

# Nanokontaktlithographie auf Basis templatinduzierter Selbstorganisation amphiphiler Blockcopolymere

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Tobias Jörg Heiler  
aus Schwetzingen

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Dezember 2011

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

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Heinz Kalt



# Inhaltsverzeichnis

<b>Synonyme</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundbegriffe</b>	<b>5</b>
2.1 Blockcopolymere . . . . .	5
2.1.1 Konfiguration . . . . .	5
2.1.2 Konformation . . . . .	6
2.1.3 Mikrophasenseparation . . . . .	7
2.1.4 Morphologien dünner Polymerfilme . . . . .	9
2.1.5 Das Diblockcopolymer PB-PEO . . . . .	12
2.2 Ultradünne organische Monolagen . . . . .	18
2.2.1 Selbstorganisierende Monolagen . . . . .	18
2.2.2 Polymer-Brush . . . . .	20
2.2.3 Hydrophobine . . . . .	21
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>25</b>
3.1 Rasterkraftmikroskopie . . . . .	25
3.1.1 Allgemeiner Aufbau . . . . .	25
3.1.2 Wechselwirkungskräfte . . . . .	27
3.1.3 Kraft-Abstands-Kurve . . . . .	28
3.1.4 Betriebsmodi . . . . .	30
3.1.5 Abbildung von Polymerfilmen im Tapping Mode . . . . .	32
3.2 Elektronenmikroskopie . . . . .	34
3.3 Optische Mikroskopie . . . . .	36
3.4 Reflektometrie . . . . .	37
3.5 Ellipsometrie . . . . .	38
3.6 Wasserkontaktwinkelmessung . . . . .	39
<b>4 Präparative Methoden</b>	<b>41</b>
4.1 Allgemeine Methoden . . . . .	41
4.1.1 Aufdampfen von Metallschichten . . . . .	41
4.1.2 Substratreinigung mittels Snowjet . . . . .	42
4.1.3 Präparation von Polymerschichten . . . . .	44
4.1.4 Vapour-Annealing . . . . .	45
4.1.5 Vulkanisation . . . . .	46
4.1.6 Nasschemisches Ätzen . . . . .	48
4.2 Lithographieverfahren für die Templatherstellung . . . . .	50
4.2.1 Präparation organischer Monolagen . . . . .	50
4.2.2 Polymer-Blend-Lithographie . . . . .	53

4.2.3	AFM-Lithographie . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Nanokontaktdrucken</b>	<b>61</b>
5.1	Prinzip des Nanokontaktdruckens . . . . .	62
5.2	Untersuchte Prozessschritte . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Lithographie organischer Monolagen</b>	<b>67</b>
6.1	Selbstorganisierende Monolagen . . . . .	67
6.2	Hydrophobine . . . . .	72
6.3	PS-Brush . . . . .	79
6.4	Vergleich der Strukturierungseigenschaften von PS-Brush und FDTS . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Amphiphile Blockcopolymerer zur Übertragung der chemischen Information</b>	<b>93</b>
7.1	PI-PVP . . . . .	94
7.1.1	PI-PVP auf vorstrukturiertem OTS/SiO <sub>x</sub> -Substrat . . . . .	94
7.1.2	PI-PVP auf vorstrukturiertem ODT/Gold-Substrat . . . . .	99
7.1.3	Zusammenfassung/Grenzflächenmorphologie PI-PVP auf OTS und ODT . . . . .	101
7.2	PB-PEO . . . . .	103
7.2.1	Nanokontaktdrucken unter Verwendung von PB-PEO . . . . .	103
7.2.2	Erzielte Auflösung . . . . .	105
7.2.3	Symmetrische Strukturen unter Ausschluss der Zylindermorphologie	108
7.2.4	Alterung der Stempel . . . . .	110
7.2.5	Grenzflächenmorphologie . . . . .	112
7.2.6	Zusammenfassung . . . . .	123
<b>8</b>	<b>Inversion des Stempelergebnisses</b>	<b>127</b>
8.1	Positiv-Stempel . . . . .	127
8.2	Erzielte Auflösung . . . . .	127
8.3	Beschreibung der Inversion . . . . .	130
8.3.1	Modell . . . . .	130
8.3.2	Indizien . . . . .	132
8.3.3	Grenzflächenmorphologie und Wege zum Positiv-Stempel . . . . .	136
8.4	Zusammenfassung . . . . .	140
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>143</b>

# Synonyme

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop
<b>amu</b>	Atomare Masseneinheit
<b>APTES</b>	(3-Aminopropyl)trichlorsilan
<b>BCP</b>	Blockcopolymer
<b>DCPO</b>	Dicumylperoxid
<b>FDTS</b>	1H,1H,2H,2H Perfluordekyltrichlorsilan
<b>LFM</b>	Lateral Force Mode
<b>MPS</b>	Mikrophasenseparation
<b>MUD</b>	Merkaptoundekanol
<b>ODT</b>	Oktadekanthiol
<b>OTS</b>	Oktadekyltrichlorsilan
<b>PB</b>	Polybutadien
<b>PDES</b>	Polydiethylsiloxan
<b>PEO</b>	Polyethylenoxid
<b>PI</b>	Polyisopren
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PS</b>	Polystyrol
<b>PVP</b>	Polyvinylpyridin
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>SAM</b>	Self-Assembled Monolayer, Selbstorganisierende Monolagen
<b>SSL</b>	Strong-Segregation-Limit
<b>STM</b>	Rastertunnelmikroskop
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop
<b>WSL</b>	Weak-Segregation-Limit



# 1 Einleitung

Ein wichtiges Ziel der Nanotechnologie stellt die Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Metall- und Halbleiterstrukturen auf der Nanometerskala dar. Diese wurden bisher hauptsächlich durch Ultraviolett (UV)- bzw. Extrem-UV-Lithographie und Elektronenstrahl-Lithographie realisiert. Mit diesen Verfahren ist es möglich, vorgegebene laterale Muster mit einer Auflösung von weit unter hundert Nanometern zu erzeugen. Sie sind jedoch mit großem technischem Aufwand und entsprechend hohen Kosten verbunden.

Seit etwa zwei Jahrzehnten wird daher im Bereich der Polymerphysik nach alternativen Lithographiemethoden gesucht. Die Grundlage für die Forschung auf diesem Gebiet liefert die sogenannte Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren, durch die Domänen der einzelnen Komponenten mit einer typischen Korrelationslänge von  $L_0 = 40$  nm entstehen [1]. Unter Ausnutzung dieses Selbstorganisationsprozesses lassen sich innerhalb weniger Sekunden großflächig periodische Polymerstrukturen auf Substraten erzeugen [2–5]. Russel et al. konnten beispielsweise für ein symmetrisch aufgebautes Blockcopolymer mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie eine Morphologie aus parallel zum Substrat liegenden Lamellen beobachten.

Eine der ersten Anwendungen zum Strukturieren von Silizium wurde in der Gruppe von P. M. Chaikin umgesetzt [6]. Sie erzeugten eine Lochmaske, bestehend aus periodisch angeordneten Löchern in einem Polymerfilm mit Lochdurchmessern von 13 nm, die sie in das Silizium übertragen konnten, und demonstrierten damit das Potential dieses Ansatzes als alternative Lithographiemethode. Black et al. (IBM) gelang es in den Folgejahren, auf Basis solcher Polymermasken hocheffektive Kondensatoren und nanoporöse Membranen zu verwirklichen [7–9].

Für viele lithographische Anwendungen ist es jedoch erforderlich, Masken mit frei definierbaren lateralen Strukturen herzustellen. Erste Untersuchungen von Heier et al. ergaben, dass sich die Morphologie dünner amphiphiler Blockcopolymerfilme durch die Vorgabe eines chemischen Musters auf dem Substrat beeinflussen lässt [10]. Die Strukturgröße der mittels Mikrokontaktdruck erzeugten Muster (Mikrometerbereich) lag dabei weit über der für die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren charakteristischen Korrelationslänge von wenigen Nanometern. Für eine direkte Steuerung der einzelnen Blockcopolymerdomänen muss die laterale Auflösung des Musters jedoch im Bereich dieser Korrelationslänge liegen. Das Studium dieser gesteuerten Selbstassemblierung wird seit einigen Jahren von mehreren Gruppen vorangetrieben [11–18]. Für die Herstellung der chemischen Muster wurden bisher aufgrund der hohen Anforderungen an die Auflösung Extrem-UV-Interferenzlithographie [12–15] und Elektronenstrahl-Lithographie [15–17] eingesetzt.

Parallel zu dieser Entwicklung einer alternativen Lithographie mit Blockcopolymeren hat sich mit dem sogenannten Mikrokontaktdruckverfahren eine weitere Lithographie-

methode etabliert [19]. Sie basiert auf der Herstellung topographischer Stempel, mit denen in sehr kurzer Zeit großflächig und beliebig oft wiederholbar Molekülmonolagen auf metallischen Substraten erzeugt werden können. Diese Monolagenmuster können zum einen eingesetzt werden, um die Substratoberflächen chemisch zu funktionalisieren, sie können zum anderen aber auch als Resist bei einem nachfolgenden Ätzprozess dienen, was die Herstellung topographischer metallischer Strukturen ermöglicht. Aufgrund der für gewöhnlich geringen mechanischen Stabilität des Stempels (Silikon) ist die Anwendung dieses Verfahrens jedoch auf die Herstellung mikrometergroßer Strukturen begrenzt. Die Herstellung solcher Mikrokontaktstempel ist vergleichsweise kostengünstig und einfach. Durch Optimierung des Stempelaufbaus lassen sich mittlerweile bis zu etwa 100 nm kleine Strukturen erzielen [20–23], was dann allerdings wieder mit hohem technischem Aufwand verbunden ist, womit diese Technik ihren wesentlichen Vorteil verliert. Das hierzu von Dai et al. vorgestellte Verfahren zur Herstellung solcher hochauflösender Stempel setzt beispielsweise den Einsatz von Elektronenstrahlolithographie für jeden einzelnen Stempel voraus.

In unserer Arbeitsgruppe wurde in den letzten Jahren die Idee verfolgt, den vielversprechenden Ansatz der Blockcopolymerlithographie und deren Auflösungsvermögen mit den Möglichkeiten eines parallelen Stempelverfahrens zu kombinieren [24].

Dieses sogenannte Nanokontaktdruckverfahren beruht auf der Übertragung eines auf einem topographiefreien, chemisch heterogenen Substrat (**Master**) vorgegebenen Musters in die Grenzflächenmorphologie eines amphiphilen Blockcopolymerfilms. Dieser geordnet phasenseparierte Polymerfilm wird mit einer Stempelmasse chemisch vernetzt, wodurch er vom Substrat abgezogen werden kann und somit die Unterseite eines **Stempels** bildet. Die beiden Komponenten des Blockcopolymers weisen eine hohe Selektivität bezüglich der Aufnahme und Abgabe von „Tinten“-Molekülen auf. Diese Selektivität wird ausgenutzt, um das auf dem Master vorgegebene Muster in Form einer Monolage dieser Moleküle auf einen Münzmetallfilm (**Gold**) zu übertragen. Die Unterseite des Stempels wird dazu kurzzeitig in Kontakt mit dem Metallfilm gebracht. Die auf dem Metall assemblierten „Tinten“-Moleküle dienen in einem nachfolgenden nasschemischen Ätzschritt als Resist, wodurch metallische topographische Strukturen erzeugt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die einzelnen Prozessschritte des Nanokontaktdruckverfahrens im Hinblick auf die Qualität der erzeugten Metallstrukturen systematisch untersucht. Grundlage dafür waren Erkenntnisse über das Selbstassemblierungsverhalten amphiphiler Blockcopolymere auf verschiedenen chemisch heterogenen Oberflächen (Master). Die Arbeit gliedert sich daher im Wesentlichen in zwei Teile:

- **Die Untersuchung ultradünner organischer Monolagen**

Um den für die Übertragung des vorgegebenen Musters in den Polymerfilm notwendigen chemischen Kontrast auf dem Master zu erzeugen, wurden auf Basis monolagenbildender Moleküle chemisch heterogene Oberflächen präpariert. Dies erfolgte zum einen mithilfe einer dafür entwickelten Polymer-Blend-Lithographie und zum anderen durch das Entfernen bzw. Ersetzen der Monolagen mithilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM).

Im Einzelnen wurden folgende Systeme untersucht:



---

thiol- und silanbasierende selbstorganisierende Monolagen (SAMs), Monolagen aus einem, auf der Oberfläche bestimmter Pilze vorkommenden Protein (Hydrophobin) und vinylterminierte Polystyrolbürsten (PS-Brushes). Dabei stellten sich vor allem die etwa 2 nm dicken Polystyrolbürsten als hervorragend geeignetes Substrat für die Strukturierung mit dem AFM heraus.

- **Grenzflächeninduzierte Mikrophasenseparation ausgewählter Blockcopolymerer**

Neben der Amphiphilie, auf der die Steuerung der Polymerphasenseparation durch das Substrat basiert, stellt das Nanokontaktdruckverfahren prinzipbedingt weitere Anforderungen wie die Vernetzbarkeit, die selektive Tintenaufnahme und die Lösungsmittelbeständigkeit an das verwendete Polymer. Auf Basis dessen wurden die beiden Blockcopolymerer Poly(isopren-b-vinylpyridin) (PI-PVP) und Poly(butadien-b-ethylenoxid) (PB-PEO) ausgewählt und untersucht. Im Rahmen der Stempelherstellung wurden die Blockcopolymerfilme mit einer Gummimasse vernetzt, zusammen mit dieser vom Master gelöst und bildeten damit die Unterseiten der Stempel. Durch die Abbildung dieser Stempelunterseiten mit dem Rasterkraftmikroskop ist es somit möglich, die direkt an der Grenzfläche zum Substrat (Master) entstandene Morphologie der Blockcopolymerfilme zu studieren. Ein Zugang zu dieser Grenzflächenmorphologie war bisher nur indirekt durch nachfolgende Ätzschritte möglich.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte die Kombination aus strukturiertem Polystyrol-Brush und dem Blockcopolymer PB-PEO identifiziert werden, die sich ausgezeichnet für das Nanokontaktdruckverfahren eignet.

Für die vollständige Musterübertragung in das Polymer spielt vor allem die hohe Polarität des Ethylenoxids eine wichtige Rolle, aufgrund derer PB-PEO jedoch generell zur Kristallbildung neigt. Diese Tendenz kann zu einer im Rahmen dieser Arbeit entdeckten Inversion der Morphologie an der Stempelunterseite und damit des Stempelergebnisses führen, was die Einsatzmöglichkeiten des Nanokontaktdruckverfahrens deutlich erweitert.

Auch in diesem Zusammenhang zeigt sich, dass das Nanokontaktdruckverfahren neben der anwendungsorientierten Fragestellung der stempelbasierten Nanolithographie über die Möglichkeit der Abbildung der vom Substrat gelösten Blockcopolymerfilme mit dem Rasterkraftmikroskop und der Untersuchung der gestempelten und geätzten Metallmuster einen völlig neuen Zugang zur Grenzflächenmorphologie von Blockcopolymeren bietet.



## 2 Grundbegriffe

Das in dieser Arbeit untersuchte Nanokontaktdruckverfahren basiert im Wesentlichen auf der Übertragung eines Musters in Form eines chemischen Kontrastes in einen amphiphilen Blockcopolymerfilm. In diesem einleitenden Kapitel werden daher die wichtigsten Eigenschaften von Blockcopolymeren (BCP) diskutiert. Dabei steht vor allem das templatinduzierte Grenzflächenverhalten dünner Blockcopolymerfilme im Vordergrund. Abschließend werden unterschiedliche ultradünne organische Monolagen betrachtet, die zur Erzeugung des chemischen Kontrastes eingesetzt wurden.

### 2.1 Blockcopolymerere

#### 2.1.1 Konfiguration

Polymere sind langkettige Moleküle, aufgebaut aus einer oder mehreren Arten von Grundbausteinen, den Monomeren. Diese gehen an zwei Enden kovalente Bindungen mit weiteren Monomeren ein. Ist ein Polymer aus mehreren unterschiedlichen Monomersorten aufgebaut, so wird die Verteilung innerhalb der Kette Konfiguration genannt. Bei Blockcopolymeren handelt es sich um Polymere, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomersorten aufgebaut sind, die blockweise aneinander hängen. In dieser Arbeit wurden Diblockcopolymerere verwendet, die aus einem Block einer Monomersorte A und einem Block einer Sorte B bestehen (Abbildung 2.1).

Die Polymer-Synthese beruht auf Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition [25]. Bei der Polymerisation bilden Monomere mit Doppelbindungen die Grundbausteine. Mithilfe von Katalysatoren und einer geringen Aktivierungsenergie werden diese Doppelbindungen aufgebrochen, wodurch freie Enden entstehen, die neue Bindungen mit anderen Monomeren eingehen können. Durch die Anlagerung eines freien Radikals oder eines Ions an einen freien Bindungsarm wird der Polymerisationsvorgang an dieser Stelle abgebrochen. Bei der Polykondensation schließen sich Monomere über reaktionsfähige Endgruppen zusammen. Dabei entstehen Spaltprodukte (meistens Wasser), die aus thermodynamischer Sicht zur Reaktionssteuerung beitragen. Wie bei der Polykondensation gehen die Monomere bei der Polyaddition Bindungen über ihre Endgruppen ein. Allerdings entstehen hierbei keine Nebenprodukte, was die Kontrolle des Reaktionsvorgangs erschwert. Wichtige Größen zur Beschreibung von Polymeren sind der Polymerisationsgrad  $N$ , der angibt, wie viele Monomere zu der makromolekularen Kette zusammengeschlossen sind, und die Molmasse des Polymers. Diese wird als mittlere Molmasse angegeben, da die Polymere im Allgemeinen nicht monodispers, also gleichlang, sind. Für die in dieser Arbeit verwendeten Polymere wird jeweils das Zahlenmittel genannt. Die Masse  $M$  des Polymers ist das Produkt aus Polymerisationsgrad  $N$  und der Masse eines Monomers  $M_0$ . Das Polymer enthält  $n$  Moleküle, davon jeweils  $n_i$  vom

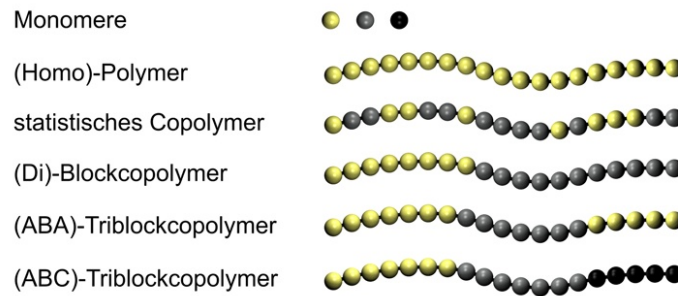


Abbildung 2.1: Monomere bilden die Grundbausteine der Polymere. Homopolymere sind aus einer Art von Monomeren aufgebaut. In einem statistischen Copolymer sind die Komponenten zufällig angeordnet. Bei einem Diblockcopolymer sind zwei Blöcke unterschiedlicher Monomere kovalent aneinander gebunden. Triblockcopolymer setzen sich aus zwei oder drei unterschiedlichen Monomerblöcken zusammen [24].

Typ i [26]:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i N_A}{\sum n} , \quad (2.1)$$

wobei  $M_i = P_i M_0$  der Molmasse,  $m_i = M_i / N_A$  der Masse und  $w_i = n_i m_i$  dem Gewichtsanteil im Polymer entspricht.

In dieser Arbeit wurden die Diblockcopolymer Poly(1,4-isopren-b-2-vinylpyridin) (PI-PVP) mit den molaren Massen  $M_n(\text{PI}) = 76000$  amu und  $M_n(\text{PVP}) = 23500$  amu und Poly(butadien-b-ethylenoxid) (PB-PEO) mit dem Molmassenverhältnis von  $M_n(\text{PB}) = 61000$  amu zu  $M_n(\text{PEO}) = 20000$  amu verwendet. In Abbildung 2.2 sind neben den Blöcken der untersuchten Diblockcopolymer weitere Homopolymere dargestellt, die für die in Kapitel 4.2.2 beschriebene Polymer-Blend-Lithographie eingesetzt wurden.

### 2.1.2 Konformation

Polymere können ähnlich einer Kette durch eine bestimmte Ausrichtung eines Gliedes, bezogen auf das vorherige, eine bestimmte Form annehmen, was als Konformation bezeichnet wird. Wichtige Größen zur Beschreibung der räumlichen Ausdehnung eines Polymers sind der Abstand  $R_n$  zwischen dem ersten Kettenglied  $A_0$  sowie dem letzten Kettenglied  $A_n$  und der Gyrationradius  $R_g$ . Allerdings ist  $R_n$  zur Beschreibung von ringförmigen oder verzweigten Molekülen ungeeignet, da diese keine definierten Anfangs- und Endglieder aufweisen. Der Gyrationradius oder Trägheitsradius  $R_g$  ist im Gegensatz dazu zur Beschreibung aller Formen eines Polymers geeignet.

Zur mathematischen Beschreibung eines Polymers gibt es verschiedene Ansätze, die sich aufgrund unterschiedlicher Randbedingungen in ihrer Komplexität unterscheiden.

Das einfachste mathematische Modell ist die frei verbundene Kette. Hier sind alle Kettenglieder im Abstand  $l$  miteinander verbunden. Jede Orientierung eines Gliedes in Bezug auf das vorherige ist dabei gleich wahrscheinlich. In einem realen Polymer ist der Bindungswinkel  $\Theta$  festgelegt durch die jeweilige Atombindung. Wird dies in dem Mo-

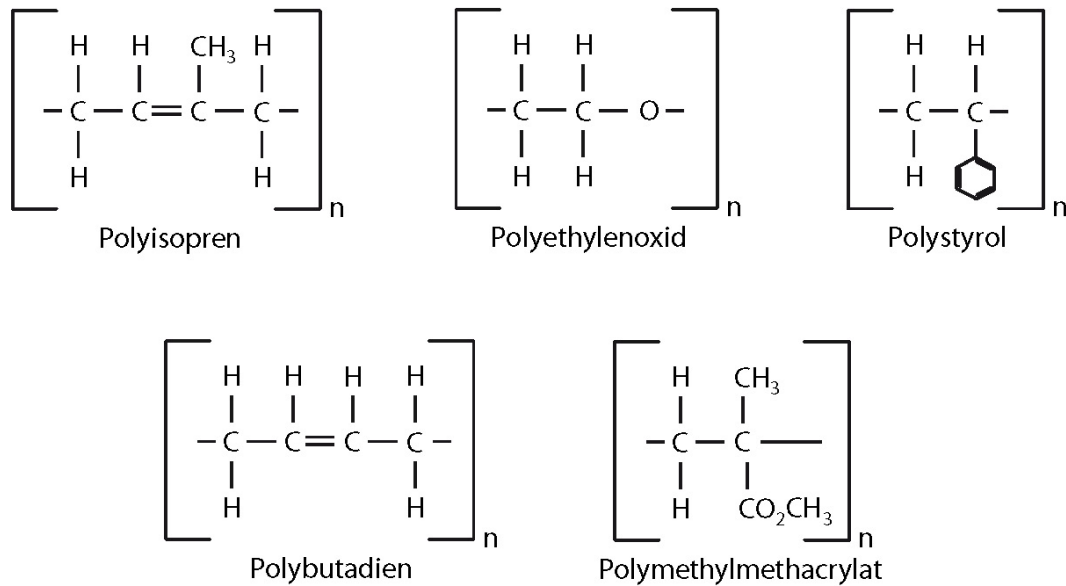


Abbildung 2.2: Strukturformeln von Polyisopren (PI), Polyethylenoxid (PEO), Polystyrol (PS), Polybutadien (PB) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Die Polymere setzen sich aus  $n$  der in der jeweiligen Klammer angegebenen Monomere zusammen.

dell berücksichtigt, liegt die Richtung des Kettenglieds  $A_i$  auf einem Kegelmantel um die Richtung des vorherigen Kettenglieds  $A_{i-1}$ , wobei auch hier wieder alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind. Für eine genauere Beschreibung muss zusätzlich eine etwaige Behinderung der Rotation durch Seitengruppen berücksichtigt werden. Bei langkettigen Polymeren wird die Korrelation weit entfernter Glieder untereinander vernachlässigt. Für tetraedrische Bindungen mit Bindungswinkel  $\Theta = 109,5^\circ$  ergibt sich  $\langle R_n \rangle = l\sqrt{2N}$  und  $\langle R_g \rangle = l\sqrt{\frac{N}{3}}$ . Der Gyrationradius wird durch Röntgenkleinwinkelstreuung oder Rayleigh-Streuung bestimmt [27, 28]. Wird ein Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, lagern sich Lösungsmittelmoleküle an die Kettenglieder an, was zu einem Aufquellen des Polymers führt.  $R_g$  ist dann nicht mehr proportional zur Wurzel aus der Anzahl der Kettenglieder, sondern zu  $\sqrt[5]{N^3}$  [29].

