews in Physical Chemistry*, 22(2):221–262, 2003.
- [13] A. S. Duwez. Exploiting electron spectroscopies to probe the structure and organization of self-assembled monolayers: a review. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 134(2-3):97–138, 2004.
- [14] Y. Yamamoto, H. Nishihara, and K. Aramaki. Self-Assembled Layers of Alkanethiols on Copper for Protection Against Corrosion. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(2):436–443, 1993.

- [15] H. Zhang, S. W. Chung, and C. A. Mirkin. Fabrication of sub-50-nm solid-state nanostructures on the basis of dip-pen nanolithography. *Nano Letters*, 3(1):43–45, 2003.
- [16] R. Okada, T. Miyadera, T. Shimada, A. Koma, K. Ueno, and K. Saiki. Methyl-terminated Si(111) surface as the ultra thin protection layer to fabricate position-controlled alkyl SAMs by using atomic force microscope anodic oxidation. *Surface Science*, 552(1-3):46–52, 2004.
- [17] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, and C. A. Mirkin. ‘Dip-pen’ nanolithography. *Science*, 283(5402):661–663, 1999.
- [18] L. H. Dubois and R. G. Nuzzo. Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic-Surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43:437–463, 1992.
- [19] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, and R. G. Nuzzo. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of Normal-Alkanethiols on the Coinage Metal-Surfaces, Cu, Ag, Au. *Journal of the American Chemical Society*, 113(19):7152–7167, 1991.
- [20] G. H. Yang and G. Y. Liu. New insights for self-assembled monolayers of organothiols on Au(111) revealed by scanning tunneling microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(34):8746–8759, 2003.
- [21] O. Dannenberger, M. Buck, and M. Grunze. Self-assembly of n-alkanethiols: A kinetic study by second harmonic generation. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(12):2202–2213, 1999.
- [22] T. Y. B. Leung, M. C. Gerstenberg, D. J. Lavrich, G. Scoles, F. Schreiber, and G. E. Poirier. 1,6-hexanedithiol monolayers on Au(111): A multitechnique structural study. *Langmuir*, 16(2):549–561, 2000.
- [23] K. Kobayashi, J. Umemura, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige. Structural study on self-assembled monolayers of alkanedithiol molecules. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 37(3A):L297–L299, 1998.
- [24] H. Rieley, G. K. Kendall, F. W. Zemicael, T. L. Smith, and S. H. Yang. X-ray studies of self-assembled monolayers on coinage metals. 1. Alignment and photooxidation in 1,8-octanedithiol and 1-octanethiol on Au. *Langmuir*, 14(18):5147–5153, 1998.
- [25] W. Deng, L. Yang, D. Fujita, H. Nejoh, and C. Bai. Silver ions adsorbed to self-assembled monolayers of alkanedithiols on gold surfaces form Ag-dithiol-Au multilayer structures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 71(6):639–642, 2000.
- [26] I. G. Dance, K. J. Fisher, R. M. H. Banda, and M. L. Scudder. Layered Structure of Crystalline Compounds AgSR. *Inorganic Chemistry*, 30(2):183–187, 1991.
- [27] A. N. Parikh. Characterization of Chain Molecular Assemblies in Long-Chain, Layered Silver Thiolates: A Joint Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:2850, 1999.
- [28] J. F. Bardeau, A. N. Parikh, J. D. Beers, and B. I. Swanson. Phase behavior of a structurally constrained organic-inorganic crystal: Temperature-dependent infrared spectroscopy of silver n-dodecanethiolate. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(3):627–635, 2000.
- [29] M. J. Baena, P. Espinet, M. C. Lequerica, and A. M. Levelut. Mesogenic Behavior of Silver Thiolates with Layered Structure in the Solid-State – Covalent Soaps. *Journal of the American Chemical Society*, 114(11):4182–4185, 1992.