Kurze Polymere werden durch das Worm-Like-Chain-Modell beschrieben. Hier werden nur sehr kleine Bindungswinkel berücksichtigt, weshalb sich dieses Modell vor allem für sehr steife Polymere eignet [30, 31].

### 2.1.3 Mikrophasenseparation

Zur Beschreibung der Mikrophasenseparation (MPS) von Blockcopolymeren werden zunächst die Eigenschaften einer Polymermischung, bestehend aus den Polymersorten A und B, beschrieben. In einer Polymermischung können diese durch die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_m$  ausgedrückt werden [26]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m . \quad (2.2)$$

Die freie Enthalpie ist die Differenz aus der Mischenthalpie  $H_m$  und der Mischentropie  $\Delta S_m$ . Damit sich die Polymersorten A und B mischen, muss diese negativ sein, das

heißt  $\Delta G_m < 0$ . Die Wechselwirkungseffekte der Komponenten A und B werden durch die Mischenthalpie  $H_m$  beschrieben. Nach Flory und Huggins ist  $H_m$  proportional zu den Volumenbruchteilen  $\Phi_i$  der Komponenten  $i$ , der Temperatur  $T$ , der idealen Gaskonstanten  $R$  und dem Flory-Huggins-Parameter  $\chi_{AB}$ , der die Wechselwirkungsenergien beinhaltet [32]:

$$\Delta H_m = RT\chi_{AB}\Phi_A\Phi_B. \quad (2.3)$$

Empirisch lässt sich die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{AB}$  durch

$$\chi_T \simeq A + \frac{B}{T} \quad (2.4)$$

beschreiben. A und B sind für das jeweilige Polymersystem konstant [33]. Die Mischentropie  $\Delta S_m$  wird ausgedrückt durch

$$\Delta S_m = -R\left(\frac{\Phi_A}{N_A}\ln\Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B}\ln\Phi_B\right), \quad (2.5)$$

wobei  $N_i$  den Polymerisationsgrad der Komponente  $i$  angibt. Dieser Term steuert einen negativen Betrag zur Mischenthalpie bei, da  $\Phi_i \leq 1$  und somit  $\ln\Phi_i$  negativ ist. Überwiegt nun die Wechselwirkungsenergie die Mischentropie, so kommt es zur Phasenseparation. Dies ist gewöhnlich bei einer kritischen Abkühltemperatur während des Abkühlens der Schmelze der Fall. Bei einem Polymer-Blend, einer Mischung aus zwei ungebundenen Polymeren, führt dies zu einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang und schließlich zu einer makroskopischen Phasenseparation.

Die Polymerblöcke bei Blockcopolymeren sind hingegen kovalent aneinander gebunden, wodurch keine makroskopische Phasenseparation eintreten kann. Bedingt durch die abstoßende enthalpische Wechselwirkung der jeweiligen Blöcke, die die Mischentropie überwiegt, findet eine Mikrophasenseparation im Bereich von 10–100 nm statt. Für Diblockcopolymere sind vier thermodynamisch stabile Morphologien bekannt, die von den Volumenbruchteilen  $\Phi_A$  und  $\Phi_B$  der beiden Blöcke abhängen. Mit ansteigendem Volumenbruchteil des Blocks A ( $\Phi_A$ ) bilden sich sphärische, zylindrische, doppelgyroidische oder lamellare Strukturen aus.

Beim Übergang von der lamellaren zur Doppelgyroidstruktur entstehen zunächst modulierte Lamellen und dann perforierte Schichten, die jedoch nicht stabil sind [34–36]. Symmetrische Diblockcopolymere, das heißt  $\Phi_A = \Phi_B$ , bilden eine lamellare Morphologie, da hierbei die Enthalpie durch die optimale Grenzfläche der beiden Blöcke minimiert wird. Im Extremfall eines stark asymmetrischen Volumenverhältnisses ( $\Phi_A \ll \Phi_B$ ) bilden sich Kugeln der Minoritätsphase in einer Matrix der Majoritätsphase aus. Bei Volumenverhältnissen zwischen diesen beiden Fällen ergeben sich die bereits genannten Morphologien. In Abbildung 2.3 sind die Fälle  $\Phi_A \ll \Phi_B$  bis  $\Phi_A = \Phi_B$  schematisch dargestellt. Der Volumenbruchteil der Komponente A ist dabei kleiner oder gleich dem der Komponente B.

Die Inkompatibilität der beiden Phasen steigt mit dem Flory-Huggins-Parameter  $\chi$  und, da der Entropieanteil mit jedem zusätzlichen Kettensegment kleiner wird, auch proportional zum Polymerisationsgrad  $N$ . Das Produkt  $\chi N$  wird nun verwendet, um die Inkompatibilität der beiden Blöcke zu beschreiben. Ist  $\chi N \ll 10$ , überwiegt der entropische den enthalpischen Term und es kommt zu keiner Phasenseparation. Diese tritt erst bei einem theoretisch bestimmten kritischen Wert von  $\chi N \simeq 10,5$  auf [39].

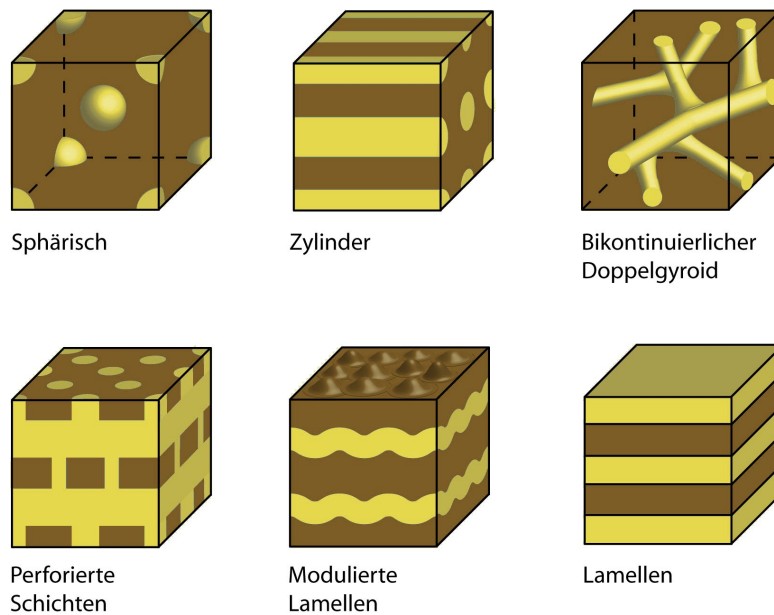


Abbildung 2.3: Morphologien eines Diblockcopolymers, abhängig vom Volumenverhältnis der beiden Blöcke A (gelb) und B (braun), wobei  $\Phi_A \leq \Phi_B$  gilt. Mit ansteigendem Volumenbruchteil des Blocks A ( $\Phi_A$ ) bilden sich sphärische, zylindrische, doppelgyroidische oder lamellare Strukturen aus [37, 38].

Der Extremfall von  $10 < \chi N < 15$ , das Weak-Segregation-Limit (WSL), wurde mittels der Mittleren-Feld-Theorie beschrieben [39, 40]. In diesem Bereich besteht keine harte Grenzfläche zwischen den Blöcken A und B. Der zweite Fall, das Strong-Segregation-Limit (SSL) mit  $10 \ll \chi N$ , wurde ebenfalls theoretisch berechnet [41–43]. In diesem Bereich ist die Inkompatibilität selbst für kleine Polymerisationsgrade sehr hoch, und es bilden sich harte Grenzflächen zwischen beiden Polymersorten. Die Lücke zwischen WSL und SSL konnte durch die Selbstkonsistente Feldtheorie geschlossen werden [44]. Um Morphologien vorhersagen zu können, müssen dabei verschiedene Annahmen getroffen werden. Die Schmelze muss inkompressibel sein, die Blöcke des Polymers sind gleich lang und bilden nur amorphe Phasen. Außerdem wird angenommen, dass der Wechselwirkungsparameter unabhängig vom Volumenbruch  $\Phi$  und dem Polymerisationsgrad  $N$  ist. Berücksichtigt werden die unterschiedlichen Kettensteifigkeiten. Der Einfluss verschiedener Segmentlängen auf das Phasendiagramm wurde von Matsen und Schick berechnet [45]. Das Phasendiagramm wird durch die Asymmetrie der Segmente asymmetrisch, das prinzipielle Verhalten ändert sich jedoch nicht.

#### 2.1.4 Morphologien dünner Polymerfilme

Die im vorherigen Abschnitt erläuterte Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren beschreibt das Verhalten und die daraus hervorgehenden Morphologien einer Schmelze, die sich ständig im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, was theoretisch nur bei unendlich langsamer Abkühlung erreicht wird. Tatsächlich werden Polymerfilme jedoch meist aus Lösungen präpariert, da die Ordnungs-Unordnungs-Temperaturen, abhängig vom Molekulargewicht, oft bei mehreren hundert Grad Celsius liegen und damit experi-

mentell schwer zugänglich sind. Übertragen auf dieses System müsste das Lösungsmittel unendlich langsam verdampfen, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, was praktisch nicht realisierbar ist.

Die in dieser Arbeit präparierten Polymerfilme wurden durch das Spincoating-Verfahren hergestellt (siehe Abschnitt 4.1.3). Das Lösungsmittel verdampft dabei innerhalb weniger Sekunden. Reicht diese Zeit für das Polymer nicht aus, um den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen, wird eine metastabile Morphologie erzeugt, die sich von der stabilen Morphologie unterscheiden kann.

In Kapitel 2.1.3 wird außerdem davon ausgegangen, dass ab einer gewissen Dicke des Films Grenzflächeneffekte vernachlässigbar sind. Die theoretischen Betrachtungen gelten für Polymere im Bulk. Im Gegensatz dazu werden dünne Polymerfilme, aufgrund ihrer Bestrebung, die Oberflächenenergie zu minimieren, erheblich durch die Grenzflächen und die Filmstärke beeinflusst.

Ist ein dünner Polymerfilm im thermodynamischen Gleichgewicht, so befindet sich die Komponente mit der geringeren Oberflächenenergie an der Grenzfläche zur Luft, unabhängig von der Morphologie im Film. Dieses Verhalten wurde selbst für senkrecht zur Oberfläche stehende PS-PI-Lamellen beobachtet. Die PS-Bereiche waren hier zur Luftgrenzschicht hin mit einer halben PI-Lamelle bedeckt, welche die niedrigere Oberflächenspannung aufweist [46, 47]. Bei zu hohen Verdampfungsraten kann sich jedoch eine lamellare Struktur senkrecht zur Oberfläche ausbilden, bei der die energetisch ungünstigere Komponente nicht bedeckt und ebenfalls an der Grenzfläche zu finden ist (metastabiler Zustand). Dies wurde für PS-PB-Blockcopolymerfilme untersucht [48]. Eine thermodynamisch stabile Morphologie, bei der das PB die komplette Oberfläche bedeckt, wurde erst bei Verdampfungszeiten von ein bis zwei Wochen festgestellt. Die Abhängigkeit der Morphologie von der Verdampfungsrate wurde von Kim und Libera an 100 nm dicken PS-PB-PS-Filmen, aus Toluol präpariert, untersucht [49]. Bei zunehmender Verdampfungsrate ergaben sich parallel zur Oberfläche verlaufende PS-Zylinder in einer PB-Matrix, sowohl parallele als auch senkrechte PS-Zylinder und schließlich senkrecht orientierte Zylinder, wobei beide Komponenten an der Oberfläche zu finden waren. Induziert durch die Grenzschichten kann außerdem bei dünnen Filmen eine Phasenseparation einsetzen, die sich durch den kompletten Querschnitt des Films zieht, obwohl der Ordnungs-Unordnungs-Übergang noch nicht erreicht wurde [50]. Der Einfluss der Grenzflächen steigt also mit abnehmender Filmstärke [51]. Für den Fall eines symmetrischen Diblockcopolymers sind abhängig von den Grenzflächen folgende Szenarien möglich [52] (Abbildung 2.4):

- a) Komponente A benetzt beide angrenzenden Materialien besser als Komponente B. Es bilden sich waagerechte Lamellen aus, wobei die Filmstärke  $d$  immer ein ganzzahliges Vielfaches der Korrelationslänge  $L_0$  beträgt. An den Grenzflächen befindet sich jeweils eine halbe Lamelle der Komponente A.
- b) Komponente A weist eine Affinität zur freien Oberfläche, Komponente B zum Substrat auf. Es bilden sich ebenfalls waagerechte Lamellen. Die Filmstärke ist durch  $d = (n + \frac{1}{2})L_0$  quantisiert. Entspricht  $d$  des präparierten Films nicht einer dieser bevorzugten Dicken, sind die Polymerketten innerhalb des Films gestaucht oder gestreckt. Bekommt ein solcher Polymerfilm während eines Annealingprozesses die Möglichkeit zur Relaxation in einen stabilen Zustand, so bilden sich



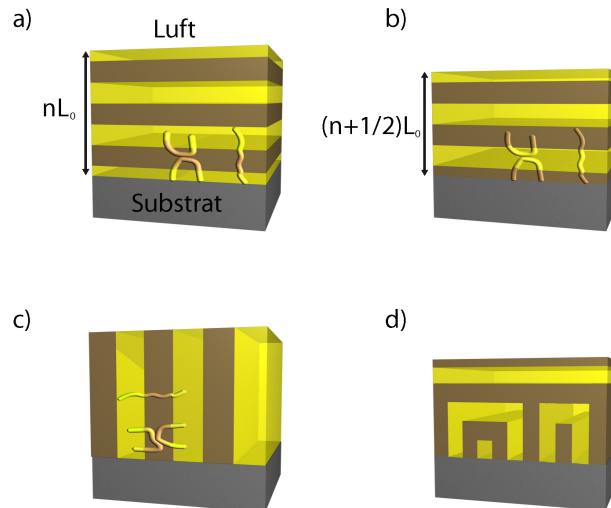


Abbildung 2.4: Grenzflächenmorphologien eines symmetrischen Blockcopolymeren

stufenförmige Plateaus, die die jeweilige Quantisierungsbedingung erfüllen. Aufgrund der Volumenerhaltung liegen diese teilweise höher oder niedriger als die ursprünglich präparierte Schicht.

- c) Keines der beiden angrenzenden Materialien wird von A oder B präferiert. Es bilden sich senkrecht zum Substrat stehende Lamellen ohne bevorzugte Schichtdicke.
- d) Die Benetzungseigenschaften des Substrats beider Komponenten sind gleich, Komponente B tendiert zur Luft-Grenzschicht. Zur Substratgrenzfläche hin bilden sich stehende Lamellen, die dann in liegende Lamellen übergehen.

### Templatinduzierte Mikrophasenseparation

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, lässt sich die Morphologie eines Blockcopolymerfilms an einer Grenzfläche durch das angrenzende Material beeinflussen. Durch Vorgabe eines Musters in Form eines chemischen Kontrasts auf dem Substrat ist es unter bestimmten Voraussetzungen möglich, die Anordnung der Domänen an der Grenzfläche gezielt zu steuern. Heier et al. untersuchten die Mikrophasenseparation von Poly(styrol-b-vinylpyridin) auf chemisch strukturierten Substraten. Dazu wurden auf Goldoberflächen mittels eines Mikrokontaktdruckverfahrens  $-CH_3$  (unpolar)- und  $-OH$  (polar)-terminierte Bereiche erzeugt. Die Morphologie des Polymerfilms auf dem präparierten Substrat wurde mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskops untersucht. Sie beobachteten senkrecht zur  $-CH_3$ -terminierten Oberfläche stehende Lamellen, während sich auf den  $-OH$ -terminierten Bereichen parallel zur Oberfläche verlaufende Lamellen bildeten [10].

Die Auflösung des Mikrokontaktdruckverfahrens reicht jedoch nicht aus, um Linienmuster mit Linienabstand im Bereich der Korrelationslänge des Blockcopolymeren zu erzeugen. Dadurch wäre es möglich, die Selbstorganisation einzelner Domänen lateral zu steuern. Dies gelang erstmals Rockford et al., die durch Fehlschnitt von Siliziumwafern entstandene periodische Linienmuster auf der Substratoberfläche aus-

nutzten, um Goldlinien mit einem Abstand von  $L_0$  auf Silizium zu erzeugen. Aufgrund der starken Affinität der Polymethylmethacrylat-Komponente des untersuchten Poly(styrol-b-methylmethacrylat) (PS-PMMA) zu den oxidierten Siliziumbereichen zwischen den Goldlinien konnten die senkrecht stehenden Lamellen entlang der Linienmuster ausgerichtet werden [11].

Das vorgegebene Muster wurde somit in die Morphologie des Polymerfilms übertragen. In Abbildung 2.5c ist dies schematisch am Beispiel eines symmetrischen Diblockcopolymers gezeigt. Die gelbe Komponente sei die polare, die braune Komponente die unpolare. Bei gleicher Affinität zum Substrat bilden sich geschwungene, senkrecht zur Oberfläche stehende Lamellen (links). Wird nun ein Linienmuster in Form von polaren und unpolaren Bereichen vorgegeben, so wird die polare Lamelle durch den polaren Substratbereich angezogen (rechts). Der Einfluss des Substrates auf die Morphologie ist am größten, wenn der Abstand zwischen zwei polaren Linien  $L_0$  oder einem Vielfachen von  $L_0$  entspricht. Yang et al. verwendeten Interferenzlithographie, um eine Molekül-Monolage auf Siliziumoxid zu strukturieren und dadurch ein chemisches Linienmuster zu erzeugen. Sie konnten ebenfalls eine Ausrichtung der PS-PMMA-Lamellen entlang der strukturierten Muster aufgrund der Affinität des PMMA zu den polaren, freigelegten Siliziumoxidbereichen beobachten [12].

Die Qualität der templatgesteuerten Selbstorganisation hängt bei symmetrischen Diblockcopolymeren entscheidend von der Übereinstimmung des Linienabstandes auf dem Substrat mit der Korrelationslänge  $L_0$  ab. Kim et al. untersuchten diese Abhängigkeit für ein symmetrisches PS-PMMA-Diblockcopolymer. Entsprechend dem Linienabstand des chemischen Musters auf dem Substrat genau  $L_0 = 48$  nm, ließen sich über große Bereiche defektfreie Polymere herstellen. Schon bei einer Abweichung von  $L_0$  um 7 nm wurde jedoch keine Beeinflussung der Morphologie des Polymerfilms durch das Substrat mehr beobachtet [13]. In den Abbildungen 2.5b und 2.5c sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines solchen 60 nm dicken PS-PMMA-Polymerfilms auf homogenem Substrat (a) und vorstrukturiertem Substrat (b) gezeigt. Der Abstand des Linienmusters entspricht hier  $L_0$ , wodurch eine langreichweitige Ordnung erzielt werden konnte.

Wird der Abstand jedoch auf ein Vielfaches von  $L_0$  vergrößert, bilden sich ebenfalls periodische Morphologien aus [17]. Die Blockcopolymerfilme wurden für die hier beschriebenen Experimente aus Lösung auf die Substrate aufgebracht und anschließend für mehrere Stunden in einer evakuierten Umgebung über die Glasübergangstemperatur der Polymere erhitzt, wodurch die Diffusion der Polymerketten erhöht wurde (Annealing). Durch die während des Temperns stattfindenden Umlagerungsprozesse konnte jeweils eine optimale Übertragung des vorgegebenen Musters in die Polymere Morphologie erzielt werden. Untersuchungen von Welander et al. ergaben bei PS-PMMA für eine defektfreie Anordnung des Blockcopolymers eine Annealingzeit von 50 min bei einer Temperatur von 190 °C [18].

### 2.1.5 Das Diblockcopolymer PB-PEO

Das in dieser Arbeit untersuchte Nanokontaktdruckverfahren basiert auf der im letzten Abschnitt beschriebenen Übertragung eines chemischen Musters in einen Diblockcopolymerfilm. Neben dem unterschiedlichen Benetzungsverhalten der beiden Blöcke muss das

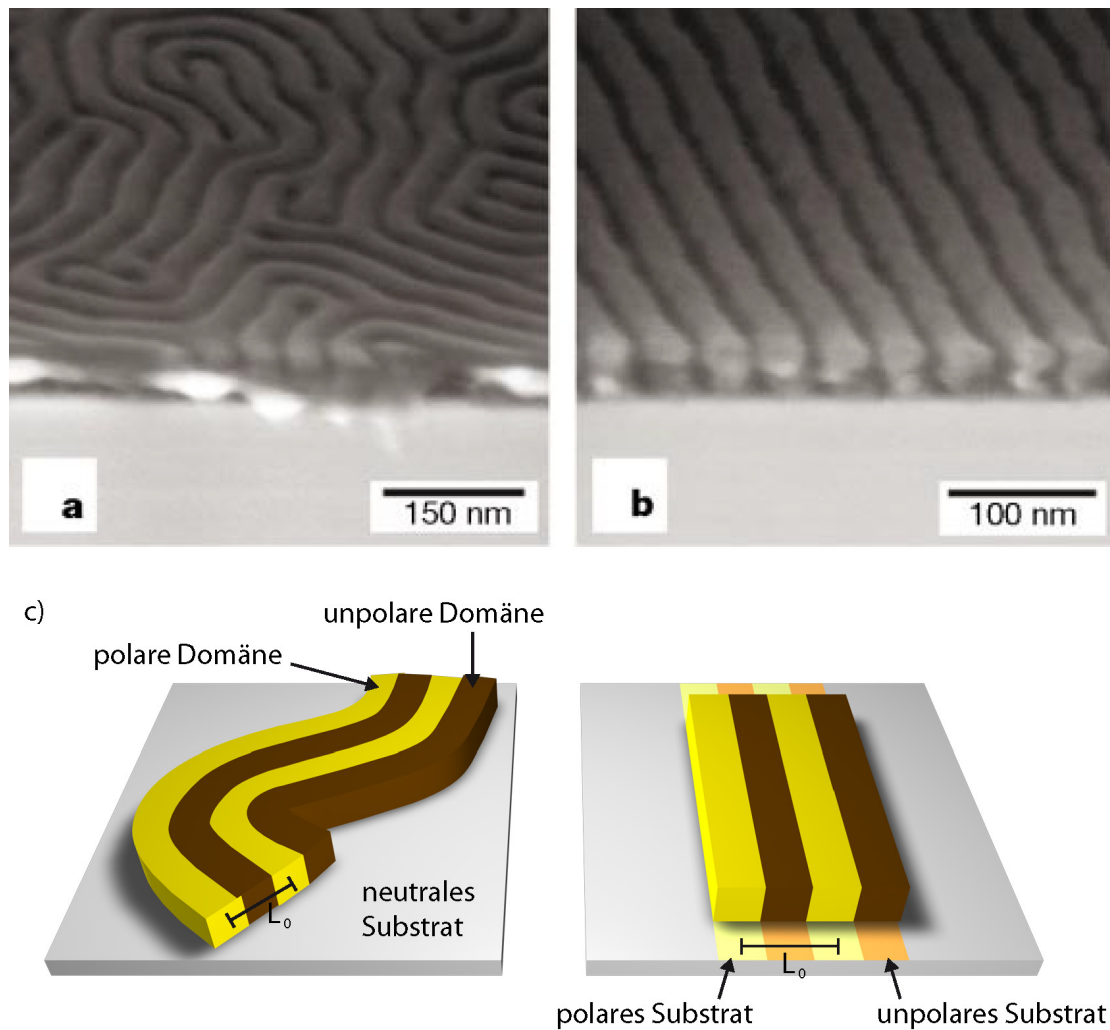


Abbildung 2.5: c) Schematische Darstellung der templatinduzierten Selbstorganisation. Befindet sich ein symmetrisches amphiphiles Diblockcopolymer auf einer neutralen Oberfläche (links), bilden sich senkrecht zur Oberfläche stehende Lamellen mit der Korrelationslänge  $L_0$  aus. Durch Vorgabe eines Musters auf der Substratoberfläche in Form polarer und weniger polarer Bereiche lässt sich die Selbstorganisation des Polymers beeinflussen (rechts). Entspricht der Linienabstand des Musters genau  $nL_0$ , wobei  $n \in \mathbb{N}$ , ist eine vollständige Ausrichtung der Lamellen möglich [17]. a,b) 60 nm dicker Polymerfilm, bestehend aus symmetrischem PS-PMMA auf homogenem neutralem Substrat (a) und auf vorstrukturiertem Substrat (b). Der Linienabstand des vorgegebenen Musters auf der Substratoberfläche entspricht hier  $L_0$  des Polymers, wodurch eine langreichweitige Ordnung bzw. Ausrichtung erzielt werden konnte (Grafik verwendet mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: [Nature] [13], copyright (2003)).

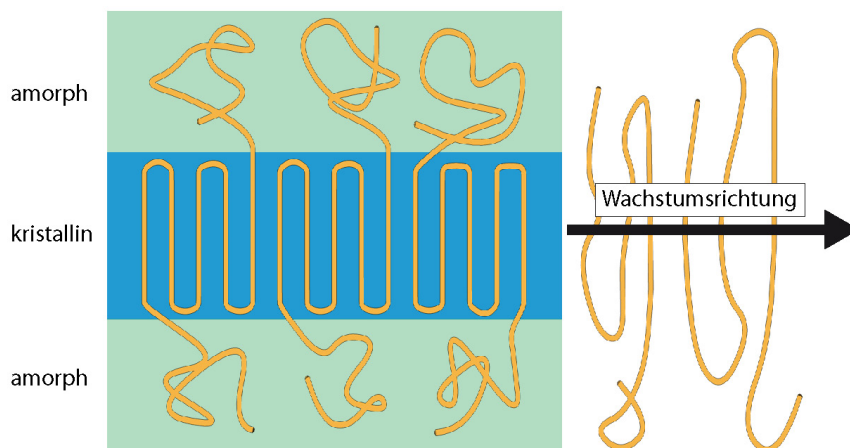


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Kristallisationsprozesses teilkristalliner Polymere (nach [26]).

verwendete Polymer prinzipbedingt weitere Eigenschaften, wie die Vernetzbarkeit mindestens einer der beiden Komponenten, besitzen. Aufgrund des Polaritätsunterschieds zwischen dem sehr polaren Ethylenoxid und dem unpolaren Butadien und der Vernetzbarkeit der PB-Komponente wurde im Rahmen dieser Arbeit das Diblockcopolymer PB-PEO eingehend untersucht. Im Gegensatz zu dem amorphen Polybutadien tendiert PEO zur Kristallisation, weshalb die in 2.1.3 diskutierte Mikrophasenseparation nicht mehr ausreicht, um die experimentell beobachtbaren Morphologien zu beschreiben. In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Beschreibungen der Kristallisation in Diblockcopolymeren vorgestellt. Im Anschluss wird auf die möglichen Morphologien kristallin-amorpher-Diblockcopolymeren eingegangen.

### Kristallisation in Diblockcopolymeren

Unter ihrer Kristallisationstemperatur  $T_c$  bilden regelmäßig aufgebaute Homopolymere eine teilkristalline Struktur aus. Aus entropischen Gründen kann sich ausgehend von dem verknäulten Zustand in einer Schmelze kein perfekter Einkristall bilden. Hierfür müssten sich alle Polymerketten entfalten und parallel aneinanderlagern. Tatsächlich sind die kristallinen Bereiche aus parallel gefalteten Kettenteilen aufgebaut [26]. Das Polymer befindet sich in einem metastabilen Zustand. Durch nachträgliches Annealing des Polymers ist es möglich, die Anzahl der Faltungen einer Kette zugunsten der Kristalldicke zu reduzieren. Diese maximale Dicke ist also abhängig vom Polymerisationsgrad  $N$  und wird theoretisch nach unendlich langer Annealingzeit erreicht. Die Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Bildung kristalliner Bereiche aus der amorphen Polymerschmelze. An der Kristallisationsfront lagern sich weitere gestreckte Polymersequenzen an die bereits parallel angeordneten Schleifen an. Der Kristall (blau) wächst daher hauptsächlich in lateraler Richtung. Durch die Verschlaufungen im amorphen Bereich (grün) oberhalb und unterhalb des kristallinen Bereichs ist ein Wachstum in vertikaler Richtung unterdrückt.

Eine theoretische Beschreibung der Kristallisation von Blockcopolymeren, bestehend aus einem kristallinen und einem amorphen Block (C-A), geht vom oben beschriebenen

Modell für Homopolymere aus, wobei nur der C-Block parallel angeordnete Schleifen ausbilden und zur kristallinen Phase beitragen kann. In dem von Dimarzio, Guttman und Hoffman (DGH-Theorie) [53] aufgestellten Modell besteht die lamellare Morphologie des Blockcopolymeren aus aufeinanderfolgenden Lagen amorpher und kristalliner Blöcke. Im Gegensatz zu einem Homopolymer bilden sich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand Lamellen mit einer Korrelationslänge  $d$  kleiner der Gesamtkettenlänge, die sich aus dem Polymerisationsgrad  $N$  ergibt, aus [54]:

$$d \propto N \times N_a^{-1/3} . \quad (2.6)$$

$N_a$  ist hierbei der Polymerisationsgrad des amorphen Blocks. Ein weiteres auf selbstkonsistenter Mean-Field-Theorie basierendes Modell, entwickelt von Whitmore und Noolandi (WN-Theorie) [54, 55], sagt für die Korrelationslänge eine Abhängigkeit von

$$d \propto N \times N_a^{-5/12} \quad (2.7)$$

voraus.

### Morphologie kristallin-amorpher Diblockcopolymerie

Die Morphologie eines Diblockcopolymeren, bestehend aus zwei amorphen Blöcken, wird ausschließlich über die in Kapitel 2.1.3 behandelte Mikrophasenseparation gesteuert. Sobald die Ordnungs-Unordnungs-Temperatur  $T_{ODT^*}$  unterschritten wird, tritt die Phasenseparation ein, und es entstehen, abhängig vom Volumenverhältnis der beiden Blöcke, die in Abbildung 2.3 gezeigten Morphologien.

Neigt jedoch einer der beiden Blöcke zur Kristallisation, wird das Phasenverhalten komplexer, da es nun durch die beiden konkurrierenden Prozesse der Mikrophasenseparation und der Kristallisation definiert wird. Die Morphologie eines solchen sogenannten kristallin-amorphen Diblockcopolymeren (engl. crystalline-amorphous (C-A) diblock copolymer) hängt nun von folgenden Parametern ab [54]:

- **Segregationsstärke der beiden Blöcke**

Abhängig von der Inkompatibilität der beiden Blöcke, ausgedrückt über den Flory-Huggins-Parameter  $\chi$ , und der Gesamtlänge des Polymeren, definiert über den Polymerisationsgrad  $N$ , bilden sich schwach (Weak-Segregation-Limit, WSL) bzw. stark phasenseparierte (Strong-Segregation-Limit, SSL) Domänen aus.

- **Glasübergangstemperatur  $T_g^A$  des amorphen Blocks**

Das Polymer geht beim Unterschreiten der polymerspezifischen Glasübergangstemperatur aus einem flüssigen in einen glasartigen Zustand über, was die Änderung der Konformation der Polymerketten erschwert.

- **Kristallisationstemperatur  $T_c$**

- **Ordnungs-Unordnungs-Temperatur  $T_{ODT^*}$**

Ausgehend von einer Polymerschmelze ergeben sich, abhängig von den Größen  $T_{ODT^*}$ ,  $T_g^A$  und  $T_c$  relativ zueinander, unterschiedliche Szenarien (Abbildung 2.7 nach [54]).

Wird während des Abkühlens der Schmelze die Kristallisationstemperatur unterschritten, bevor die Mikrophasenseparation eintritt ( $T_{ODT^*} < T_c > T_g^A$ ), bilden sich kristalline, lamellare Strukturen aus, wie sie in 2.1.5 beschrieben wurden. Die entstehende Morphologie ist vollständig von der Kristallisation der C-Komponente dominiert.

Tritt jedoch zunächst die MPS ein, hängt die Morphologie vom relativen Verhältnis der Kristallisationstemperatur  $T_c$  zur Glasübergangstemperatur  $T_g^A$  ab. Wird noch vor dem Erreichen der Kristallisationstemperatur der Glasübergang der A-Komponente überschritten ( $T_{ODT^*} > T_c < T_g^A$ ), so bildet sich innerhalb der durch die MPS vorgegebenen A-Domänen eine harte, amorphe Phase, die die anschließende Kristallisation auf den Bereich der C-Domäne begrenzt [56].

Liegt die Glasübergangstemperatur jedoch unterhalb der Kristallisationstemperatur, d.h.  $T_{ODT^*} > T_c > T_g^A$ , hängt die Morphologie wiederum davon ab, ob während der MPS eine starke oder schwache Neigung (SSL bzw. WSL) zur Entmischung bestand [57]. Für den Fall des WSL reicht diese nicht aus, um die Kristallisation des C-Blocks auf die C-Domänen zu begrenzen. Die Kristalle wachsen über die Domänen hinweg und bilden schließlich, ähnlich wie bei dem Fall  $T_{ODT^*} < T_c > T_g^A$ , lamellare, kristalline Strukturen [58,59]. Die ursprünglich durch die Mikrophasenseparation vorgegebene Morphologie wird dadurch vollständig aufgelöst.

Im SSL können abhängig von der Morphologie des Abkühlvorgangs und nachträglicher Temperaturbehandlungen drei unterschiedliche Fälle eintreten:

- 1) Das Kristallwachstum ist auf die C-Domäne beschränkt (confined).
- 2) Das Kristallwachstum wird durch die nach der Mikrophasenseparation entstandene Morphologie gesteuert (templated).
- 3) Das Kristallwachstum ist unabhängig von dieser Morphologie und bildet ähnlich wie im WSL-Fall kristalline Lamellen (breakout).

Die Abkühlrate spielt dabei eine wesentliche Rolle. Aus kinetischen Gründen führt schnelles Abkühlen zu einer Begrenzung der Kristallisation auf die jeweilige Domäne. Im Gegensatz dazu können sich bei geringen Abkühlraten Kristalle über die Domänengrenzen ausbilden [60]. Nojima et al. zeigten, dass sich durch Vernetzung der amorphen Phase die Kristallisation ebenfalls auf die C-Domäne beschränken lässt [61]. Bei zylinder- oder kugelförmigen Mikrodomänen erfolgt das Wachstum großflächiger lamellarer Kristalle wahrscheinlich über den Zusammenschluss einzelner Domänen. Bei einer Zylindermorphologie entstehen demnach bei einer geringen Abkühlrate (Fall 2) stab- oder vermiforme Domänen [62]. Lambrea et al. untersuchten die Kristallisation hexagonal angeordneter Zylinder in Poly(Ethylen/Butylen-b-Ethylenoxid). Dabei bildeten sich kristalline, hexagonal perforierte Lamellen aus [63]. Chen et al. beobachteten auch bei symmetrischen PB-PEO-Diblockcopolymeren perforierte Lamellen nach der Kristallisation [64].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit PB-PEO ein C-A-Diblockcopolymer untersucht. Die Ordnungs-Unordnungs-Temperatur liegt bei diesem Polymer, abhängig vom Molekulargewicht, weit über 200 °C [65], die Kristallisationstemperatur bei ca. 60 °C [66] und  $T_g^A$  bei ca. -100 °C [67]. Es gilt also die Bedingung  $T_{ODT^*} > T_c > T_g^A$ . Die möglichen Morphologien, abhängig von  $N$ , sind in Abbildung 2.7 rot umrandet. Durch Vulkanisation lässt sich das amorphe Butadien zudem vernetzen, was die Morphologie zusätzlich

beeinflusst. Die untersuchten Polymerfilme wurden jedoch nicht aus einer Schmelze abgekühlt, sondern durch Spincoating aus einer Polymerlösung präpariert. Das Abkühlen der Schmelze entspricht hier der Abnahme der Lösungsmittelkonzentration in der Lösung.

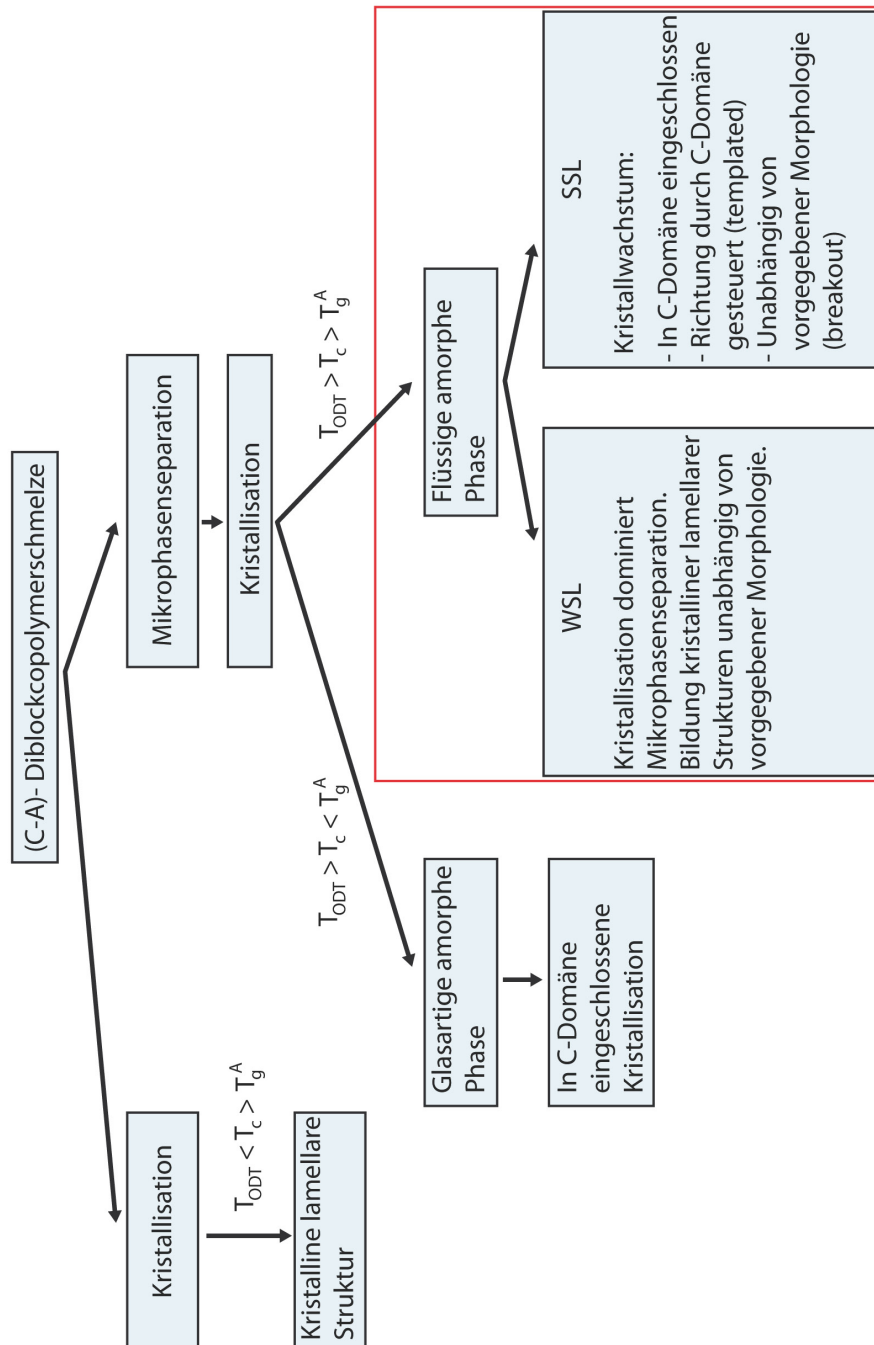


Abbildung 2.7: Morphologische Entwicklung eines kristallin-amorphen Diblockcopolymers beim Abkühlen aus der Schmelze in Abhängigkeit von  $T_{ODT}$ ,  $T_c$  und  $T_g^A$ . (Grafik nach [54]).

## 2.2 Ultradünne organische Monolagen

Organische Monolagen bieten eine Reihe von Eigenschaften, die sie für zahlreiche Anwendungen interessant machen. So lassen sich chemische Oberflächeneigenschaften modifizieren oder Anker für weitere konstruktive Lithographieschritte erzeugen [68]. Die Präparation solcher Monolagen ist vergleichsweise einfach, da sich die Moleküle nach Adsorption auf einem geeigneten Substrat über einen Selbstassemblierungsprozess ohne weiteres Zutun anordnen und eine geschlossene Monolage bilden. Im folgenden Abschnitt werden die dazu verwendeten Moleküle beschrieben, die, je nach Aufbau, selbstorganisierende Monolagen (SAMs), Polymer-Brushes oder spezielle Proteinlagen (Hydrophobine) bilden.

### 2.2.1 Selbstorganisierende Monolagen

Aufgrund der Affinität der Kopfgruppe bestimmter Moleküle zu einem Substrat können diese adsorbieren und durch einen Selbstorganisationsprozess eine hochgeordnete Molekül-Monolage (Self-Assembled Monolayer, SAM) ausbilden. Der Aufbau SAM-bildender Moleküle gliedert sich in Kopfgruppe, Hauptgruppe (engl. backbone) und Endgruppe. Die Moleküle gehen über die Kopfgruppe durch Physi- oder Chemisorption eine Bindung mit dem Substrat ein. Sie besteht meistens aus Thiolen (-SH), die an Münzmetalle wie Gold oder Silber binden, oder Chlorosilanen (-SiCl<sub>3</sub>), die unter Abspaltung des Chlors eine Bindung mit Oxidoberflächen eingehen.

Die Hauptgruppe besteht in vielen Fällen aus einer Alkankette und bildet den Hauptteil der Moleküle. Während der Selbstorganisation richten sich die über die Kopfgruppe gebundenen Moleküle auf, wodurch die Endgruppe vom Substrat weg zeigt und die neuen chemischen Oberflächeneigenschaften definiert. Durch geeignete Wahl der Endgruppe lassen sich somit Oberflächeneigenschaften, wie die Hydrophobie des Substrats, beeinflussen und sogar komplett invertieren. Hydrophiles Siliziumoxid wird beispielsweise durch einen SAM mit -CH<sub>3</sub>-Endgruppe hydrophob. Außerdem lassen sich somit funktionelle Oberflächen für die biologische Zellforschung oder auch Biosensoren herstellen [69]. Eine weitere, speziell für das in dieser Arbeit untersuchte Nanokontaktdruckverfahren wichtige Eigenschaft besteht in der Resistenz dieser hochgeordneten Monolagen gegen verschiedene Ätzlösungen [19, 70, 71]. Diese wird ausgenutzt, um aus den gestempelten Monolagenmustern, durch Ätzen der ungeschützten Bereiche, metallische Strukturen herzustellen. Die Qualität der Muster hängt dabei von der Monolagendicke, der Dichte und der Ordnung der Moleküle ab.

Die Präparation der SAMs erfolgt gewöhnlich aus einer Lösung oder aus der Gasphase. Die Selbstassemblierungsprozesse wurden bisher vor allem an den Systemen Thiol-SAM auf Au(111)-Oberfläche und Silan-SAM auf Siliziumoxid studiert.