- [30] H. G. Fijolek, J. R. Grohal, J. L. Sample, and M. J. Natan. A facile trans to gauche conversion in layered silver butanethiolate. *Inorganic Chemistry*, 36(4):622–628, 1997.
- [31] P. Espinet, M. C. Lequerica, and J. M. Martin-Alvarez. Synthesis, structural characterization and mesogenic behavior of copper(I) n-alkylthiolates. *Chemistry-A European Journal*, 5(7):1982–1986, 1999.
- [32] F. Bensebaa, T. H. Ellis, E. Kruus, R. Voicu, and Y. Zhou. Characterization of self-assembled bilayers: Silver-alkanethiolates. *Langmuir*, 14(22):6579–6587, 1998.
- [33] F. Bensebaa, T. H. Ellis, E. Kruus, R. Voicu, and Y. Zhou. The self-assembly of a layered material: metal-alkanethiolate bilayers. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, 76(11):1654–1659, 1998.
- [34] N. Sandhyarani and T. Pradeep. An investigation of the structure and properties of layered copper thiolates. *Journal of Materials Chemistry*, 11(4):1294–1299, 2001.
- [35] I. G. Dance. The Structural Chemistry of Metal Thiolate Complexes. *Polyhedron*, 5(5):1037–1104, 1986.
- [36] R. Voicu, A. Badia, F. Morin, R. B. Lennox, and T. H. Ellis. Structure and dynamics of selectively deuterated self-assembled silver n-octadecanethiolate layered materials. *Chemistry of Materials*, 13(7):2266–2271, 2001.
- [37] H. G. Fijolek, P. GonzalezDuarte, S. H. Park, S. L. Suib, and M. J. Natan. Structure-spectroscopy correlations in silver thiolates: Application to the structure of silver 1,5-pentanedithiolate. *Inorganic Chemistry*, 36(23):5299–5305, 1997.
- [38] H. J. Choi, S. W. Han, S. J. Lee, and K. Kim. Temperature-dependent FT-IR spectroscopy study of silver 1,9-nonanedithiolate. *Applied Spectroscopy*, 55(8):1085–1091, 2001.
- [39] R. O’Kennedy and R. Douglas Thornes, editors. *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*. John Wiley, New York, 1997.
- [40] R. M. Christie and C. H. Lui. Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins. *Dyes and Pigments*, 42(1):85–93, 1999.
- [41] R. M. Christie and C. H. Lui. Studies of fluorescent dyes: part 2. An investigation of the synthesis and electronic spectral properties of substituted 3-(2'-benzimidazolyl)coumarins. *Dyes and Pigments*, 47(1-2):79–89, 2000.
- [42] G. S. Hammond, C. A. Stout, and A. A. Lamola. Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXV. The Photodimerization of Coumarin. *Journal of the American Chemical Society*, 86:3103–3106, 1964.
- [43] H. Morrison, H. Curtis, and T. McDowell. Solvent Effects on the Photodimerization of Coumarin. *Journal of the American Chemical Society*, 88(23):5415–5419, 1966.
- [44] R. Hoffman, P. Wells, and H. Morrison. Organic Photochemistry. XII. Further Studies on the Mechanism of Coumarin Photodimerization. Observation of an Unusual 'Heavy Atom' Effect. *Journal of Organic Chemistry*, 36:102–108, 1971.
- [45] L. H. Leenders, L. Schouteden, and F. C. De Schryver. Photochemistry of Nonconjugated Bichromophoric Systems. Cyclomerization of 7,7'-Polynethylenedioxy coumarins and Polymethylenedicarboxylic Acid (7-Coumarinyl) Diesters. *Journal of Organic Chemistry*, 38(5):957–966, 1973.

- [46] T. Wolff and H. Gorner. Photodimerization of coumarin revisited: Effects of solvent polarity on the triplet reactivity and product pattern. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(2):368–376, 2004.
- [47] K. Gnanaguru, N. Ramasubbu, K. Venkatesan, and V. Ramamurthy. A Study on the Photochemical Dimerization of Coumarins in the Solid. *Journal of Organic Chemistry*, 50:2337–2346, 1985.
- [48] J. N. Moorthy, K. Venkatesan, and R. G. Weiss. Photodimerization of Coumarins in Solid Cyclodextrin Inclusion Complexes. *Journal of Organic Chemistry*, 57(12):3292–3297, 1992.
- [49] W. J. Li, V. Lynch, H. Thompson, and M. A. Fox. Self-assembled monolayers of 7-(10-thiodecoxy)coumarin on gold: Synthesis, characterization, and photodimerization. *Journal of the American Chemical Society*, 119(31):7211–7217, 1997.
- [50] Y. Chen and C. S. Jean. Polyethers containing coumarin dimer components in the main chain .2. Reversible photocleavage and photopolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(9):1759–1768, 1997.
- [51] K. Muthuramu and V. Ramamurthy. Photodimerization of coumarin in aqueous and micellar media. *Journal of Organic Chemistry*, 47(20):3976–3979, 1982.
- [52] F. D. Lewis, D. K. Howard, and J. D. Oxman. Lewis acid catalysis of coumarin photodimerization. *Journal of the American Chemical Society*, 105(10):3344–3345, 1983.
- [53] F. D. Lewis and S. V. Barancyk. Lewis Acid Catalysis of Photochemical-Reactions. 8. Photodimerization and Cross-Cycloaddition of Coumarin. *Journal of the American Chemical Society*, 111(23):8653–8661, 1989.
- [54] X. L. Yu, D. Scheller, O. Rademacher, and T. Wolff. Selectivity in the photodimerization of 6-alkylcoumarins. *Journal of Organic Chemistry*, 68(19):7386–7399, 2003.
- [55] D. V. Rao, H. Ulrich, E. A. Stuber, and A. A. R. Sayigh. Über die Photocyclodimerisation substituierter Cumarine. *Chemische Berichte*, 106:388, 1973.
- [56] C. Graf, W. Scharl, and N. Hugenberg. Photoinduced cluster formation of coumarin-labeled organosilicon micronetworks. *Advanced Materials*, 12(18):1353–1356, 2000.
- [57] R. D. Nikolova, G. N. Vayssilov, N. Rodios, and A. Bojilova. Regio- and stereoselective [2+2] photodimerization of 3-substituted 2-alkoxy-2-oxo-2h-1,2-benzoxaphosphorines. *Molecules*, 7(5):420–432, 2002.
- [58] W-K. Chu, J. W. Mayer, and M-A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, 1978.
- [59] L. Palmetshofer. Rutherford Back-scattering Spectroscopy (RBS). In H. Bubert and H. Jenett, editors, *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, book chapter 3.5, pages 141–149. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [60] J. R. Tesmer and M. Nastasi, editors. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995.
- [61] J. F. Ziegler. *Stopping Powers and Ranges of Ions in Matter*, volume 2–6. Pergamon Press, 1977-1985.