Bei Thiol-SAMs adsorbieren in Ethanol oder Hexan gelöste Thiole auf dem Gold, indem das Schwefelatom des Thiols kovalent an ein Goldatom bindet, während das Wasserstoffatom in Lösung geht. Aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkungen liegen die adsorbierten Moleküle zunächst flach auf der Oberfläche. Für weitere Thiole ist es energetisch günstig, sich an bereits adsorbierte Moleküle anzulagern. Die Oberfläche wird so nach und nach vollständig mit liegenden Molekülen bedeckt, bis eine kritische Dichte überschritten wird und die Ketten beginnen, sich innerhalb inselartiger Bereiche aufzurichten. Schließlich bildet sich eine geordnete Schicht mit einem bestimmten Nei-



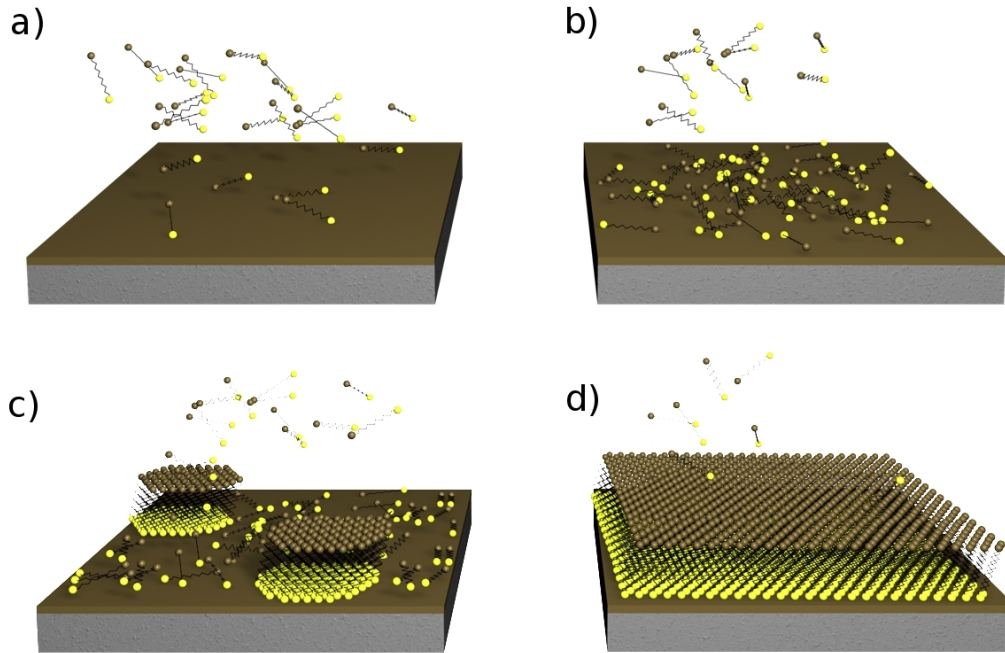


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses eines Thiol-SAM. Die einzelnen Thiole adsorbieren nach und nach auf der Goldoberfläche (a) und bleiben aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen flach auf der Substratoberfläche liegen (b). Ab einer bestimmten Belegungsichte ist es für die Moleküle energetisch günstiger, sich in Form von Inseln stellenweise aufzurichten (c) und schließlich eine hochgeordnete Monolage zu bilden (d).

gungswinkel zur Oberflächennormalen des Substrats (Abbildung 2.8).

Die Belegungsichte  $\Theta$  folgt in erster Näherung einem exponentiellen Wachstum und wird über die Langmuir-Adsorption beschrieben [68]:

$$\Theta = 1 - e^{-R(t-t_c)}, \quad (2.8)$$

wobei der Wachstumsparameter charakteristisch für das jeweilige System ist und  $t_c$  eine zeitliche Verzögerung des Einsetzens des Wachstumsprozesses berücksichtigt. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander wird hier jedoch nicht berücksichtigt. Aufgrund des exponentiellen Wachstums adsorbieren bereits innerhalb weniger Minuten 80–90 % der Moleküle auf der Substratoberfläche. Auf diesen ersten Schritt der Chemisorption folgen weitere Umordnungsprozesse, die sich jedoch innerhalb von Stunden oder Tagen abspielen [72].

Beim Wachstumsprozess eines silanbasierten SAM bilden sich ebenfalls zunächst Inseln aus, die dann zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen [73–75]. Diese Inseln bilden sich unter bestimmten Umständen jedoch bereits in der Lösung in Form kleiner Monolagenplättchen, die dann auf dem Siliziumoxid adsorbieren und ineinanderwachsen [74, 76–79]. Bei Silanen ist im Vergleich zu Thiol-SAMs [80] keine kristalline

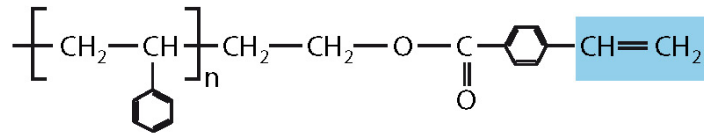
Überstruktur festzustellen.  $\text{SiCl}_3$ -terminierte Moleküle binden unter Abspaltung der drei Chloratome mit den Silanatomen kovalent an die Sauerstoffatome oxidierter Silizium-, Glimmer- oder Glasoberflächen. Die native Oxidschicht von Siliziumoberflächen ist 2–5 nm dick. Zwischen den adsorbierten Molekülen bildet sich über Si-O-Si-Bindungen ein Netzwerk aus, welches zur Ordnung beiträgt. Aufgrund des geringen Abstandes zweier Wasserstoffatome von 3,2 Å in einem solchen Netz lässt sich diese Bindung nicht großflächig aufbauen, da der Raum für aufrecht stehende Ketten zu gering ist. Es bilden sich lokal verzerrte hexagonale Anordnungen mit einem Bindungswinkel von maximal  $21^\circ$  [81, 82].

In dieser Arbeit wurden zum einen Thiol-SAMs, bestehend aus Oktadecanthiol (ODT)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiH}$  und Merkaptoundekanol (MUD)  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$  auf Gold, und zum anderen Silan-SAMs aus Oktadekyltrichlorsilan (OTS)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$  bzw. 1H,1H,2H,2H Perfluordekyltrichlorsilan (FDTS)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$  untersucht. FDTS ist im Gegensatz zu den anderen beschriebenen Molekülen aus  $\text{CF}_2$ -Gruppen mit einer  $\text{CF}_3$ -Endgruppe aufgebaut, wodurch sich ebenfalls eine hydrophobe Oberflächenbeschichtung erzielen lässt. Außerdem weist FDTS im Gegensatz zu ODT und OTS eine wesentlich höhere thermische Stabilität auf. Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Wasserkontaktwinkelmessungen durch Zhuang et al. [83] und Seo et al. [84] zeigten, dass ein FDTS-SAM einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  an Luft über mindestens 90 min standhält, die Qualität eines OTS-SAM hingegen schon bei  $200^\circ\text{C}$  drastisch abnimmt. Als Mindestwert für einen intakten, hydrophoben Film wurde ein Wasserkontaktwinkel von  $90^\circ$  angenommen. Er ist ein Maß für die Benetzbarkeit der Probenoberfläche. Eine hydrophile Probe wird von einem Wassertropfen benetzt, wodurch sich ein kleiner Wasserkontaktwinkel ergibt. Auf hydrophoben Proben mit Wasserkontaktwinkeln über  $90^\circ$  perlt das Wasser von der Oberfläche ab, ohne diese zu benetzen. Ihre Messungen ergaben vor dem Erhitzen  $115,4^\circ$  für FDTS und  $100^\circ$  für OTS. Die erhöhte thermische Beständigkeit des FDTS ist auf die höhere Bindungsenergie der Fluor-Kohlenstoff-Bindung von 552 kJ/mol im Vergleich zur Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindung von 338,4 kJ/mol zurückzuführen.

### 2.2.2 Polymer-Brush

Durch die Bindung reaktiver Kopfgruppen bestimmter Polymere an geeignete Substratoberflächen lassen sich „bürstenartige“ Oberflächenbeschichtungen erzeugen (Polymer-Brushes). Im Unterschied zu SAMs wechselwirken die Kettenglieder eines Polymers kaum mit den benachbarten Polymeren, weshalb sich keine hochgeordnete Lage ausbildet. Die Moleküle sind außerdem meistens erheblich länger als SAM-Moleküle, was eine Ordnung zusätzlich erschwert. Durch die parallele, vertikale Ausrichtung trägt bei SAM-Molekülen nur die Endgruppe zur chemischen Oberflächenfunktionalisierung bei. Da die Brush-Moleküle „verknäult“ vorliegen, ist die Oberflächenfunktionalisierung hier nicht nur durch die Endgruppe, sondern auch durch die Kette selbst definiert. Die Herstellung von Polymer-Brushes erfolgt meist aus einer Lösung. Dabei werden zwei Präparationsansätze verfolgt.

Bei der „grafting to“-Methode befindet sich das Polymer bereits in der Lösung. Die Bindung zum Substrat erfolgt dann über eine reaktive Endgruppe des Polymers. Die zweite Variante besteht darin, die Substratoberfläche über Selbstassemblierung mit Initiator-molekülen zu beschichten, an die dann Monomermoleküle aus der Lösung binden



Vinylterminiertes Polystyrol

Abbildung 2.9: Das für die Brush-Präparation verwendete Polystyrol bindet durch seine Vinyl-Terminierung, hier blau unterlegt, an Siliziumoxid [93].

(„grafting from“) [85–90]. Bei der „grafting-to“-Methode kann die Kettenlänge der verwendeten Polymere im Vorfeld der Präparation genau kontrolliert werden, was die Herstellung monodisperser Brushes ermöglicht. Die über das „grafting-from“-Verfahren hergestellten Brushes hingegen sind polydispers. Die Kettenlängenverteilung muss nach der Präparation indirekt bestimmt werden. Die Moleküle werden dazu über eine Bruchstelle wieder vom Substrat getrennt und vermessen. Die Dichte eines Polymer-Brush hängt von Temperatur, Einwirkzeit und Konzentration der Lösung ab. Abhängig von der Belegungsdichte bilden sich unterschiedliche Morphologien aus [91, 92].

Solange der Abstand zweier Polymere auf dem Substrat deutlich größer ist als ihr Gyrationradius  $R_g$ , kommt es zu keiner Beeinflussung der Moleküle untereinander. Bei schwacher Affinität der Polymerketten zum Substrat bilden diese eine verknäulte pilzförmige Konformation aus (Mushroom-Stadium). Ist die Affinität zum Substrat hingegen hoch, legen sich die Ketten flach auf die Oberfläche (Pancake-Stadium). Sobald der Molekülabstand  $R_g$  erreicht („cross over“-Stadium), nimmt die Wechselwirkung der Ketten untereinander zu. Die Ketten überlappen und richten sich auf. Im Dense-Stadium ist der Molekülabstand so gering, dass sich die Moleküle aufgrund des geringen Platzangebots weiter aufrichten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Polystyrol-Brushes wurden über das „grafting-to“-Verfahren präpariert. Zur Herstellung wurde vinylterminiertes Polystyrol mit  $M_n = 2400$  amu (Polymer Source Inc.) verwendet, was mit seiner Vinyl-Gruppe als reaktive Endgruppe über eine Ether-Bindung (C-O-Si) an die native 2-5 nm dicke Siliziumoxidschicht eines Siliziumwafers bindet (Abbildung 2.9). Die Präparation erfolgte im Unterschied zum bereits beschriebenen Verfahren nicht aus einer Lösung, sondern direkt aus der Polymerschmelze. Aufgrund des fehlenden osmotischen Drucks kann somit eine höhere Belegungsdichte erreicht werden [93]. Die Temperatur sollte sich dabei über der Glasübergangstemperatur des Polymers befinden, um die Mobilität der Ketten zu gewährleisten, wodurch möglichst viele Endgruppen zum Substrat gelangen und dort Bindungen eingehen.

### 2.2.3 Hydrophobine

Hydrophobine sind amphiphile Proteine, die durch ihren molekularen Aufbau sowohl hydrophobe als auch hydrophile Bereiche aufweisen. Bei Adhäsion eines Hydrophobins auf einer hydrophoben Oberfläche bevorzugt die hydrophobe Seite des Moleküls die Substratoberfläche, wohingegen die hydrophile Seite vom Substrat weg zeigt und umgekehrt. Durch Selbstorganisation der Proteine auf der Oberfläche können somit Proteinmono-

lagen erzeugt werden, die die Oberflächeneigenschaften eines Substrats umkehren. Die Amphiphilie ist dabei die treibende Kraft für die Selbstorganisation [94, 95]. Die Dicke einer Hydrophobinmonolage ist mit 4–8 nm vergleichbar mit den bereits diskutierten SAMs und Polymer-Brushes, was sie zusammen mit der Eigenschaft der Polarisationsumkehr als ultradünne Oberflächenbeschichtung interessant macht [96].

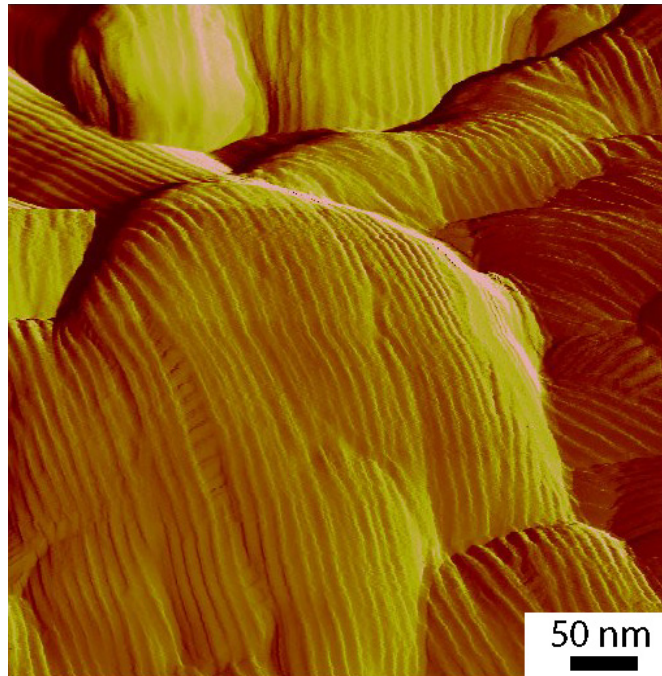


Abbildung 2.10: AFM-Amplitudenbild einer Sporenoberfläche des Pilzes *Aspergillus Nidulans*. Auf der Sporenoberfläche bilden die Hydrophobine Rodlet-Strukturen aus. Die Breite der einzelnen Rodlets beträgt ca. 10 nm.

Hydrophobine kommen in der Natur auf Sporenoberflächen und Fruchtkörpern vieler filamentöser Pilze vor. Sie dienen dort als wasserabweisende Grenzschicht. Entdeckt wurden sie von Wessels et al. bei der Untersuchung der Gene, die während der Fruchtkörperbildung im Pilz *Schizophyllum Commune* exprimiert werden [97, 98]. Manche Pilze, wie zum Beispiel *Aspergillus Nidulans* (Gießkannenschimmel) produzieren mehrere Sorten unterschiedlicher Hydrophobine. Allgemein lassen sich Hydrophobine in zwei Klassen unterteilen [99]: Klasse-I-Hydrophobine sind aus etwa 100–150 Aminosäuren aufgebaut und können glykosyliert werden [100–102]. Klasse-II-Hydrophobine sind kleiner und bestehen aus etwa 50–100 Aminosäuren [103].

Klasse-I-Hydrophobine bilden an einer hydrophil-hydrophoben Grenzschicht eine amphipathische Membran aus einem Mosaik von Amyloid-Fibrillen aus, die auch als Rodlets bezeichnet werden [95]. Diese Membran verleiht der Pilzoberfläche ihre Hydrophobie [104]. Abbildung 2.10 zeigt eine AFM-Amplitudenaufnahme einer Sporenoberfläche des Pilzes *Aspergillus Nidulans*. Die Hydrophobine sind in einer Rodlet-Struktur auf der Sporenoberfläche angeordnet. Die Breite der einzelnen Rodlets beträgt 10 nm.

Der Firma BASF (Ludwigshafen) gelang es vor einiger Zeit, das in *Aspergillus Nidulans* vorkommende Hydrophobin DewA in *Escherichia coli* in großen Mengen zu exprimieren, was die Hydrophobine für industrielle Anwendungen interessant macht. Die

Produktion erfolgt mithilfe eines geeigneten Fusionsproteins, wodurch die Hydrophobine in Einschlusskörperchen (inclusion bodies) in *E. coli* exprimiert und anschließend aufgereinigt werden [96]. Die mit dieser Methode hergestellten Proteine bestehen daher aus einem Fusionsprotein und dem eigentlichen Hydrophobin. Für die durchgeführten Oberflächenbeschichtungsversuche wurden die von der BASF bereitgestellten Proteine (H\*Protein B) verwendet.



## 3 Experimentelle Methoden

Die Abbildung und Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen-systeme und Lithographieverfahren erforderte hochauflösende, zerstörungsfreie Mikroskopieverfahren, weshalb hierfür vor allem das Rasterkraftmikroskop zum Einsatz kam. Die mit dem in Kapitel 5.1 erläuterten Nanokontaktdruckverfahren hergestellten strukturierten Goldproben wurden hauptsächlich mit einem Rasterelektronenmikroskop abgebildet, was ebenfalls eine hochauflösende Abbildungsmethode darstellt, die allerdings auf leitende Probenoberflächen beschränkt ist. Die Schichtdickenbestimmung von organischen Monolagen und Polymerfilmen wurde mittels Ellipsometrie und Reflektometrie durchgeführt. Außerdem wurde das Lichtmikroskop zur optischen Kontrolle jedes Präparationsschrittes eingesetzt.

Funktionsweise und Aufbau der verwendeten Geräte werden im folgenden Kapitel beschrieben.

### 3.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic force microscope, AFM) gehört zur Klasse der Rastersondenmikroskope, die 1982 durch Binnig, Rohrer und Gerber mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (Scanning tunneling microscope, STM) begründet wurde [105]. Mit dem STM war es erstmals möglich, einzelne Atome im Ortsraum darzustellen. Binnig und Rohrer erhielten für diese Entwicklung 1986 den Nobelpreis.

Das allgemeine Prinzip der Rastersondenmikroskopie beruht auf der Wechselwirkung einer Sonde mit einer Probenoberfläche. Die Sonde wird dabei zeilenweise über die Oberfläche geführt, die Wechselwirkung orts aufgelöst detektiert und über eine Messelektronik zu einem Bild verarbeitet. Die Funktionsweise des STM basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Bei der Messung wird eine möglichst feine leitende Spitze an die Probenoberfläche angenähert, bis der Potentialwall zwischen Spitze und Probe so klein ist, dass ihn eine gewisse Anzahl an Elektronen pro Zeitintervall durchtunneln kann. Die Spitze wird nun zeilenweise über die Oberfläche geführt und der Tunnelstrom orts aufgelöst gemessen. Die eigentliche detektierte Information ist dabei die Zustandsdichte der Oberflächenatome, was lediglich indirekt die Topographie der Oberfläche liefert. Außerdem beschränkt sich diese Methode auf leitende Materialien.

Das im Jahre 1986 entwickelte Rasterkraftmikroskop (AFM) [106] bot erstmals die Möglichkeit der atomaren Auflösung [107] ohne die oben genannten Einschränkungen des STM. Der Aufbau und die Funktionsweise des AFM werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### 3.1.1 Allgemeiner Aufbau

Als Sonde wird bei der Rasterkraftmikroskopie eine Spitze verwendet, die sich am Ende eines Federbalkens (Cantilever) befindet. Durch die Wechselwirkung dieser Spitze

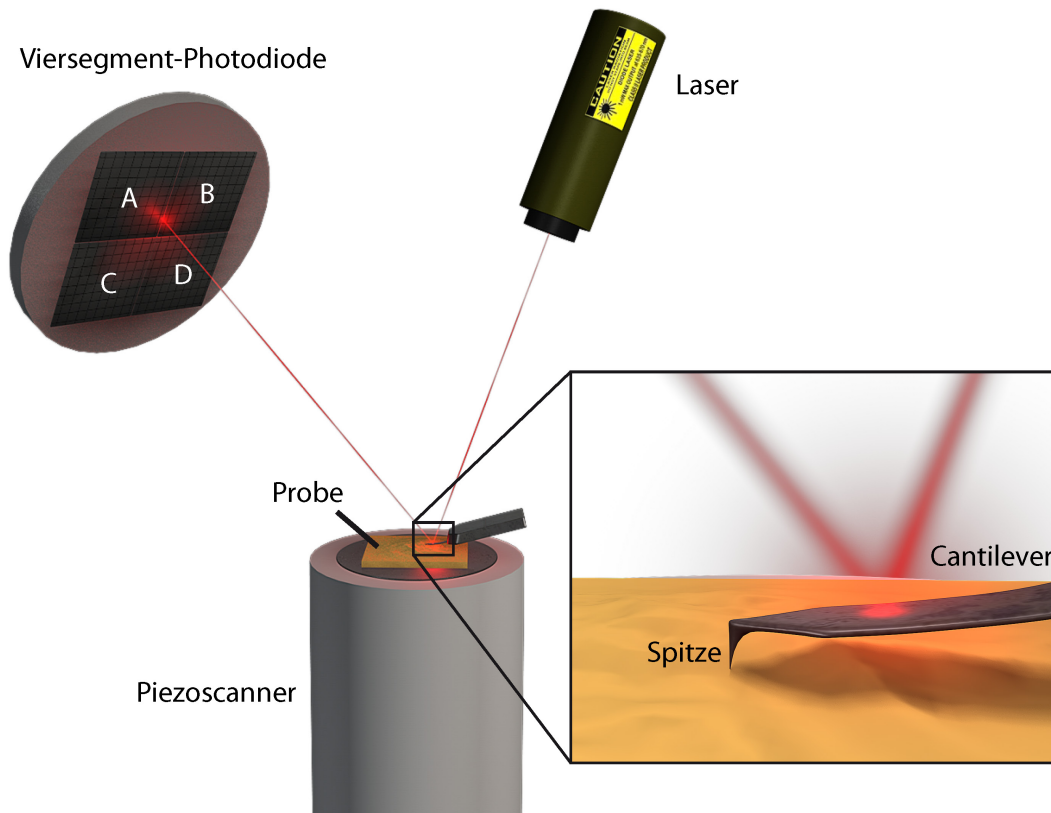


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Rasterkraftmikroskops. Der Cantilever verbiegt sich abhängig von der Stärke der Wechselwirkung der Spitze mit der Probe unterschiedlich stark. Um diese Verbiegung zu messen, wird ein Laserstrahl auf die Cantileverrückseite gerichtet, der reflektiert wird und auf eine Viersegment-Photodiode trifft. Abhängig von der Stärke der Verbiegung verschiebt sich der Strahl von der Mitte der Diode. Die Probe sitzt auf einem Piezoscanner, der diese rasterförmig unter der Spitze in x- und y-Richtung bewegt. Die Verbiegung des Cantilevers kann durch die Bewegung des Scanners in z-Richtung kompensiert werden. Die dafür notwendige Spannung wird in die lokale Höheninformation umgerechnet, wodurch ein Topographiebild der Probe entsteht.

mit der Probenoberfläche, wird der Cantilever aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Die Auslenkung wird durch die Änderung des Reflexionswinkels eines auf die Oberseite des Cantilevers gerichteten Laserstrahls detektiert. Der reflektierte Strahl wird auf eine Viersegment-Photodiode gelenkt. Durch die vertikale und horizontale Abweichung des Strahls von der Mitte der Photodiode können vertikale Verbiegung und Torsion des Cantilevers detektiert werden. Anstelle der Sonde wird in den meisten Fällen die Probe beim Rastervorgang unter dem Cantilever bewegt, da bei einer Bewegung des Cantilevers das gesamte Messsystem mitgeführt werden müsste. Die Probe wird magnetisch oder mechanisch auf einem Piezoscanner befestigt. Dazu werden oft Piezoröhrchen verwendet, die sich über Elektroden gesteuert in x- und y-Richtung verbiegen und in z-Richtung expandieren und kontrahieren lassen. Ein Computer steuert die Bewegung des Scanners.

Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 skizziert. Vor Beginn der Messung wird der Laser-



strahl mit Stellschrauben so justiert, dass er auf den Cantilever trifft, und die Position der Diode so eingestellt, dass der reflektierte Strahl genau in die Mitte der Diode fällt. Die Diode ist in die Segmente A, B, C und D aufgeteilt (Abbildung 3.1). Eine Verbiegung des Cantilevers in vertikaler Richtung während der Messung wird so als Differenz der Summen  $(A + B)$  und  $(C + D)$  in Form einer Spannung  $U_{ver}$  detektiert.

### 3.1.2 Wechselwirkungskräfte

Zwischen Spitze und Probenoberfläche wirken Wechselwirkungskräfte, deren Stärken jeweils unterschiedliche Abhängigkeiten vom Abstand aufweisen. Je nach Abstand überwiegen daher anziehende oder abstoßende Kräfte. Im Einzelnen sind dies:

- **Van-der-Waals-Kräfte**

Die Van-der-Waals-Kräfte sind attraktive Kräfte, verursacht durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Moleküle. Dabei wird zwischen drei Arten unterschieden: Zwei polare Moleküle ziehen sich durch ihre permanenten Dipole an. Bei einem polaren und einem unpolaren Molekül induziert das polare Molekül einen Dipol im ursprünglich unpolaren Molekül, woraufhin sich beide anziehen. Die attraktive Wechselwirkung zweier dipolfreier Moleküle beruht auf der Dispersionswechselwirkung. Durch fluktuierende Elektronendichten entstehen in beiden Molekülen flüchtige Dipole, die eine Anziehung verursachen.

Die Van-der-Waals-Kräfte dominieren im Abstand von einigen Ångström bis zu etwa 10 nm bei nicht magnetischen und elektrisch neutralen Molekülen.

- **Kapillarkräfte**

Die Kapillarkräfte zählen ebenfalls zu den attraktiven Wechselwirkungen. Sie sind sehr langreichweitig und entstehen durch die Wechselwirkung des Wasserfilms, der bei Messungen an Luft jede Oberfläche bedeckt, mit der Spitze. Wird die Spitze in die Nähe der Probenoberfläche gebracht, bildet sich bei einem bestimmten Abstand ein Wassermeniskus zwischen Spitze und Oberfläche aus, der eine attraktive Kraft ausübt.

- **Repulsive Kräfte**

Die kurzreichweitigen ( $< 1$  Ångström) repulsiven Kräfte entstehen durch Überlappung der Elektronenorbitale der Spitzenatome mit den Oberflächenatomen. Da nach dem Paulischen Ausschlussprinzip keine zwei Elektronen den gleichen quantenmechanischen Zustand in einem Atom einnehmen können, müssen bei Überlappung Elektronen in höhere Energiezustände wechseln. Die potentielle Energie steigt.

- **Metallische Adhäsionskräfte**

Metallische Adhäsionskräfte entstehen durch den Überlapp der Wellenfunktion bei starker Annäherung zweier Metalle. Da die AFM-Messungen ausschließlich mit Silizium/Siliziumoxid-Spitzen durchgeführt wurden, spielen diese Kräfte bei der Betrachtung der Wechselwirkung keine Rolle.

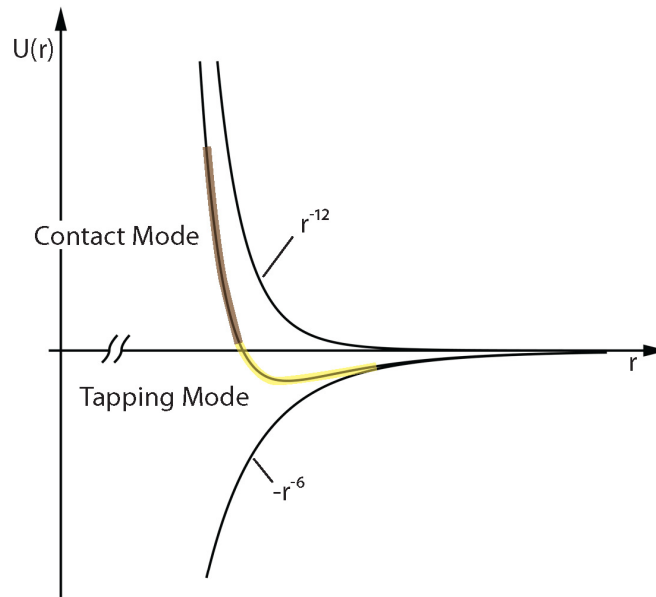


Abbildung 3.2: Die Wechselwirkung der AFM-Spitze mit der Probe beschrieben durch das Lennard-Jones-Potential  $U(r)$ . Die Abstoßung der Elektronenwolken wird durch einen  $r^{-12}$ -Term, die anziehende Van-der-Waals-Wechselwirkung durch einen  $r^{-6}$ -Term beschrieben [108]. Die Potentialbereiche, in denen der Contact Mode (braun) und der Tapping Mode (gelb) betrieben werden, sind farblich hervorgehoben.

Die Überlagerung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte mit den repulsiven atomaren Kräften, abhängig vom Abstand  $d$ , wird durch das Lennard-Jones-Potential  $U(r)$  ausgedrückt [108]:

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]. \quad (3.1)$$

Der erste Term beschreibt die repulsive Kraft, der zweite die attraktive Kraft.  $\varepsilon$  bestimmt die Muldentiefe,  $\sigma$  den Nulldurchgang des Potentials. Abbildung 3.2 zeigt das Lennard-Jones-Potential und die Kräftebereiche, in denen die in dieser Arbeit verwendeten Betriebsmodi Contact Mode und Tapping Mode betrieben werden.

### 3.1.3 Kraft-Abstands-Kurve

Die Bestimmung der während einer AFM-Messung im Contact Mode zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche in vertikaler Richtung wirkenden Kraft  $F_{ver}$  erfolgt über die Messung der Detektorspannung  $U_{ver}$  in Abhängigkeit vom Abstand  $\tilde{z}$  zwischen Cantilever und Probe. In Abbildung 3.3 ist eine ideale  $U_{ver}$ - $\tilde{z}$ -Kurve schematisch dargestellt.

Die Abstandsänderungen erfolgten bei den verwendeten AFMs durch Bewegung der Probe in  $z$ -Richtung, bei fixierter Cantileverposition. Der Abstand wird zunächst verringert (Hinweg).  $U_{ver}$  bleibt so lange konstant, bis die Spitze in den Bereich der attraktiven Wechselwirkungskräfte kommt. Der Cantilever verbiegt sich nach unten und die Spitze berührt die Probenoberfläche (Snap-In). Wird nun die Probe um den Weg  $z$  weiter auf den Cantilever zubewegt, verbiegt sich dieser aufgrund der repulsiven Kräfte nach oben. Die in vertikaler Richtung auf den Cantilever wirkende Kraft  $F_{ver}$  ist über die Feder-

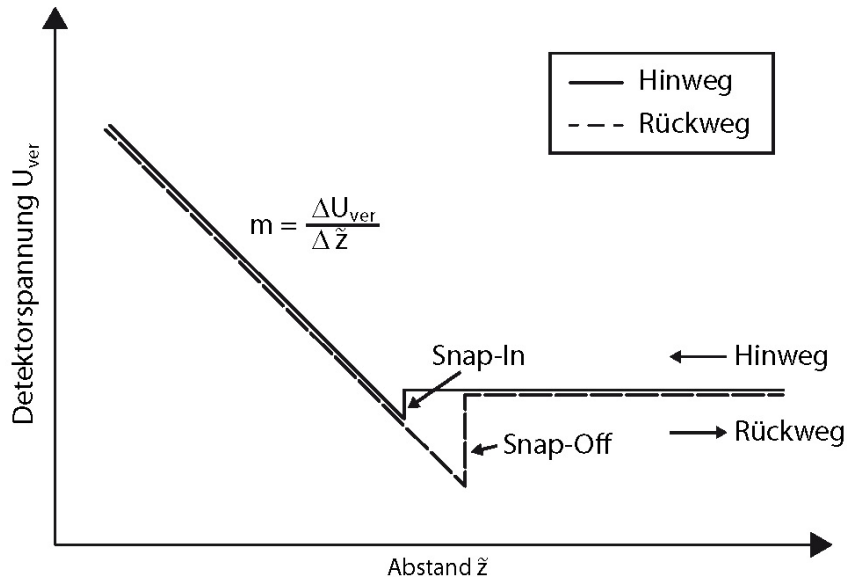


Abbildung 3.3: Schema einer idealen  $U_{ver}$ - $z$ -Kurve. Zunächst wird der Abstand zwischen Probenoberfläche und Cantileverspitze reduziert (Hinweg). Ab einem bestimmten Abstand sind die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe so groß, dass sich der Cantilever nach unten verbiegt, wodurch die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche kommt (Snap-In). Werden Cantilever und Probe weiter aufeinander zubewegt, biegt sich der Cantilever nach oben. Die Verbiegung  $\alpha$  ist proportional zur gemessenen Detektorspannung  $U_{ver}$  und zum Abstand. Wird dieser vergrößert (Rückweg), folgt die Kurve zunächst demselben linearen Verlauf bis die Rückstellkraft des Cantilevers die anziehenden Wechselwirkungskräfte überwiegt (Snap-Off).

konstante  $k_{ver}$  mit  $z$  verknüpft. Für einen rechteckigen Balken der Länge  $L$ , der Breite  $w$ , der Dicke  $t$  und dem Elastizitätsmodul  $E$  ergibt sich [109]

$$k_{ver} = \frac{Ewt^3}{4L^3} \quad (3.2)$$

und für die Kraft:

$$F_{ver} = k_{ver} \cdot z = \frac{Ewt^3}{4L^3} \cdot z. \quad (3.3)$$

$F_{ver}$  führt zu einer Verbiegung des Cantilevers um den Winkel  $\alpha$ . Die Auslenkung des Laserstrahls auf der Photodiode, die in der Spannung  $U_{ver}$  resultiert, ist wiederum proportional zur Verbiegung  $\alpha$ :

$$U_{ver} = c_{ver} \cdot \alpha. \quad (3.4)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $c_{ver}$  ist hierbei eine Apparatekonstante, die zum Beispiel vom Abstand des Cantilevers zum Detektor abhängt.  $U_{ver}$  ist somit auch proportional zu  $z$ :

$$U_{ver} = S_{ver} \cdot z. \quad (3.5)$$

$S_{ver}$  ist die Sensitivität der Photodiode in vertikaler Richtung und ist gleich der Steigung  $m$  des linearen Bereichs der  $U_{ver}$ - $\tilde{z}$ -Kurve:

$$m = \frac{\Delta U_{ver}}{\Delta \tilde{z}} = S_{ver} . \quad (3.6)$$

Wird Gleichung 3.5 nach  $z$  aufgelöst und in Gleichung 3.3 eingesetzt, lässt sich die Kraft  $F_{ver}$  in Abhängigkeit von  $U_{ver}$  berechnen:

$$F_{ver} = k_{ver} \cdot \frac{1}{S_{ver}} \cdot U_{ver} . \quad (3.7)$$

Wird nun der Abstand zwischen Probe und Cantilever verringert, folgt die  $U_{ver}$ - $\tilde{z}$ -Kurve zunächst demselben linearen Verlauf, bis die Rückstellkraft des Cantilevers größer wird als die attraktiven Kräfte. Der Cantilever springt dann von der Probenoberfläche ab (Snap-Off). Bei Messungen unter Umgebungsbedingungen ist aufgrund der attraktiven Kapillarkräfte der Snap-Off größer als der Snap-In. Dies ist vor allem bei Cantilevern mit kleiner Federkonstante im Bereich von 0,1 N/m, wie sie im Contact Mode (siehe folgender Abschnitt) verwendet werden, zu beobachten, wohingegen Snap-Off bzw. Snap-In bei Tapping-Mode-Cantilevern mit Federkonstanten im Bereich von mehreren zehn N/m kaum messbar sind.

Die in dieser Arbeit angegebenen Auflagekräfte wurden über Gleichung 3.7 bestimmt. Dazu wurde vor jedem Experiment die Geradensteigung  $m$  bestimmt und, soweit nicht anders beschrieben, die vom Hersteller angegebene Federkonstante verwendet.

### 3.1.4 Betriebsmodi

Für das Rasterkraftmikroskop wurden im Laufe der letzten Jahre zahlreiche Betriebsmodi entwickelt, die jeweils spezielle Informationen über die untersuchten Proben liefern. Die am weitesten verbreiteten Modi sind Contact Mode und Tapping Mode, welche auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden und in den beiden folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

#### Contact Mode

Beim Contact Mode wird die Spitze zunächst in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht und dann zeilenweise über die Oberfläche bewegt. Die Spitze bleibt während des Rasterns in ständigem Kontakt mit der Oberfläche. Der Contact Mode kann auf zwei Arten betrieben werden:

- **Constant Height Mode**

In diesem Modus wird der Abstand zwischen Cantileverhalterung und Probenoberfläche konstant gehalten. Beim Abfahren der Probenoberfläche verbiegt sich der Cantilever entsprechend der Proben topographie. Diese Verbiegung wird über die Position des Laserstrahls auf der Photodiode in Form einer Spannung detektiert und diese als Farbkontrast in einem Höhenbild dargestellt. Ein Nachteil dieser Variante besteht jedoch darin, dass bei starken Verbiegungen des Cantilevers, verursacht durch eine große Topographie, große Auflagekräfte entstehen, wodurch es zur Beschädigung sowohl der Cantileverspitze als auch der Probenoberfläche kommen kann.

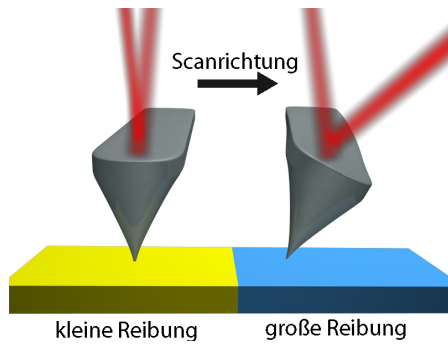


Abbildung 3.4: Wird die Spitze senkrecht zur Längsachse des Cantilevers über die Probe geführt, entstehen aufgrund von Reibung zwischen Spitze und Probenoberfläche laterale Kräfte, die eine Torsion des Cantilevers verursachen. Diese Torsion kann ebenfalls über den Laserstrahl detektiert werden, der dadurch auf der Photodiode waagrecht ausgelenkt wird. Die Stärke der Torsion ist abhängig von der materialspezifischen Reibung.

- **Constant Force Mode**

Um dieses Problem zu umgehen, wird im Constant Force Mode die Verbiegung des Cantilevers, die einer bestimmten Auflagekraft entspricht, über einen Regelkreis konstant gehalten. Kommt es aufgrund der Topographie zu einer kurzzeitigen Änderung der Verbiegung, wird diese durch die Bewegung der Probe über den Röhrenscanner in z-Richtung ausgeglichen. Die für die z-Bewegung des Röhrenscanners angelegte Spannung ist wiederum ein Maß für die Auslenkung in z-Richtung, die damit als Höhenbild dargestellt werden kann. Da der verwendete Regelkreis nicht unendlich schnell arbeitet, kommt es bei Höhenänderungen auf der Probenoberfläche zu kurzzeitigen Änderungen der Cantileverauslenkung. Diese Abweichungen können ebenfalls orts aufgelöst dargestellt werden und sind ein Maß für die Güte der Regelung.

Im Idealfall bleibt dieses sogenannte Amplitudenbild einfarbig, da die Regelung immer versucht, diese Abweichungen der Cantileververbiegung vom vorgegebenen Wert zu minimieren.

Neben Höhen- und Amplitudenbild bietet der Contact Mode die Möglichkeit, materialspezifische Reibung auf der Probenoberfläche zu detektieren (Lateral Force Mode, LFM). Der Cantilever wird dazu senkrecht zur Längsachse des Cantilevers über die Probe geführt. Aufgrund der Reibung zwischen Spitze und Oberfläche wirken laterale Kräfte  $F_{lat}$ , die eine Torsion des Cantilevers bewirken (Abbildung 3.4). Diese Torsion ist ein Maß für die Reibungskraft, hängt aber auch von der eingestellten Auflagekraft und der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ab [110, 111]. Sie bewirkt eine horizontale Auslenkung des Laserstrahls auf der Photodiode und wird als Differenz der Intensitäten der vertikalen Segmente  $(A + C) - (B + D)$  detektiert und in Form einer Spannung  $U_{lat}$  ausgegeben. Es kann somit ein Reibungsbild erzeugt werden, das wiederum Aufschlüsse über die lokale Beschaffenheit der Probenoberfläche, wie beispielsweise die Phasenmorphologie einer Polymeroberfläche, liefern kann [112].

### Tapping Mode

Aufgrund der durch den ständigen Kontakt der Spitze mit der Probenoberfläche wirkenden lateralen Kräfte besteht im Contact Mode die Gefahr, die Probenoberfläche während des Scanvorgangs ungewollt zu modifizieren. Weiche Materialien wie Polymerfilme oder auch aufgedampfte Goldlagen wurden deshalb im sogenannten Tapping Mode untersucht, bei dem prinzipbedingt nahezu keine lateralen Kräfte auftreten.

Der Cantilever wird bei diesem Modus durch eine Piezokeramik in Schwingung versetzt.

Während des Scanvorgangs berührt die Spitze, die sich am freien Ende des schwingenden Balkens befindet, jeweils nur am unteren Umkehrpunkt der Schwingung kurzzeitig die Probenoberfläche. Die im Contact Mode entstehenden Scherkräfte werden dadurch vermieden, wodurch die Belastung der Probe wesentlich geringer ist [113, 114].

Vor der eigentlichen Messung befindet sich der Cantilever nicht in Kontakt mit der Probe. Durch die Piezokeramik wird zunächst die Resonanzfrequenz des Cantilevers  $\omega_0$  bestimmt. Die für die Messung eingestellte Frequenz wird nahe  $\omega_0$  gewählt sowie eine freie Amplitude  $A_0$  vorgegeben, mit der der Balken bei dieser Frequenz schwingt. Für die eigentliche Messung wird nun der schwingende Cantilever an die Probenoberfläche herangeführt, bis die Spitze die Oberfläche berührt. Die Amplitude  $A_0$  wird dadurch gedämpft und die Resonanzfrequenz erhöht sich [115]. Während der Messung wird nun auf einen definierten Bruchteil der freien Amplitude, den Setpoint  $A_{sp}$ , geregelt, ähnlich wie bei der Regelung auf eine bestimmte Verbiegung des Cantilevers im Constant Force Mode. Um die Amplitude  $A_{sp}$  konstant zu halten, ändert der Regelkreis die vertikale Position der Probe. Die Bewegung des Scanners in z-Richtung wird wieder in ein Höhenbild umgewandelt. Zusätzlich zu diesem Höhenbild kann die Phasenverschiebung zwischen der Schwingung des anregenden Piezos und der Schwingung des Cantilevers aufgezeichnet werden. Durch Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche kommt es zu einer materialabhängigen Phasenverschiebung, die ein Maß für die auf der Probe dissipierten Energie darstellt [116]. Ähnlich wie das Reibungsbild liefert das Phasenbild durch die Abhängigkeit der Phasenverschiebung von den viskoelastischen Eigenschaften verschiedener Materialien Informationen über die Morphologie der Oberfläche [117].

Für die Tapping-Mode-Aufnahmen wurden Cantilever der Firma Olympus mit einer Resonanzfrequenz von 233–375 kHz und einer mittleren Federkonstanten von 42 N/m verwendet. Die Messungen wurden mit dem kommerziellen Rasterkraftmikroskop Multimode<sup>TM</sup>, Nanoscope III von Digital Instruments durchgeführt.

### 3.1.5 Abbildung von Polymerfilmen im Tapping Mode

Der Tapping Mode eignet sich, wie bereits beschrieben, aufgrund geringer Scherkräfte und Kontaktzeiten zur zerstörungsfreien Abbildung weicher Probenoberflächen. Die in dieser Arbeit untersuchten Polymerfilme wurden daher fast ausschließlich im Tapping Mode abgebildet. Dabei befanden sich die betrachteten Blockcopolymerfilme zusätzlich auf einer mehrere Millimeter dicken Gummischicht, wodurch sich die im Contact Mode wirkenden lateralen Kräfte verstärkt negativ auf die Messung ausgewirkt hätten.

Allerdings ist die Interpretation der Höhen- und Phasenbilder des Tapping Modes bei heterogenen Oberflächen, wie es bei Blockcopolymeren der Fall ist, nicht trivial. Vor allem die gemessene materialabhängige Phasenverschiebung, die die Grundlage für die Phasenbilder darstellt, hängt empfindlich von verschiedenen Parametern ab. Magonov et al. [118] untersuchten die Abhängigkeit der Phasenverschiebung von der freien Amplitude  $A_0$  und vom Verhältnis des Amplituden-Setpoints  $A_{sp}$  zur freien Amplitude  $A_0$ ,  $r_{sp} = A_{sp}/A_0$ . Auf Grundlage des Hertzschen Kontaktmodells [119] entwickelten sie eine Beziehung, die die Abhängigkeit der Phasenverschiebung  $\Delta\Phi_0$  von den Elastizitätsmoduln und der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probenoberfläche beschreibt:

$$\Delta\Phi_0 \approx \langle S \rangle \left( \frac{Q}{k} \right) = \epsilon \langle a \rangle E^* \left( \frac{Q}{k} \right). \quad (3.8)$$

$$\Delta\Phi_0 = \text{Phasenverschiebung} \quad (3.9)$$

$$\langle S \rangle = \text{mittlere Steifigkeit} \quad (3.10)$$

$$\langle a \rangle = \text{mittlerer Kugelradius} \quad (3.11)$$

$$Q = \text{Gütefaktor} \quad (3.12)$$

$$K = \text{Federkonstante} \quad (3.13)$$

$$\epsilon = \text{Zahl zwischen 1,9 und 2,4} \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (3.15)$$

Im Hertzschen Kontaktmodell wird die Steifigkeit  $S = \epsilon a E^*$  zwischen Kugel und Oberfläche im ruhenden Zustand betrachtet. In der von Magonov aufgestellten Beziehung werden die über jeweils eine Oszillation gemittelten Werte für Steifigkeit  $S$  und Kugelradius  $a$  verwendet. Bei  $E_1$  und  $E_2$  handelt es sich um die E-Moduln von Spitze und Oberfläche, bei  $\nu_1$  und  $\nu_2$  jeweils um die Poissonzahlen.