- [62] R. Schneider. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). In H. Bubert and H. Jenett, editors, *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, book chapter 4.2, pages 194–208. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [63] W. Kleber, H. J. Bautsch, and J. Bohm. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik Berlin, Berlin, 8. edition, 1998.
- [64] STOE & CIE GmbH, Hilpertstraße 10, D-64295 Darmstadt. *Bedienungsanleitung STOE Transmissions-Diffraktometer-System STADI P*, 1999.
- [65] Bruker AXS GmbH, Östliche Rheinbrückenstr. 49, D-76187 Karlsruhe. *Nanostar – enter the universe of nanostructure analysis*, 2003. Product flyer H88-E00007.
- [66] A. Vašiček. *Optics of thin films*. North-Holland Publishing Group, Amsterdam, 1960.
- [67] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [68] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy And Spectroscopy: Methods and application*. Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [69] R. J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Raabe, W. M. Heck, and B. Parkinson, editors. *Procedures in Scanning Probe Microscopies*. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [70] D. A. Bonell, editor. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Application*. John Wiley & Sons, New York, 2. edition, 2001.
- [71] E. Meyer, H. J. Hug, and R. Bennewitz. *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. Springer, Berlin, 2004.
- [72] R. M. Nyffenegger and R. M. Penner. Nanometer-scale surface modification using the scanning probe microscope: Progress since 1991. *Chemical Reviews*, 97(4):1195–1230, 1997.
- [73] M. Heyde, K. Rademann, B. Cappella, M. Geuss, H. Sturm, T. Spangenberg, and H. Niehus. Dynamic plowing nanolithography on polymethylmethacrylate using an atomic force microscope. *Review of Scientific Instruments*, 72(1):136–141, 2001.
- [74] M. Müller, T. Fiedler, R. Gröger, T. Koch, S. Walheim, C. Obermair, and T. Schimmel. Controlled structuring of mica surfaces with the tip of an atomic force microscope by mechanically induced local etching. *Surface and Interface Analysis*, 36(2):189–192, 2004.
- [75] S. Xu and G. Y. Liu. Nanometer-scale fabrication by simultaneous nanoshaving and molecular self-assembly. *Langmuir*, 13(2):127–129, 1997.
- [76] S. Xu, S. Miller, P. E. Laibinis, and G. Y. Liu. Fabrication of nanometer scale patterns within self-assembled monolayers by nanografting. *Langmuir*, 15(21):7244–7251, 1999.
- [77] J. I. Goldstein, A. D. Romig, D. E. Newbury, C. E. Lyman, P. Echlin, C. Fiori, D. C. Joy, and E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. Plenum Press, New York, 2. edition, 1992.
- [78] P. F. Schmidt, L. J. Balk, R. Blaschke, W. Bröcker, E. Demm, L. Engel, R. Göcke, H. Hantsche, R. Hauert, R. E. Krefting, Th. Müller, H. Raith, M. Roth, and J. Woodtli. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994.