Die Phasenverschiebung wird also im Wesentlichen dominiert von der Oberflächensteifigkeit, definiert durch die Elastizitätsmoduln der Oberfläche. Steife Materialien verursachen eine größere positive Phasenverschiebung als weiche Materialien und erscheinen im Phasenbild daher heller. Allerdings entsteht durch die größere Eindringtiefe bei weichen Materialien eine größere Kontaktfläche zwischen Oberfläche und Spitze. Der Kontakt am Umkehrpunkt besteht daher länger. Dieser Effekt vergrößert sich bei großen freien Amplituden  $A_0$  und kleinen Setpoints  $A_{sp}$ . Ab einem bestimmten  $r_{sp}$  wird die Steifigkeitsfunktion  $S$  nicht mehr durch die Elastizitätsmoduln dominiert, sondern durch die materialabhängigen Kontaktflächen  $A$ , die über  $\langle a \rangle \propto \sqrt{\langle A \rangle}$  in die Funktion eingehen.  $\Delta\Phi_0$  ist dann für weiche Oberflächen größer als für harte, was sich in einer Inversion des Phasenbildes widerspiegelt. Diese theoretischen Überlegungen konnten von Magonov et al. durch die beiden folgenden Experimente bestätigt werden:

In Abbildung 3.5a ist die Phasenverschiebung über  $r_{sp}$  für zwei Materialien unterschiedlicher Oberflächensteifigkeit aufgetragen. Diese ist bei moderatem Tapping ( $r_{sp} = 0,4\text{--}0,7$ ) für Silizium um etwa  $35^\circ$  höher als für das weichere Polydiethylsiloxan (PDES). In diesem Bereich wird die Phasenverschiebung dominiert von den E-Moduln der unterschiedlichen Materialien. Ab einem Wert von  $r_{sp} = 0,3$  nimmt sie jedoch für PDES schnell zu und für Silizium leicht ab, wodurch es für  $r_{sp} > 0,2$  zu einer Umkehr des Phasenkontrastes kommt. In 3.5b sind im Tapping Mode ( $A_0 = 100\text{ nm}$ ) aufgenommene  $30 \times 15\ \mu\text{m}^2$  große Höhenbilder (links) mit den dazugehörigen Phasenbildern (rechts) einer Siliziumoberfläche, tropfenförmig bedeckt mit PDES, gezeigt. Die 200–300 nm hohen PDES-Bereiche sind in den Höhenbildern jeweils hell, die tieferen Siliziumbereiche dunkel dargestellt. Die Aufnahmen wurden bei leichtem Tapping ( $r_{sp} > 0,7$ , oben), moderatem Tapping ( $r_{sp} = 0,4\text{--}0,7$ , Mitte) und hartem Tapping ( $r_{sp} < 0,4$ , unten) durchgeführt. Während sich die Höhenbilder der drei Messungen nicht unterscheiden, ist in den Phasenbildern eine Kontrastinversion zu erkennen, was sich mit den Ergebnissen aus dem in 3.5a gezeigten Experiment deckt.

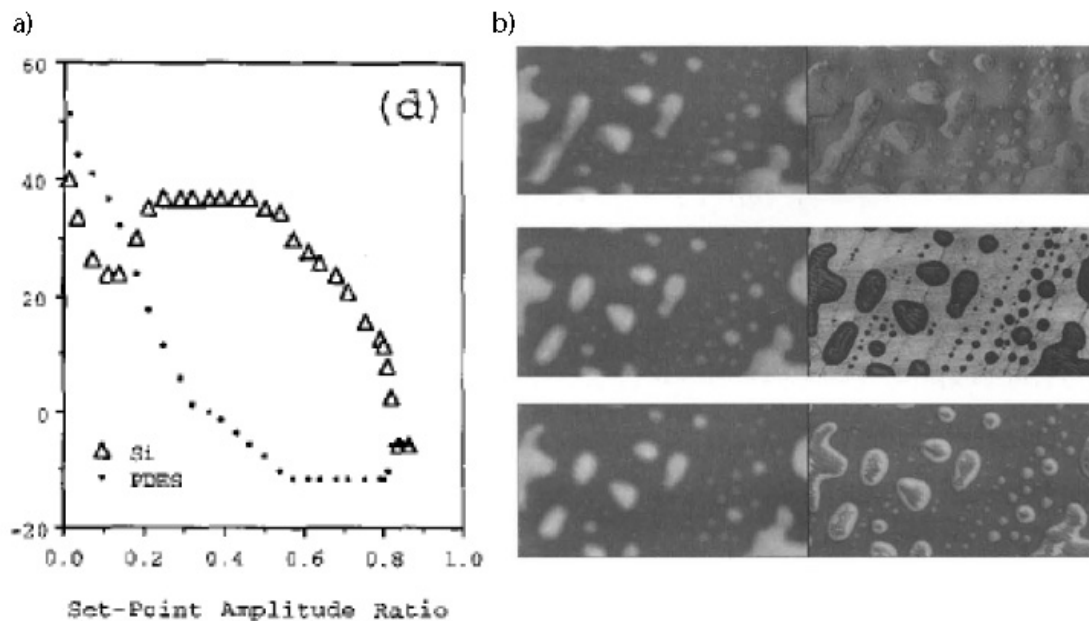


Abbildung 3.5: a) Im Diagramm ist jeweils die Phasenverschiebung (Phase Angle Shift) über  $r_{sp}$  für amorphe PDES- (Polydiethylsiloxan) und Si-Oberflächen aufgetragen ( $A_0=140$  nm). b) AFM-Höhen- (links) und Phasenbilder (rechts) einer PDES/Silizium-Oberfläche. Für die drei Tapping-Mode-Aufnahmen wurden jeweils weiche (oben), moderate (Mitte) und harte (unten) Tapping-Mode-Einstellungen gewählt. Die Phasenbilder zeigen eine deutliche Abhängigkeit von  $r_{sp}$ , die zu einer Kontrastinversion führt (Grafik verwendet mit Erlaubnis von Elsevier: [Surface Science] [118], copyright (1997)).

## 3.2 Elektronenmikroskopie

Neben der Rasterkraftmikroskopie bietet das Rasterelektronenmikroskop (REM) eine weitere Möglichkeit, Probenoberflächen mit einem Auflösungsvermögen von wenigen Nanometern abzubilden. Prinzipbedingt ist diese Methode beschränkt auf Probenoberflächen, die eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen.

Ein feiner, gebündelter Elektronenstrahl rastert dabei die Probe ab. Die durch die Wechselwirkung der auftreffenden Elektronen mit der Probenoberfläche entstehende Strahlung wird gemessen und zur Bildgebung verwendet [120]. Ein Rasterelektronenmikroskop ist im Allgemeinen aus folgenden Komponenten aufgebaut:

- **Strahlerzeuger**  
Als Strahlerzeuger können thermische Emittoren, Feldemittoren oder eine Kombination aus beiden, die Schottky-Emitter, dienen.
- **Linsensystem**  
Linsensystem besteht aus einer oder zwei magnetischen Kondensorenlinen und einer magnetischen Objektivlinse.
- **Ablenkelemente**  
Zu den Ablenkelementen gehören die Rastereinheit, die den fokussierten Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe lenkt, und der Stigmator. Dieser erzeugt



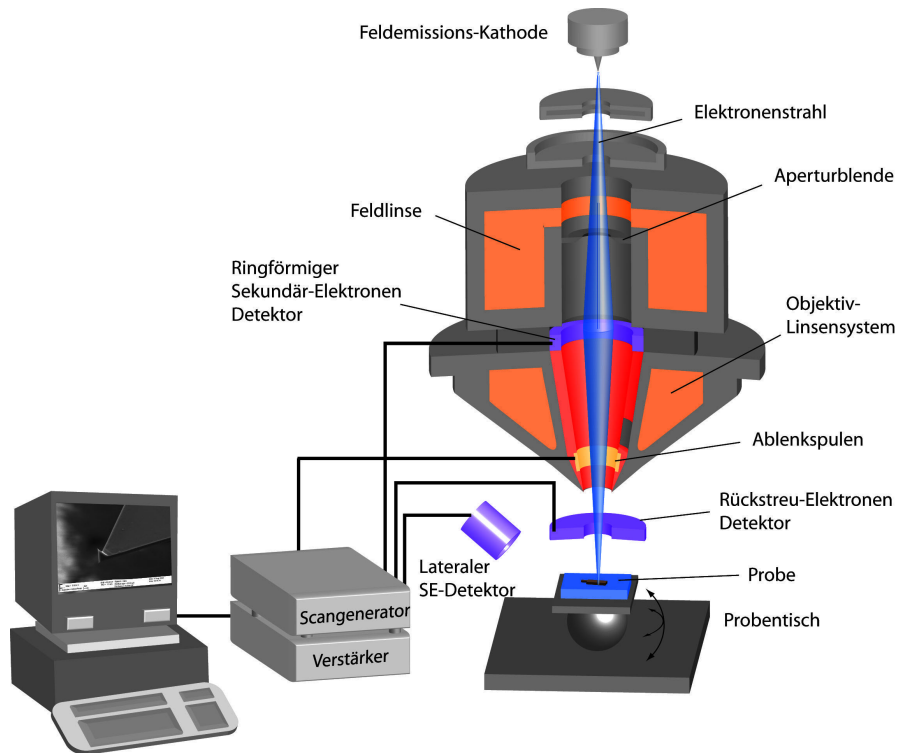


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Rasterelektronenmikroskops [121].

ein elektrostatisches Quadrupolfeld, welches Effekte wie die Asymmetrie der Polschuhe, Aperturblende und durch Aufladung erzeugte Unrundheiten von Blenden ausgleicht.

- **Detektor**

Als Detektoren kommen entweder eine Kombination aus Szintillator und Photomultiplier (Everhart-Thornley-Detektor) oder ein Halbleiterdetektor zum Einsatz.

Das vom Detektor ausgegebene Signal steuert die orts aufgelöste Helligkeit des Bildes. Probenbereiche mit hoher Emission erscheinen heller als Bereiche mit geringerer Emission. Kanten und zunehmende Flächenneigungen erscheinen besonders hell, wodurch Topographiekontraste entstehen. Dazu werden wegen ihrer geringen Energie und damit geringen Austrittstiefe Sekundärelektronen und teilweise rückgestreute Elektronen detektiert. Die Sekundärelektronen, deren Energien unter 50 eV liegen, entstehen durch inelastische Stöße der Elektronen aus dem gebündelten Strahl mit den schwach gebundenen Elektronen aus der äußeren Schale der Probenatome. Aufgrund ihrer geringen Energie und somit geringen Reichweite stammen diese aus einer dünnen oberflächennahen Schicht dicht um den Primärstrahl herum, was eine hohe Ortsauflösung ermöglicht. Rückstreuerelektronen sind Elektronen aus dem Primärelektronenstrahl, welche elastisch und inelastisch streuen und schließlich wieder an der Probenoberfläche austreten. Aufgrund von Mehrfachstreuung können die Rückstreuerelektronen die Probe an einem vom Primärstrahl lateral weiter entfernten Austrittspunkt verlassen, was die Ortsauflösung einschränkt. Um eine Oberflächenabbildung ohne Tiefeninformation zu bekommen, wird die Beschleunigungsspannung weitestgehend reduziert, da die Primärelektronen bei ho-

hen Beschleunigungsspannungen aus bis zu mehreren Mikrometern tiefen Regionen der Probe stammen können.

Zu hohe Spannungen können außerdem zu Beschädigungen empfindlicher Proben, wie Polymerfilme, führen. Durch die Ionisation der Atome entstehen außerdem Augerelektronen und charakteristische Röntgenstrahlung. Die Energie, die frei wird, wenn ein Elektron einer äußeren Schale des Atoms einen freien Platz einer inneren Schale besetzt, kann entweder ein zweites Elektron, das Augerelektron, aus dem Atom schlagen oder als elektromagnetische Strahlung abgegeben werden. In beiden Fällen ist die Energie quantisiert und charakteristisch für das jeweilige Element. Die Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und kann deshalb zur Analyse des Probenmaterials verwendet werden (Energiedispersive Röntgenanalyse) [37]. Der schematische Aufbau des verwendeten REM (LEO 1530) ist in Abbildung 3.6 gezeigt [121].

Das Rastern der Probenoberfläche durch den Elektronenstrahl erfolgt, abhängig von der gewünschten Bildqualität, innerhalb von Millisekunden bis hin zu wenigen Sekunden. Verglichen mit einem AFM-Bild, dessen Aufnahmezeit im Bereich von 10–20 min liegt, bietet das REM somit nicht nur sehr viel kürzere Aufnahmezeiten. Aufgrund der schnellen Bildgebung und des hohen Vergrößerungsbereichs fällt die Orientierung auf der jeweiligen Probenoberfläche leichter, wodurch die gewünschten Stellen auf der Oberfläche schneller identifiziert werden können. Da die Rasterelektronenmikroskopie prinzipbedingt auf leitfähige Probenoberflächen beschränkt ist, wurde für die Aufnahmen der strukturierten organischen Monolagen und der Blockcopolymerfilme das AFM verwendet und die gestempelten und geätzten Goldproben vorwiegend mit dem REM untersucht (Vergleich Kapitel 5.1). REM-Aufnahmen liefern jedoch keine echte Höheninformation, weshalb für die Vermessung der Tiefe des in das Gold übertragenen Musters ebenfalls das AFM verwendet wurde.

### 3.3 Optische Mikroskopie

Das Lichtmikroskop wurde zur optischen Kontrolle der einzelnen Probenpräparationschritte (siehe Kapitel 5.1) eingesetzt. Dabei wurden hauptsächlich die präparierten Blockcopolymerfilme auf etwaige Kristallbildung kontrolliert. Die durch den PEO-Block induzierten Kristalle waren in dem transparenten Polymerfilm deutlich zu erkennen (dunkel), was zum einen auf Schichtdickenschwankungen zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen, zum anderen auf die unterschiedlich starke Streuung des Lichts dieser Bereiche zurückzuführen ist. Bildeten sich ausschließlich auf den vom Master vorgegebenen strukturierten Bereichen kristalline PEO-Lamellen aus, so waren auch diese im Blockcopolymerfilm sichtbar.

Abbildung 3.7a zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme eines 50 nm dicken PB-PEO-Blockcopolymerfilms auf Silizium. Innerhalb des transparenten Polymerfilms sind quadratische kristalline Plättchen mit einer Kantenlänge von etwa 2  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Diese Plättchen bilden sich bereits vor dem Spincoating in der Polymerlösung. Ausgehend von diesen Kristallisationskeimen entsteht über dendritisches Wachstum eine geschlossene kristalline PEO-Lamelle.

Durch die Vorgabe eines großflächigen polaren Musters auf dem Substrat entwickelt sich in einem aufgesponnenen Film im Gegensatz zu der umgebenden zylindrischen Morphologie eine lamellare Morphologie direkt über diesen Bereichen aus. Hier können sich

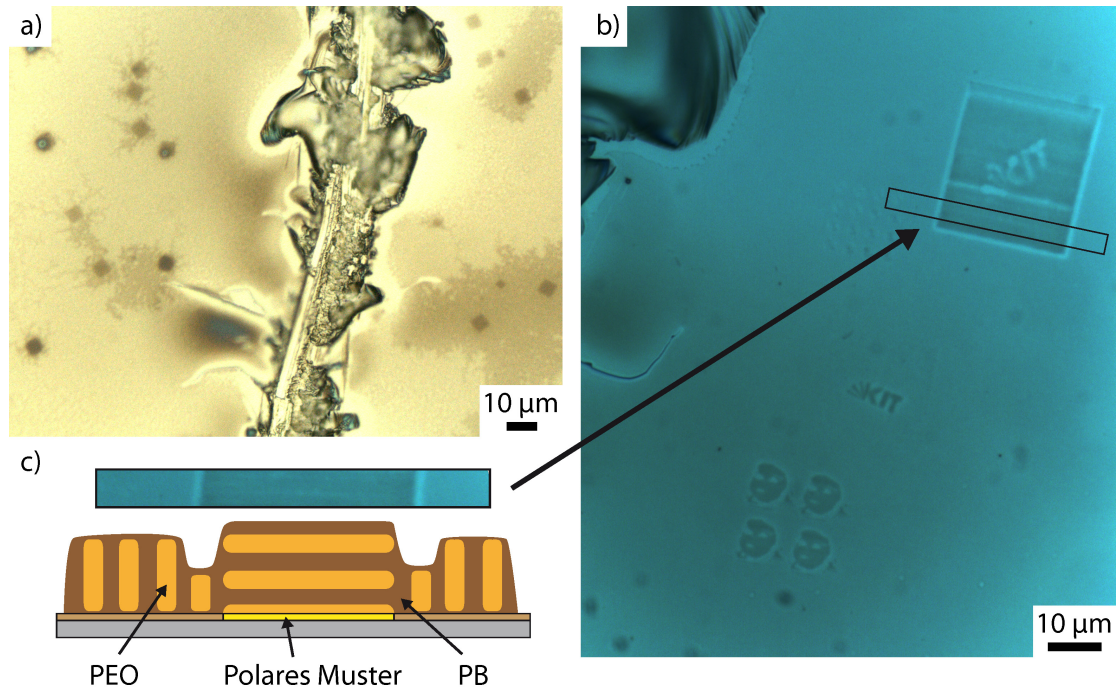


Abbildung 3.7: Die optische Mikroskopie wurde zur Kontrolle der einzelnen Präparationschritte des Nanokontraktdruckverfahrens eingesetzt. a) Aufnahme eines 50 nm dicken PB-PEO-Diblockcopolymerfilms auf Silizium. Innerhalb des transparenten Films sind quadratische (ca.  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) kristalline PEO-Bereiche (dunkel) zu erkennen. b) Substratinduzierte Höhenvariationen in einem 140 nm dicken PB-PEO-Film machen das vorgegebene Muster optisch sichtbar. c) Morphologie-Modell zur Beschreibung dieser Variationen.

jedoch nur diskrete Filmdicken von  $(n + 1/2)L_0$  ausbilden. Entspricht dies nicht der aufgesponnenen Filmdicke, sind die lamellaren Bereiche entweder dicker oder dünner als die umgebenden zylindrischen Bereiche, was einen optischen Kontrast bewirkt. In Abbildung 3.7b ist ein solcher Fall dargestellt. Die Filmdicke beträgt etwa 140 nm (blau), die Korrelationslänge 60 nm. Auf den strukturierten Bereichen bilden sich alternierend PEO-Lamellen bzw. PB-Lamellen. Hierdurch entsteht eine Gesamtdicke von  $2,5 \times L_0/2$ , also 150 nm (dunkelblau). Für diesen 10 nm dickeren Bereich wird zusätzliches Material benötigt. An den Rändern dieser strukturierten Bereiche entsteht deshalb eine Verarmungszone an Polymer (hellblau). In 3.7c ist dies entlang des in 3.7b markierten Bereichs schematisch gezeigt.

Nach dem Abziehen des Stempels vom Master wurde die Stempelunterseite ebenfalls mit dem Lichtmikroskop auf ausgerissene Bereiche kontrolliert. Diese entstanden durch eine zu starke Bindung der polaren PEO-Komponente des Blockcopolymerfilms an die strukturierten Siliziumoxidbereiche auf dem Master, bei zu geringer Vernetzung des gesamten Stempels.

### 3.4 Reflektometrie

Sowohl die Reflektometrie als auch die im nächsten Abschnitt beschriebene Ellipsometrie sind weitverbreitete Verfahren zur Bestimmung von Schichtdicken und optischen

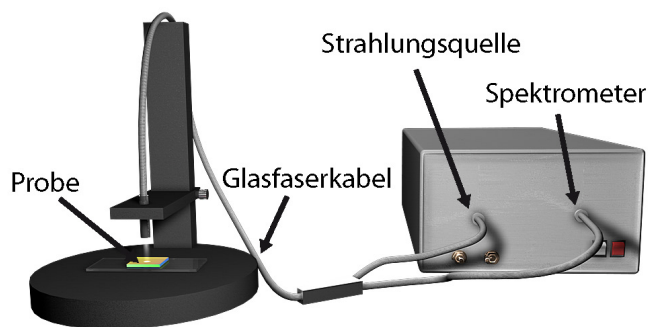


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des verwendeten Reflektometers. Das mittels einer Strahlungsquelle erzeugte Licht wird über ein Glasfaserkabel auf die Probe gerichtet. Das von der Probe reflektierte Licht wird zum Messsystem geleitet, was die Intensität wellenlängenabhängig detektiert.

Eigenschaften. Beide Verfahren beruhen auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie. Bei der Reflektometrie wird das Verhältnis der Lichtintensität eines fokussierten Lichtstrahls vor und nach der Reflexion an einer Probe bestimmt. Üblicherweise wird jedoch die Intensität einer Referenzprobe mit der zu untersuchenden Probe verglichen und daraus dann die absolute Reflektivität berechnet. Das einfallende Licht wird an den Grenzflächen der verschiedenen Materialschichten teilweise transmittiert und teilweise reflektiert.

Die reflektierten Teilstrahlen interferieren je nach Wellenlänge des Lichts und Dicke der Schichten konstruktiv oder destruktiv. Wird dieses Licht wellenlängenabhängig detektiert, ergibt sich eine charakteristische Kurve, die mit einer Modellkurve verglichen werden kann. Durch das manuelle Anpassen der Modellvariablen an die experimentell ermittelten Daten lassen sich die Schichtdicken bestimmen. Um eine exakte Schichtdickenbestimmung durchzuführen, muss der Brechungsindex der Materialien bekannt sein.

Die Hauptkomponenten des in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Reflektometers Nanocalc 2000 der Firma Mikropack sind in Abbildung 3.8 schematisch gezeigt. Das breite Frequenzspektrum des verwendeten Lichts wird durch eine Kombination aus einer Deuterium- und einer Halogenlampe erzeugt. Dieses Licht wird durch zwei Glasfasern auf die Probe geleitet. Zwei weitere Glasfasern fangen das reflektierte Licht auf und leiten es zum Detektor, in dem die Intensität wellenlängensensitiv gemessen und an den Computer weitergegeben wird. Das Reflektometer wurde zur Bestimmung der Schichtdicken aufgesponnener Blockcopolymerfilme verwendet. Aufgrund der kleinsten Wellenlänge von 200 nm ist es nicht möglich, Schichtdicken unter 5 nm genau zu bestimmen. Deshalb wurde zur Untersuchung von SAM-Schichten ein Ellipsometer benutzt.

### 3.5 Ellipsometrie

Das Prinzip der Ellipsometrie beruht ebenfalls auf der Wechselwirkung eines Lichtstrahls mit der Probenoberfläche, allerdings werden hierbei andere physikalische Effekte ausgenutzt.

Trifft linear polarisiertes Licht unter einem bestimmten Winkel auf eine Probenoberfläche, werden die Komponenten parallel zur Einfallsebene (p-polarisiert) und senkrecht dazu (s-polarisiert) unterschiedlich stark reflektiert. Zusätzlich kann es zu einer Phasen-

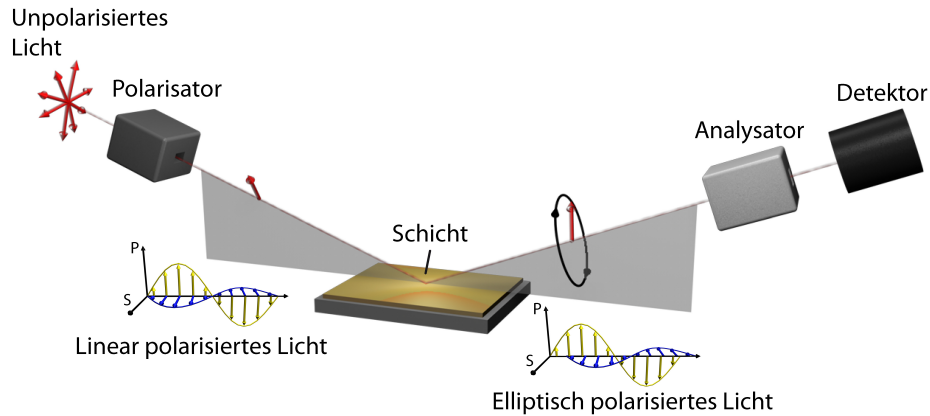


Abbildung 3.9: Grundprinzip der Ellipsometrie. Durch einen Polarisator wird unpolares in linear polarisiertes Licht umgewandelt. Bei der Reflexion an der Probe wird dieses durch unterschiedliche Phasenverschiebungen des s- und des p-polarisierten Lichts in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt. Diese Ellipse wird durch den Analysator und den Detektor ausgewertet.

verschiebung der Komponenten kommen. Das reflektierte Licht ist nun im Allgemeinen elliptisch polarisiert. Aus der Analyse dieser Ellipse lassen sich die für die Ellipsometrie charakteristischen Größen  $\Delta$  und  $\Psi$  ermitteln, die über

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s} \quad (3.16)$$

mit den komplexen Reflexionskoeffizienten  $R^p$  für p-polarisiertes Licht und  $R^s$  für s-polarisiertes Licht verknüpft sind [122].  $R^p$  und  $R^s$  sind Funktionen der Brechungsindizes, des Einfallswinkels zur Probenormalen und der Schichtdicke. Für die exakte Bestimmung einer dieser Größen müssen also alle weiteren bekannt sein, was eine mögliche Fehlerquelle der Ellipsometrie darstellt. Bei Kenntnis dieser Materialeigenschaften sind Schichtdicken im Subnanometerbereich messbar. In den meisten Fällen wird ein Laser als Strahlungsquelle verwendet, dessen Licht durch einen Polarisator in eine gewünschte Richtung polarisiert wird. Gemessen wird die richtungsabhängige Intensität des reflektierten Lichts durch eine Kombination aus einem weiteren Polarisator und einem Detektor. In Abbildung 3.9 ist dieser einfachste Aufbau eines Ellipsometers gezeigt. Das Ellipsometer DRE EL X-02 von Dr.Riss Ellipsometerbau GmbH wurde zur Dickenbestimmung von SAMs auf Siliziumwafern verwendet.

### 3.6 Wasserkontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel  $\phi$  ist ein Maß für die Benetzungseigenschaften einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche. Er ist durch die an die Tropfenkontur anliegende Tangente, die durch den Drei-Phasen-Punkt verläuft, und die Oberfläche definiert (Abbildung 3.10a).  $\phi$  kann mithilfe der Young-Dupréschen Gleichung theoretisch berechnet werden. Er hängt von der Oberflächenenergie des Substrats  $\gamma_{SV}$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma_{LV}$  und der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  zwischen Flüssigkeit und Substrat ab:

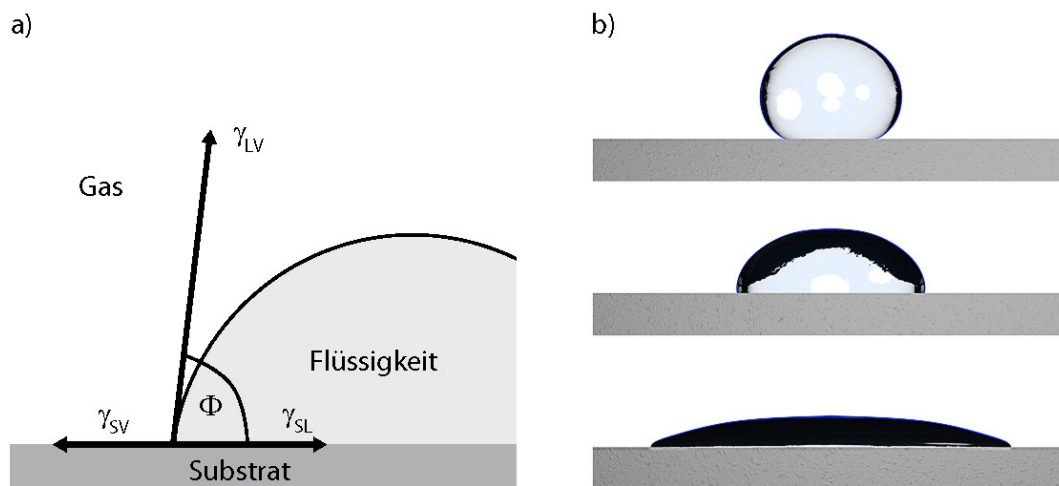


Abbildung 3.10: a) Der Wasserkontaktwinkel  $\phi$  ist der Winkel zwischen den Vektoren  $\gamma_{LV}$  und  $\gamma_{SL}$ . b) Schematische Darstellung eines aufgetropften Wassertropfens auf drei unterschiedlich gut benetzbare Substrate. Auf hydrophoben Substraten benetzt der Wassertropfen das Substrat nicht. Der Wasserkontaktwinkel ist größer als  $90^\circ$  (a). Das Benetzungsverhalten auf leicht hydrophilen Oberflächen ist in b) gezeigt. Hydrophile Substrate werden vollständig durch den Wassertropfen benetzt, was sich in einem kleinen, im Grenzfall verschwindenden Kontaktwinkel ausdrückt (vollständige Benetzung).

$$\cos \phi = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} . \quad (3.17)$$

Hydrophile Probenoberflächen werden durch einen Wassertropfen benetzt, wodurch sich ein kleiner Wasserkontaktwinkel ergibt. Je schlechter die Oberfläche durch den Wassertropfen benetzt wird, desto größer ist auch der gemessene Wasserkontaktwinkel (Abbildung 3.10b). Auf hydrophoben Oberflächen mit Kontaktwinkeln über  $90^\circ$  perlt ein Wassertropfen von geneigten Proben rückstandslos ab. Die Wasserkontaktwinkelmessungen dienen zum einen der Bestimmung der Hydrophobie der untersuchten Oberflächen, zum anderen wurden sie zur Kontrolle der makroskopischen Qualität der präparierten organischen Monolagen eingesetzt. Ein makroskopisch hoher Wasserkontaktwinkel von  $110^\circ$  lässt etwa auf eine hohe Belegungsdichte eines ODT-SAM schließen. Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit dem Wasserkontaktwinkelmessgerät OCA der Firma Dataphysics durchgeführt. Dazu wurde rechnergesteuert ein Tropfen destilliertes Wasser mit einer Kanüle auf die Probenoberfläche aufgebracht. Dieser wurde durch eine tangential zur Probenoberfläche gerichteten Kamera erfasst und an den Rechner übertragen, wo der Winkel über die entsprechende Software bestimmt werden konnte.

## 4 Präparative Methoden

Die Herstellung der untersuchten Proben erfolgte jeweils in mehreren Präparationsschritten. Im folgenden Kapitel werden nun die einzelnen Verfahren vorgestellt. Zunächst werden allgemeine Präparationsmethoden und im Anschluss die in dieser Arbeit eingesetzten Lithographieverfahren diskutiert. Diese werden wegen ihrer besonderen Bedeutung für das Nanokontaktdruckverfahren und den daraus resultierenden Erkenntnissen gesondert betrachtet.

### 4.1 Allgemeine Methoden

Bei den in diesem Abschnitt diskutierten Methoden handelt es sich um allgemeine, in unserer Arbeitsgruppe eingesetzte Präparationsverfahren.

#### 4.1.1 Aufdampfen von Metallschichten

Für die in Kapitel 6.1 untersuchte AFM-Lithographie von Thiol-SAMs wurden in einer Elektronenstrahlaufdampfanlage 20–30 nm dicke Goldschichten auf Siliziumsubstrate aufgebracht. Als Haftvermittler zwischen Silizium und Gold wurde unmittelbar zuvor eine etwa 1 nm dicke Titanschicht aufgedampft.

Bei der Elektronenstrahlverdampfung emittiert eine Glühkathode Elektronen, die zu einer Anode hin beschleunigt werden. Der so erzeugte Elektronenstrahl wird durch Magnetfelder auf das zu verdampfende Metall gelenkt, welches sich in Tiegeln über der Kathode befindet. Beim Auftreffen der Elektronen wird deren kinetische Energie in Wärmeenergie umgewandelt. Das Material wird dadurch so weit erhitzt, dass es schmilzt und schließlich ein Gas bildet. Dieser Vorgang findet im Hochvakuum statt, sodass sich das Metallgas annähernd ungehindert in der Vakuumkammer fortbewegen und auf dem zu beschichtenden Substrat adsorbieren kann (Abbildung 4.1b). Zusätzlich wird durch das Hochvakuum das Anlagern von Fremdatomen auf dem Substrat verhindert.

Die verwendete Aufdampfanlage besteht aus Schleuse, Probenkammer und Verdampfungskammer (Abbildung 4.1a). Die Substrate werden zunächst auf einem Probenhalter fixiert, in die Schleuse eingebracht und diese evakuiert. Solange die Kammer für den Probenaustausch geöffnet werden muss, wird sie mit Stickstoff geflutet, um ein Anlagern von Wassermolekülen an der Innenseite zu verhindern. Die Schleuse kann dadurch schneller evakuiert werden. Für den Aufdampfprozess wird der Probenhalter über einen Teleskoparm in die Probenkammer geführt. In der Verdampfungskammer befinden sich zwei Elektronenstrahlverdampfer (Thermionics, USA) mit je 5 Tiegeln, die unterschiedliche Materialien beinhalten. Wird eine Haftschrift zwischen Substrat und Metall benötigt, bietet der Einsatz zweier Verdampfer den Vorteil, dass die Verweildauer zwischen dem Aufbringen einer Haftschrift und der eigentlichen Metallschicht sehr gering gehalten werden kann, was in einer glatten und gut haftenden Schicht resultiert. Außerdem

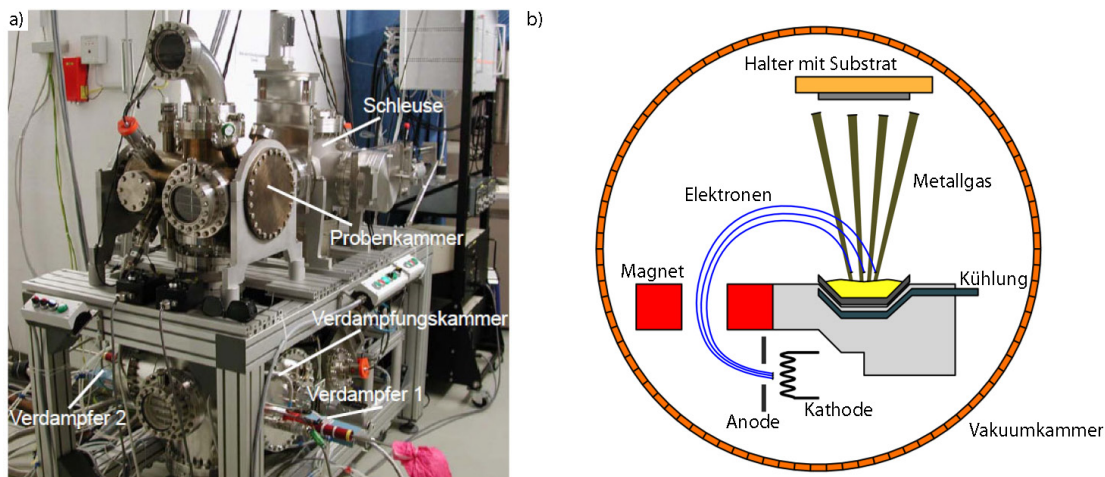


Abbildung 4.1: a) Die verwendete Aufdampfanlage (Abbildung aus [123]). b) Schematische Darstellung des Aufdampfprozesses. Das zu verdampfende Metall (gelb) wird durch einen Elektronenstrahl (blau), der magnetisch (rot) auf den Tiegel mit dem Metall abgelenkt wird, so weit erhitzt, bis ein Teil des Metalls gasförmig wird und auf dem Substrat adsorbiert. Das Erhitzen des Tiegels wird durch eine Wasserkühlung vermindert, um diesen nicht zu beschädigen.

bietet dies die Möglichkeit, zwei Metalle gleichzeitig zu verdampfen und somit Legierungen herzustellen. Während des Verdampfens kann die Position des Elektronenstrahls über Ablenkspulen manuell justiert werden, um eine optimale Verdampfung zu erzielen und die wassergekühlten Tiegel nicht zu stark zu erhitzen. Die Schichtdicke während des Aufdampfprozesses wird über einen Schwingquarz bestimmt, der sich in der Probenkammer auf Höhe des Probenhalters befindet. Dieser wird ebenfalls beschichtet. Dabei verändert er bei zunehmender Schichtdicke seine Resonanzfrequenz. Über diese Frequenzänderung ist es möglich, die Dicke der Schicht zu bestimmen. Der benötigte Unterdruck wird für Schleuse und Probenkammer/Verdampfungskammer von zwei jeweils unabhängigen Pumpensystemen, bestehend aus Scrollpumpe (Vorvakuum) und in Reihe geschalteter Turbomolekularpumpen (Hauptvakuum), erzeugt. Die Turbomolekularpumpen ermöglichen bei kurzen Zykluszeiten besonders schnelles Abpumpen. Die Anlage wird bei einem Basisdruck von  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  mbar betrieben, welcher durch einen Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter kontrolliert wird.

#### 4.1.2 Substratreinigung mittels Snowjet

Für die Reinigung von Probenoberflächen stehen eine Reihe unterschiedlicher Methoden zur Verfügung [124]. In dieser Arbeit kam ausschließlich das Snowjet-Verfahren zum Einsatz. Damit wurden nicht nur Silizium- und Metallproben gereinigt, sondern auch bereits mit organischen Monolagen beschichtete Proben.

Das Verfahren basiert darauf, dass ein  $\text{CO}_2$ -Strahl unter einem Druck von etwa 58,5 bar aus einer engen Düsenöffnung entweicht, die etwa einen Zentimeter über die Probe gehalten wird. Bei der Expansion des Gases nach dem Austritt aus der Düse sinken Druck und Temperatur stark ab, wodurch sich ein  $\text{CO}_2$ -Eiskristall- oder Schneestrahls bildet (Snowjet), der dann auf die Probe gerichtet wird. Für eine gleichmäßige Reinigung wird



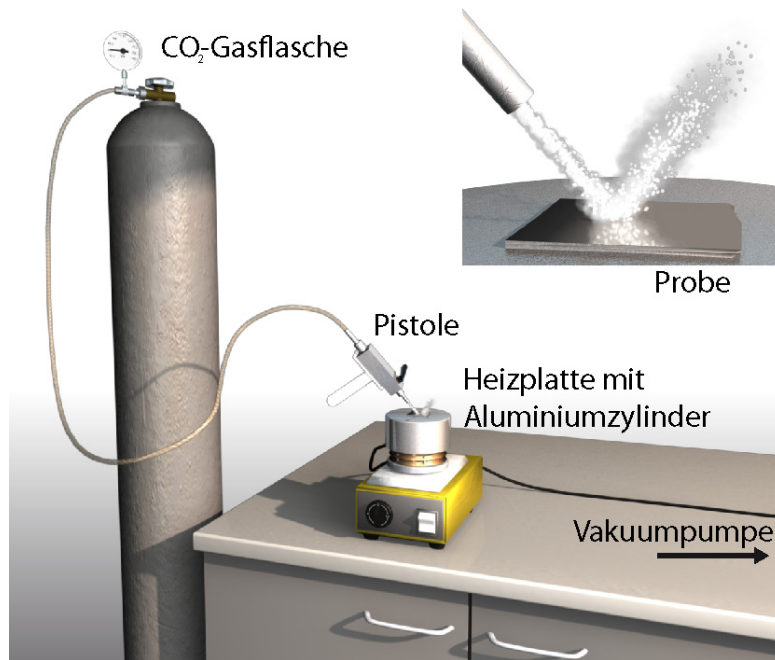


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Snowjet-Verfahrens. Die Reinigung der Probe erfolgt durch einen  $\text{CO}_2$ -Strahl, der auf die Probenoberfläche gerichtet ist. Schmutzpartikel werden durch den Impulsübertrag der Eispartikel von der Probe geschleudert und organische Verunreinigungen chemisch im kurzzeitig verflüssigten Kohlendioxid gelöst. Die Probe wird während des Vorgangs durch Unterdruck auf einem Wärmereservoir fixiert, um die Kondensation von Wasser und damit ein Vereisen zu verhindern.

der Strahl über die Probe geführt, die durch Unterdruck auf einem beheizten Aluminiumblock fixiert ist. Dazu ist in die Mitte des zylinderförmigen Blocks eine Öffnung gebohrt, die mit einer Vakuumpumpe verbunden ist.

In Abbildung 4.2 ist der Aufbau schematisch gezeigt. Die eigentliche Probenreinigung erfolgt durch Wechselwirkung des Strahls mit der Oberfläche. Bis zu mikrometergroße Partikel werden durch den Gasstrahl aufgrund des aerodynamischen Widerstands von der Oberfläche geblasen. Kleinere Partikel werden durch den Übertrag eines Teils der kinetischen Energie der Eispartikel auf die Schmutzpartikel von der Oberfläche gelöst und vom Gasstrahl weggeblasen. Durch die Umwandlung ihrer kinetischen Energie verflüssigen sich die Eiskristalle beim Auftreffen auf die Probenoberfläche kurzzeitig. In der flüssigen Phase löst sich organisches Material auf der Oberfläche, welches beim Erstarren der  $\text{CO}_2$ -Tröpfchen eingeschlossen und mit diesen abtransportiert wird [125, 126]. Während der Reinigung wird die Probe über dem Aluminiumblock erhitzt, um eine Vereisung zu verhindern.

Das Snowjet-Verfahren eignete sich als mechanisches Reinigungsverfahren auch zur qualitativen Überprüfung von Haft- und Stabilitätseigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten organischen Monolagen.

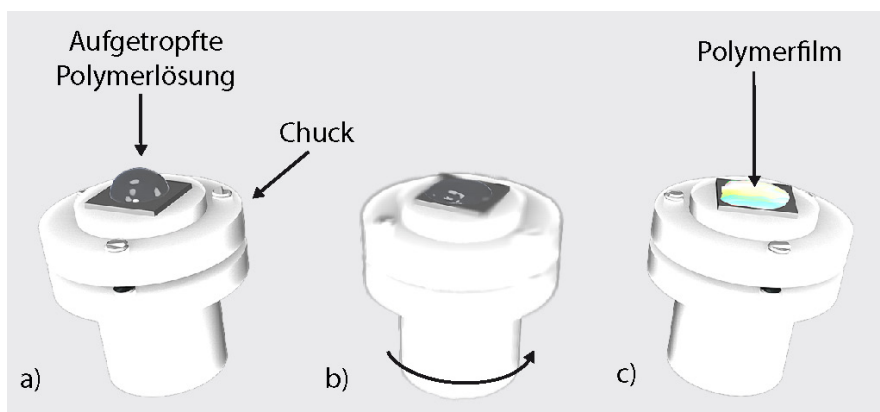


Abbildung 4.3: Darstellung des Spincoating-Prozesses. Zunächst wird eine Polymerlösung auf das Substrat aufgetropft, welches durch Unterdruck auf dem Drehteller (Chuck) fixiert ist (a). Die Probe wird in Rotation versetzt. Dadurch breitet sich der Tropfen auf der Probe aus, während das Lösungsmittel verdampft (b). Nach wenigen Sekunden ist das Lösungsmittel vollständig verdampft, und es bleibt ein glatter Polymerfilm zurück (c).

### 4.1.3 Präparation von Polymerschichten

#### Spincoating

Mit dem Spincoating-Verfahren lassen sich innerhalb weniger Sekunden dünne Polymerfilme auf glatten Substratoberflächen erzeugen. Die zu beschichtende Probe wird zunächst durch Unterdruck auf einem drehbaren Teller (Chuck) fixiert. Nach dem Auftropfen der Polymerlösung wird die Probe in Rotation versetzt. Die Drehzahl des Chucks kann vorher am Spincoater eingestellt werden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten lag die Drehzahl im Bereich von 500–2000 Umdrehungen pro Minute. Die Polymerlösung wird während des Drehens durch die Zentripetalkraft radial nach außen geschleudert. Dabei verdampft das Lösungsmittel, während das Polymer einen glatten Film auf der Probenoberfläche bildet. Mit dieser Methode ist es möglich, sehr dünne Filme bis zu einer Dicke von 0,5 nm herzustellen [127]. Durch die Verwendung gut benetzender, hochsiedender Lösungsmittel auf Siliziumoxid kann die Oberflächenrauigkeit auf wenige Ångström reduziert werden [128]. Die Probe sollte allerdings durch das Lösungsmittel benetzbar sein, da das Polymer sonst nicht an der Probe haften bleibt, sondern mit der Lösung davongeschleudert wird. Die Schichtdicke  $d$  des aufgesponnenen Polymerfilms hängt allgemein von der Rotationsfrequenz, der Viskosität  $\eta$  der Lösung und der Polymerkonzentration  $c$  ab. Für die Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  von der Rotationsgeschwindigkeit gilt folgende Beziehung [129]:

$$d(f, c, \eta) \propto \sqrt{\frac{1}{f}}. \quad (4.1)$$

Das Verdampfen des Lösungsmittels beim Spincoating dauert nur wenige Sekunden und hängt von der Lösungsmittelsättigung der Atmosphäre im Spincoater ab. Durch Erhöhen der relativen Lösungsmittelkonzentration kann der Verdampfungsvorgang erheblich verlangsamt werden. Während des Verdampfens sinkt die Lösungsmittelkonzentration in der Polymerlösung. Beim Durchlaufen der verschiedenen Konzentrationsbe-

reiche entstehen unterschiedliche Morphologien. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit des Vorgangs kann sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. Der Polymerfilm befindet sich in einem eingefrorenen, metastabilen Zustand. Durch die hohe Verdampfungsrate kühlt die Probe zusätzlich ab, was den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten erniedrigt. Dadurch wird eine Umordnung in die Gleichgewichtsphase zusätzlich erschwert. Eine Umordnung kann durch Erwärmen der Probe oder durch Annealing in einer Lösungsmittelatmosphäre erreicht werden.

In dieser Arbeit wurde das Spincoating eingesetzt, um Blockcopolymerfilme mit einer definierten Dicke auf strukturierte Substrate aufzubringen. Über die Polymerkonzentration im Lösungsmittel wurde dabei bei gleichbleibender Spinrate die erzeugte Filmdicke variiert, wodurch sich unterschiedliche, filmdickenabhängige Morphologien ergaben, deren Eignung in Bezug auf das Nanokontaktdruckverfahren untersucht wurden. Außerdem wurden mithilfe des Spincoatingverfahrens Polymer-Blend-Filme auf Siliziumsubstrate aufgebracht, die als Ausgangspunkt für die in Kapitel 4.2.2 beschriebene Polymer-Blend-Lithographie dienten.

### **Solution-Casting**

Das Solution-Casting bietet eine weitere Möglichkeit, um Polymerfilme herzustellen. Die Polymerlösung wird dabei auf das Substrat aufgetropft. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels nimmt die Polymerkonzentration immer weiter zu, bis schließlich ein Film entsteht. Das Eindampfen kann je nach Menge der Lösung und Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels mehrere Minuten dauern. Aufgrund von Kapillarwirkungen bildet sich jedoch in den meisten Fällen eine inhomogene Schicht.

Das Solution-Casting-Verfahren wurde bei der Präparation der vinylterminierten Polystyrol-Brushes auf Siliziumsubstraten eingesetzt. Dabei wurde ein Tropfen einer 1%igen PS-Brush/Toluol-Lösung auf die zuvor mit Snowjet gereinigten Siliziumsubstrate aufgetropft. Nachdem das Toluol verdampft war, blieb jeweils ein mehrere hundert Nanometer dicker Polymerfilm auf den Substraten zurück.