- [79] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland. *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis, London and New York, 3. edition, 2001.
- [80] H. Jaksch. Field emission sem for true surface imaging and analysis. *Materials World*, 4(10):583–584, 1996.
- [81] D. B. Wittry. 4th International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis, page 168, Paris, 1966. Hermann.
- [82] K. F. J. Heinrich. 4th International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis, page 159, Paris, 1966. Hermann.
- [83] K. Nikawa. Applications of Focused Ion-Beam Technique to Failure Analysis of Very Large-Scale Integrations – A Review. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 9(5):2566–2577, 1991.
- [84] M. J. Vasile, R. Nassar, J. Xie, and H. Guo. Microfabrication techniques using focused ion beams and emergent applications. *Micron*, 30(3):235–244, 1999.
- [85] L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie. A review of focused ion beam milling techniques for tem specimen preparation. *Micron*, 30(3):197–204, 1999.
- [86] S. T. Davies and B. Khamsehpour. Focused ion beam machining and deposition for nanofabrication. *Vacuum*, 47(5):455–462, 1996.
- [87] S. Reyntjens and R. Puers. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(4):287–300, 2001.
- [88] A. A. Tseng. Recent developments in micromilling using focused ion beam technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14:R15–R34, 2004.
- [89] R. Sherman, D. Hirt, and R. Vane. Surface Cleaning with the Carbon-Dioxide Snow Jet. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 12(4):1876–1881, 1994.
- [90] A. Weill. The spin coating process mechanism. In M. J. Kelly and C. Weisbuch, editors, *The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices*, volume 13 of *Springer Proceedings in Physics*, pages 51–58. Springer, 1986.
- [91] C. W. Extrand. Spin-Coating of Very Thin Polymer-Films. *Polymer Engineering and Science*, 34(5):390–394, 1994.
- [92] D. W. Schubert and T. Dunkel. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations*, 7(5):314–321, 2003.
- [93] S. Walheim. *Micrometer and Sub-Micrometer Structure Formation of Phase Separating Polymer Films*. Thesis/dissertation, Universität Konstanz, 2000.
- [94] Stephen Rosnagel. Sputtering and sputter deposition. In Krishna Seshan, editor, *Handbook of Thin-Film Deposition, Processes and Technologies*, book chapter 8, pages 319–348. Noyes Publications, 2nd edition, 2002.
- [95] Gerhard Kienel. *Anwendungen Teil I*, volume 4 of *Vakuumbeschichtung*. VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1 edition, 1993.
- [96] K. Meyer, I. K. Schuller, and C. M. Falco. Thermalization of sputtered atoms. *Journal of Applied Physics*, 52(9):5803–5805, 1981.

- [97] J. W. Coburn and F. W. Harold. Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—an important effect in plasma etching. *Journal of Applied Physics*, 50(5):3189–3196, 1979.
- [98] W. Lang. Silicon microstructuring technology. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 17(1):1–55, 1996.
- [99] J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, and S. V. Atre. Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, α, ω -Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates - Understanding Attachments Between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 117(37):9529–9534, 1995.
- [100] Ulrike Weckenmann, Silvia Mittler, Kai Naumann, and Roland A. Fischer. Ordered Self-Assembled Monolayers of 4,4'-Biphenyldithiol on Polycrystalline Silver: Suppression of Multilayer Formation by Addition of Tri-n-butylphosphine. *Langmuir*, 18:5479–5486, 2003.
- [101] N. Mohri, M. Inoue, Y. Arai, and K. Yoshikawa. Kinetic-Study on Monolayer Formation with 4-Aminobenzenethiol on A Gold Surface. *Langmuir*, 11(5):1612–1616, 1995.
- [102] N. Mohri, S. Matsushita, M. Inoue, and K. Yoshikawa. Desorption of 4-aminobenzenethiol bound to a gold surface. *Langmuir*, 14(9):2343–2347, 1998.
- [103] H. A. Biebuyck, N. B. Larsen, E. Delamarche, and B. Michel. Lithography beyond light: Microcontact printing with monolayer resists. *IBM Journal of Research and Development*, 41(1-2):159–170, 1997.
- [104] Y. N. Xia and G. M. Whitesides. Soft lithography. *Angewandte Chemie-International Edition*, 37(5):551–575, 1998.
- [105] B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J. P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz, and H. Wolf. Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution printing. *IBM Journal of Research and Development*, 45(5):697–719, 2001.
- [106] J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rimberg, K. A. Smith, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. *Chemical Physics Letters*, 303(1-2):125–129, 1999.
- [107] A. Kumar and G. M. Whitesides. Features of Gold Having Micrometer to Centimeter Dimensions Can be Formed Through A Combination of Stamping with An Elastomeric Stamp and An Alkanethiol Ink Followed by Chemical Etching. *Applied Physics Letters*, 63(14):2002–2004, 1993.
- [108] N. B. Larsen, H. Biebuyck, E. Delamarche, and B. Michel. Order in microcontact printed self-assembled monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 119(13):3017–3026, 1997.
- [109] L. Libioulle, A. Bietsch, H. Schmid, B. Michel, and E. Delamarche. Contact-inking stamps for microcontact printing of Alkanethiols on gold. *Langmuir*, 15(2):300–304, 1999.
- [110] D. Losic, J. G. Shapter, and J. J. Gooding. Concentration dependence in microcontact printing of self-assembled monolayers (SAMs) of alkanethiols. *Electrochemistry Communications*, 3(12):722–726, 2001.

- [111] G. Bar, S. Rubín, A. N. Parikh, B. I. Swanson, T. A. Zawodzinski, and M. H. Whangbo. Scanning force microscopy study of patterned monolayers of alkanethiols on gold. Importance of tip-sample contact area in interpreting force modulation and friction force microscopy images. *Langmuir*, 13(3):373–377, 1997.
- [112] H-H. Perkampus. *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, volume 2. VCH, Weinheim, 2. edition, 1992.
- [113] Y. Xia, E. Kim, and G. M. Whitesides. Microcontact printing of alkanethiols on silver and its application in microfabrication. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(3):1070–1079, 1996.
- [114] M. Geissler, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel, and E. Delamarche. Defect-tolerant and directional wet-etch systems for using monolayers as resists. *Langmuir*, 18(6):2374–2377, 2002.
- [115] M. Geissler, H. Schmid, B. Michel, and E. Delamarche. Selective wet-etching of microcontact-printed cu substrates with control over the etch profile. *Microelectronic Engineering*, 67-8:326–332, 2003.
- [116] O. Chailapakul, L. Sun, C. J. Xu, and R. M. Crooks. Interactions Between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules .7. Comparison of Self-Assembling N-Alkanethiol Monolayers Deposited on Gold from Liquid and Vapor-Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 115(26):12459–12467, 1993.
- [117] X. M. Zhao, J. L. Wilbur, and G. M. Whitesides. Using two-stage chemical amplification to determine the density of defects in self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold. *Langmuir*, 12(13):3257–3264, 1996.
- [118] Y. N. Xia, X. M. Zhao, E. Kim, and G. M. Whitesides. A selective etching solution for use with patterned self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold. *Chemistry of Materials*, 7(12):2332–2337, 1995.
- [119] E. Delamarche, M. Geissler, H. Wolf, and B. Michel. Positive microcontact printing. *Journal of the American Chemical Society*, 124(15):3834–3835, 2002.
- [120] E. Delamarche, H. Schmid, A. Bietsch, N. B. Larsen, H. Rothuizen, B. Michel, and H. Biebuyck. Transport mechanisms of alkanethiols during microcontact printing on gold. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(18):3324–3334, 1998.
- [121] R. Kemnitzer, Th. Koch, J. Küppers, M. Lux-Steiner, and Th. Schimmel. Atomic-Scale Processes of Tribomechanical Etching Studied by Atomic Force Microscopy on the Layered Material NbSe₂. In B. Bushan, editor, *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between Macro- and Micro/Nanoscale Tribology*, NATO-ASI Series, pages 495–502. Kluwer, Dordrecht, 2001.
- [122] M. Müller, Th. Fiedler, and Th. Schimmel. Nanostructuring of Calcite Surfaces by Tribomechanical Etching with the Tip of an Atomic Force Microscope. In B. Bushan, editor, *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between Macro- and Micro/Nanoscale Tribology*, NATO-ASI Series, pages 487–494. Kluwer, Dordrecht, 2001.
- [123] G. Y. Liu and M. B. Salmeron. Reversible Displacement of Chemisorbed N-Alkanethiol Molecules on Au(111) Surface - An Atomic-Force Microscopy Study. *Langmuir*, 10(2):367–370, 1994.

- [124] S. D. Evans, A. Ulman, K. E. Goppertberarducci, and L. J. Gerenser. Self-assembled multilayers of omega-mercaptoalkanoic acids - selective ionic interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 113(15):5866–5868, 1991.
- [125] J. Gunther and S. I. Stupp. Surface patterns of supramolecular materials. *Langmuir*, 17(21):6530–6539, 2001.
- [126] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, and A. Amstutz. Supramolecular materials: Self-organized nanostructures. *Science*, 276(5311):384–389, 1997.

Literaturverzeichnis