#### **4.1.4 Vapour-Annealing**

Bei der Präparation eines Polymerfilms durch das Spincoating-Verfahren verdampft das Lösungsmittel innerhalb weniger Sekunden, was zur Folge hat, dass sich in dem gebildeten Polymerfilm kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann. Die Polymere befinden sich in einem eingefrorenen, metastabilen Zustand. Um den Polymerfilm dennoch in den Gleichgewichtszustand zu überführen, muss die Diffusion der einzelnen Polymere erhöht werden. Dies wird gewöhnlich dadurch realisiert, dass der Polymerfilm in einem Vakuumofen für mindestens 24 h erwärmt wird [12]. Eine weitere Möglichkeit, die Diffusion zu steigern, bietet das Vapour-Annealing-Verfahren, welches in dieser Arbeit eingesetzt wurde. Dabei wird der präparierte Polymerfilm einem Lösungsmitteldampf ausgesetzt. Die Lösungsmittelmoleküle diffundieren in den Polymerfilm, und aufgrund des osmotischen Drucks der Lösungsmittelmoleküle schwillt dieser an. Die Diffusion der Polymere wird somit ermöglicht und die Relaxation in die Gleichgewichtslage erleichtert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden PB-PEO- und PI-PVP-Diblockcopolymerfilme in Toluoldampf annealt. Die Proben befanden sich dazu in einem Glasgefäß. Das Toluol wurde um die Probe herum auf den Gefäßboden getropft. Um eine schnelle Änderung

der Lösungsmittelkonzentration beim Öffnen des Gefäßes nach dem Annealing zu vermeiden, wurde dieses mit einem Paraffin-Streifen verschlossen, in den dann eine wenige Millimeter kleine Öffnung gebohrt wurde. Die Lösungsmittelmoleküle konnten durch diese Öffnung langsam entweichen. Dadurch bildete sich nach dem Verdampfen der Toluoltropfen eine gesättigte Lösungsmittelatmosphäre im Glas, wobei die Konzentration stetig abnahm.

#### 4.1.5 Vulkanisation

Die Vulkanisation ist ein Verfahren, um langkettige Polymere miteinander über Vernetzungsbrücken zu verbinden. Dadurch bildet sich eine netzartige Struktur aus, was eine Veränderung des Stoffes vom thermoplastischen in einen elastischen Zustand zur Folge hat (Abbildung 4.4).

In dieser Arbeit wurde Dicumylperoxid als Radikalbildner eingesetzt, was zu einem stabilen Verhalten bei hohen Temperaturen führt [130]. Als Stempelmateriale wurde synthetisch hergestelltes Polyisopren (PI,  $M_w = 40000$  amu, Aldrich) verwendet, welches bei Raumtemperatur sehr zähflüssig ist.

Die Vernetzung läuft in folgenden Schritten ab (Abbildung 4.5):

- a) Zunächst entstehen in einem Temperaturbereich von 110–150 °C Dicumylperoxid-Radikale durch das Aufbrechen der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung.
- b) Diese Radikale entziehen dem Polyisopren Wasserstoff, wodurch sich PI-Radikale bilden.
- c) Es setzt nun eine Kettenreaktion ein, bei der ein PI-Radikal eine Doppelbindung eines weiteren PI-Moleküls aufbricht und eine kovalente Bindung mit dem Kohlenstoff eingeht. Dabei behält das erste PI-Molekül sein Radikal, welches wiederum einem weiteren PI-Molekül ein Wasserstoffatom entziehen kann. Diese Kettenreaktion setzt sich so lange fort, bis keine Doppelbindungen mehr vorhanden sind.
- d) Danach können die Kohlenstoffradikale keine Bindungen mehr aufbrechen und gehen deshalb untereinander Bindungen ein.

Das pulverförmige DCPO wurde mit einem Spatel unter das zähflüssige PI gerührt. Dabei entstand eine große Anzahl an Luftblasen, die jedoch nach einem Tag entwichen waren. Die Stempel wurden bei einer Temperatur von mindestens 155 °C vulkanisiert. Unterhalb dieser Temperatur fand keine vollkommene Vernetzung statt. Zum Erhitzen des Materials wurde ein Aluminiumtiegel verwendet, der sich auf einer Heizplatte befand. Das DCPO/PI-Gemisch wurde in einen auf der Probe liegenden Edelstahlzylinder mit einem Innendurchmesser von 5 mm gefüllt, der als Stempelform diente. Die eingestellte Temperatur konnte durch eine kleine Bohrung direkt im Aluminiumblock gemessen werden. Die Temperatur war im Edelstahlzylinder an der Auflagefläche zur Probe durch die geometrische Form des Aluminiumtiegels höher als an der Oberseite (Abbildung 4.6).

Der Temperaturgradient führte dazu, dass das PI von unten nach oben durchvulkanisierte. Dadurch konnte während des Vorgangs mit einer Pinzette überprüft werden, wie weit die Vernetzung vorangeschritten war. Die Vulkanisationszeit betrug etwa 15 min. Zu langes Erhitzen führte zu einer Oxidation und damit zu einer Versprödung des Stempels.

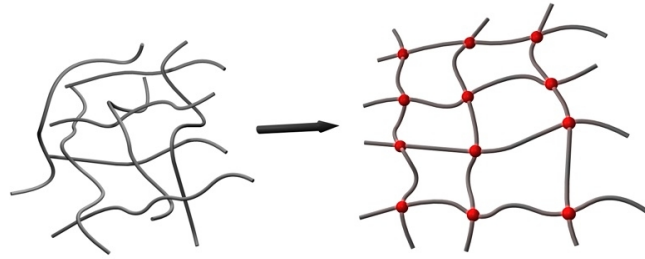


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Vernetzung eines Polymers. Durch die kovalente Bindung der Polymere untereinander entsteht aus einzelnen unverbundenen Ketten (links) ein dehnbare Netzwerk verbundener Polymerketten (rechts).

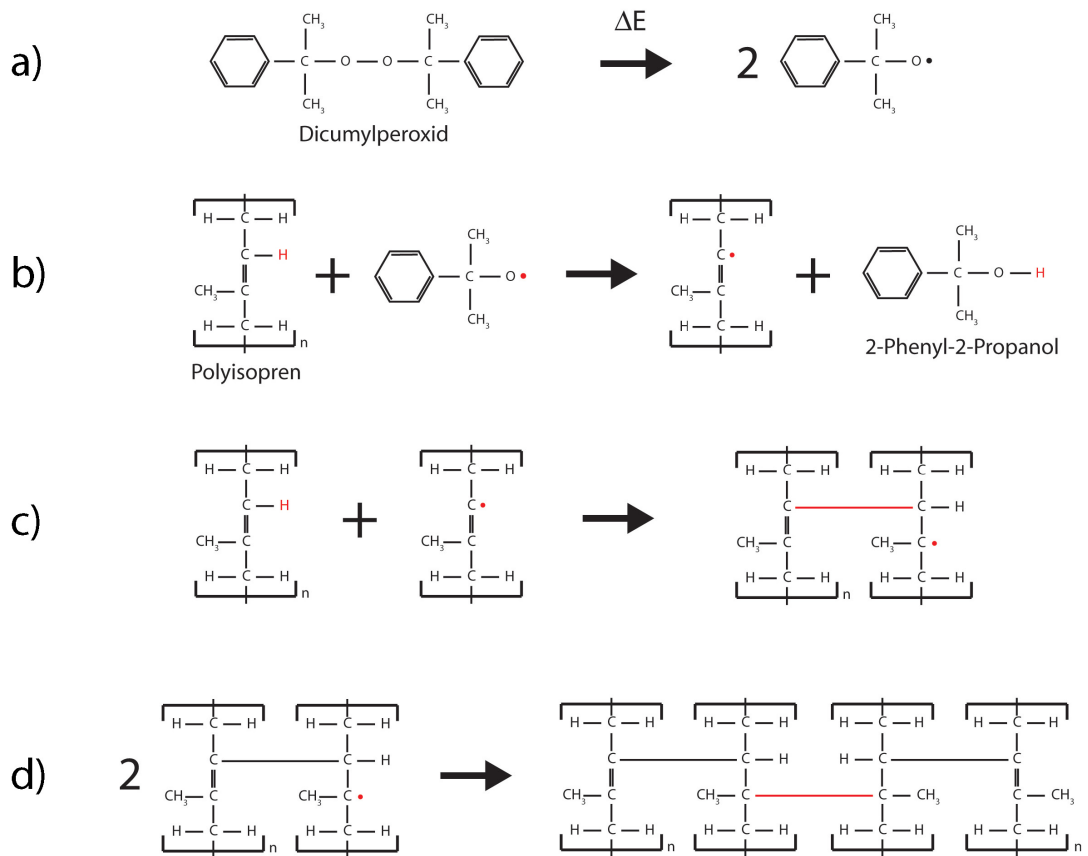


Abbildung 4.5: Die Reaktionsprozesse bei der Vulkanisation von Polyisopren durch Dicumylperoxid (DCPO) [130].

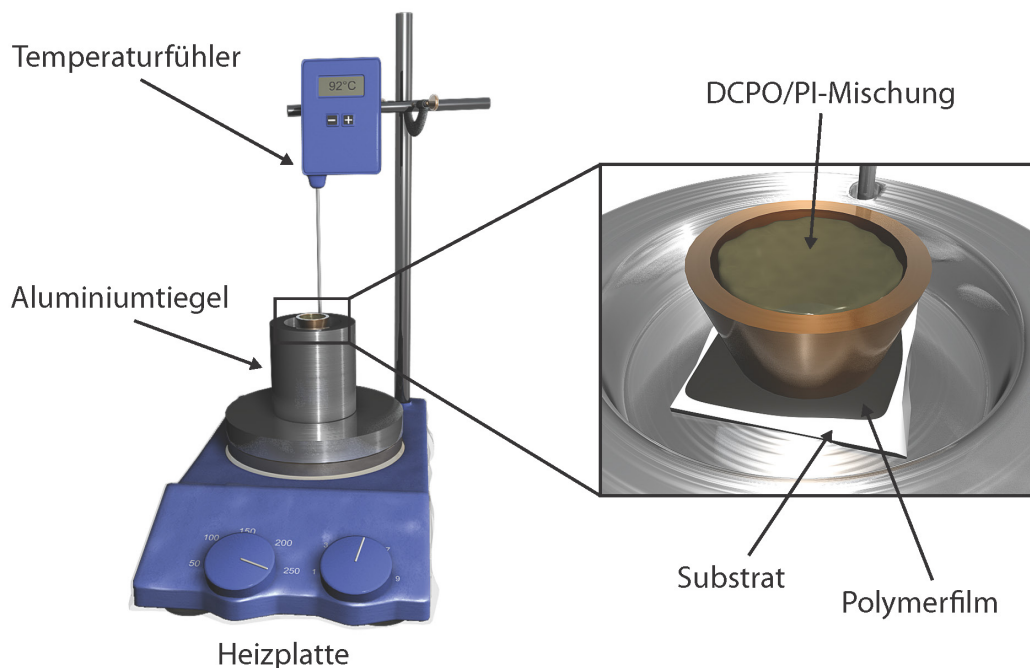


Abbildung 4.6: Aufbau zur Vulkanisation des Stempelmaterials. Das zähflüssige DCPO/PI-Gemisch wird in eine Edelstahlhülse gefüllt, die auf der Probe sitzt. Diese befindet sich in einem Aluminiumtiegel, der von einer Heizplatte erhitzt wird. Die Temperatur wird durch einen Temperaturfühler gemessen und auf einen eingestellten Wert reguliert.

Die DCPO-Konzentration in der Stempelmasse war bei der Herstellung der Stempel ein wichtiger Parameter. Eine zu geringe Konzentration von etwa 5% reichte teilweise nicht aus, um die Stempelmasse zusammen mit dem darunterliegenden Blockcopolymerfilm vollständig zu vernetzen. Beim Abziehen des abgekühlten Stempels war dadurch die Festigkeit des Stempelkörpers nicht hoch genug, um diesen komplett vom Substrat zu entfernen, und es blieben Teile der Gummimasse zusammen mit dem Blockcopolymerfilm auf dem Substrat haften. Sowohl der ausgerissene Stempel als auch das mit Gummi bedeckte Substrat wurden dadurch unbrauchbar. Durch eine zu hohe Konzentration von etwa 15% an DCPO wurde der Stempel sehr spröde und steif, was sich negativ auf das Stempelverfahren auswirkte. Die für das Nanokonaktdruckverfahren hergestellten Stempel wurden deshalb mit DCPO-Konzentrationen von 7–10% hergestellt. Die Stempel konnten damit vollständig vom Substrat abgelöst werden und waren dennoch elastisch genug, um die Oberflächen der Goldproben während des Stempelns vollständig zu bedecken.

#### 4.1.6 Nasschemisches Ätzen

Im Rahmen des Nanokonaktdruckens wurden ODT-SAM-Muster auf 20 nm dicken Goldfilmen erzeugt. Das Gold war zuvor auf  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  große Siliziumwafer-Stücke aufgedampft worden. Dabei blieben Teile der Siliziumwafer unbeschichtet.

Um den Topographiekontrast zwischen den vom SAM bedeckten Oberflächenbereichen und den unbedeckten Goldbereichen zu verstärken, wurden diese Proben nach

dem Stempeln nasschemisch geätzt. Der SAM diene dabei als Resist. Als Ätzmittel wurde eine wässrige alkalische Zyanid-Lösung verwendet. Die Lösung bestand aus Kaliumhydroxid (KOH), Kaliumthiosulfat ( $K_2S_2O_3$ ), Kaliumferrizyanid(III) ( $K_3Fe(CN)_6$ ) und Kaliumhexazyanoferat(II)Trihydrat( $K_4Fe(CN)_6$ ) im Mischungsverhältnis 1 M : 0,1 M : 0,01 M : 0,001 M [24, 131, 132].

Die Proben wurden unmittelbar nach dem Stempeln in die Ätzlösung getaucht. Der Fortschritt des Ätzens wurde optisch kontrolliert. Dazu wurden die Proben aus der Lösung genommen und die Farbe der ungeschützten geätzten Goldbereiche mit den oben erwähnten unbeschichteten Teilen der Siliziumwafer verglichen. Bei gleicher Farbe wurde der Ätzvorgang beendet. Die Proben wurden dann mit bidestilliertem Wasser gespült und mit einem Stickstoffstrahl getrocknet.

## 4.2 Lithographieverfahren für die Templatherstellung

Das Studium chemischer Oberflächeneigenschaften und deren Einfluss auf amphiphile Blockcopolymerfilme stellt die Grundlage für das Nanokontaktdruckverfahren dar. Untersucht wurden dabei vor allem topographisch flache Proben, die jedoch mindestens zwei chemisch unterschiedliche Oberflächenbereiche aufweisen. Die Affinität der beiden Blöcke der untersuchten Diblockcopolymeren zu jeweils einem der beiden Substratbereiche wird ausgenutzt, um die Mikrophasenseparation des Polymerfilms gezielt zu steuern. Solche chemisch heterogenen Probenoberflächen wurden mittels zweier grundsätzlich verschiedener Präparationsverfahren hergestellt.

Dies war zum einen die Polymer-Blend-Lithographie, die sich dazu eignet, in kurzer Zeit großflächig Oberflächen zu modifizieren. Allerdings können hiermit keine layout-definierten Muster erzeugt werden, weshalb diese Methode vor allem eingesetzt wurde, um grundsätzliche Erkenntnisse über verschiedene Oberflächenfunktionalisierungen zu gewinnen. Zum anderen kam die AFM-Lithographie zum Einsatz, um definierte Muster zu erzeugen. Beide Verfahren werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Zunächst wird jedoch die Präparation organischer Monolagen betrachtet, da diese grundlegend für beide Lithographieverfahren ist.

### 4.2.1 Präparation organischer Monolagen

#### SAM

Selbstorganisierende Monolagen bilden sich durch die Bindung einer funktionellen Gruppe an einem Ende der SAM-Moleküle am Substrat. Die verwendeten Moleküle binden mit einer (-SH)-Kopfgruppe an Münzmetalle wie Gold und Silber oder mit einer (-SiCl<sub>3</sub>)-Kopfgruppe an wasserstoffterminierte Silizium- und Siliziumoxid-Oberflächen (siehe Kapitel 2.2.1). Um die Moleküle in Kontakt mit der Oberfläche zu bringen, werden diese entweder aus einer Lösung oder aus der Gasphase präpariert.

Aus einer Lösung wurden die SAM-bildenden Moleküle Oktadecanthiol (ODT) auf Goldsubstraten und Oktadekyltrichlorsilan (OTS) auf Siliziumoxidsubstraten präpariert.

Um Thiol-SAMs zu präparieren, wurde eine 0,1 mmol ODT/Ethanol-Lösung hergestellt. Als Substrat wurden 15–20 nm dicke Goldschichten, aufgedampft auf Siliziumproben, verwendet. Die Hafteigenschaften zwischen Gold und Silizium wurden dabei durch eine 1 nm dicke Titanschicht verbessert. Nach dem Aufdampfen wurden die Proben aus der Schleuse der Aufdampfanlage ausgebaut und unmittelbar danach für mindestens 12 h in die Lösung gegeben. Die gelösten Moleküle diffundieren dabei an die Probenoberfläche, lagern sich an und bilden schließlich einen hochgeordneten SAM. Die Höhe des SAM hängt dabei von der Belegungsdichte ab. Anschließend wurden die Proben mit Ethanol gespült und schließlich mit einem Stickstoff-Strahl trocken geblasen. Die Qualität der hergestellten Thiol-SAMs war, unabhängig von äußeren Einflüssen wie Luftfeuchte und Temperatur, gleichbleibend hoch. Sie wurde durch Messung der Wasserkontaktwinkel von jeweils etwa 110° kontrolliert. Im Gegensatz dazu hängen der Bildungsprozess und die Qualität eines OTS-SAM empfindlich von zahlreichen Parametern ab, was die Präparation erschwerte. Dabei spielen die Präparationsdauer [73], das Alter und die Konzentration der Lösung [133, 134], das verwendete Lösungsmittel [135], der Wassergehalt in der Lösung [136, 137] und die Temperatur [136, 138] eine Rolle. Abhängig von diesen Parametern bilden sich teilweise schon in der Lösung kleine Plättchen, bestehend aus einer



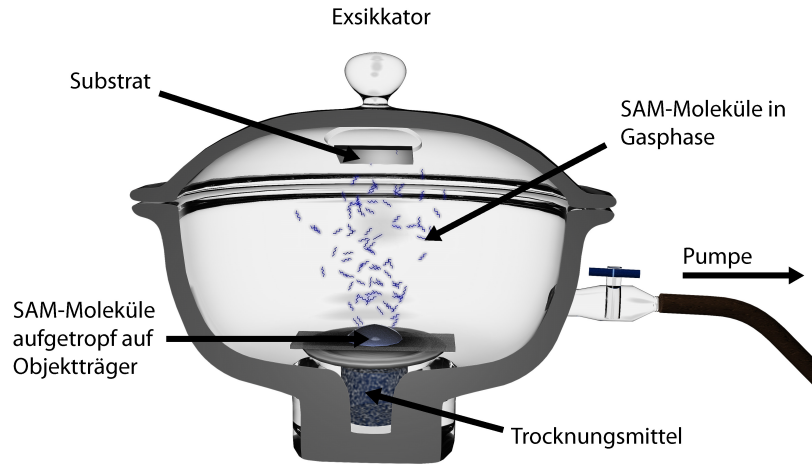


Abbildung 4.7: Präparation eines Silan-SAMs aus der Gasphase. Die Silane liegen unter Umgebungsdruck zunächst in flüssiger Form vor. Etwa 10  $\mu\text{l}$  dieser Moleküle werden auf einen im Exsikkator liegenden Objektträger getropft. Die zu beschichtenden Proben sind so mit Klebeband an dem Exsikkatordeckel fixiert, dass die Oberflächen in Richtung der Silane zeigen. Durch das Erzeugen eines Unterdrucks über die angeschlossene Pumpe gehen die Moleküle in die Gasphase über, verteilen sich im Exsikkator und lagern sich dabei an den Probenoberflächen an.

OTS-Monolage, die auf der Substratoberfläche adsorbieren und wachsen, bis eine bestimmte Belegungsdichte erreicht ist. Die vollständige Belegung der Substratoberfläche erfolgt dann durch Diffusion einzelner OTS-Moleküle in die verbleibenden Zwischenräume, was deutlich länger dauert als das vorangegangene Inselwachstum [74, 76–79]. Bei Überschreiten einer kritischen Temperatur können sich in der Lösung keine Inseln mehr bilden. Der SAM entsteht nun ausschließlich durch Diffusion einzelner Moleküle an die Substratoberfläche. Die Präparationszeit steigt dadurch deutlich an [136].

Tidswell et al. [81] beobachteten, dass ein OTS-SAM schon nach 15–60 min 80 % der Substratoberfläche bedeckte. Um Werte über 80 % zu erreichen, musste die Probe bis zu einem Tag in der Lösung gelagert werden.

Für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten OTS-SAMs wurde zunächst OTS in wasserfreiem Toluol gelöst. Die Siliziumproben wurden für mehr als 12 h bei etwa 20 °C in der Lösung gelagert, dann herausgenommen, mit Toluol gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Trotz der langen Immersionszeit konnte mit dieser Methode jedoch kein defektfreier SAM präpariert werden. Die beobachteten Defekte (freie Siliziumsubstratbereiche) rühren wahrscheinlich von dem durch Inselwachstum induzierten SAM-Wachstum her.

In manchen Fällen lässt sich diese Präparationsart nicht anwenden, weil zuvor präparierte Polymerelemente auf den Substraten durch das für die Silan-Lösung benutzte Lösungsmittel zerstört werden würden. Bei den im nächsten Abschnitt beschriebenen Polymer-Blend-Lithographien ist dies der Fall, weshalb sich hierfür die Präparation der SAMs aus der Gasphase eignet (Abbildung 4.7). Dabei wird durch das Erzeugen eines Unterdrucks der Umgebungsdruck um die flüssig vorliegenden Silane so weit abgesenkt, dass die Phasengrenze von der flüssigen zur gasförmigen Phase überschritten wird. Die

nun gasförmigen Silane diffundieren ungehindert an die Probenoberfläche, adsorbieren und bilden schließlich einen SAM. Somit wird eine, im Gegensatz zur Silanpräparation aus Lösung, gleichmäßige, defektfreie Oberflächenbelegung erzielt.

Mit dieser Methode wurden Perfluorodekyltrichlorsilan-SAMs (FDTS) und (3-Aminopropyl)trichlorsilan-SAMs (APTES) hergestellt. Als Unterdruckkammer diente ein Exsikkator, der an eine Vakuumpumpe angeschlossen war. Die zu beschichtenden Proben wurden zunächst mit dem Snowjet gereinigt und dann mit Klebeband so im Deckel des Exsikkators befestigt, dass die relevante Substratoberfläche nach unten in Richtung des flüssigen Silans zeigte. Es wurden etwa 10  $\mu\text{l}$  des jeweiligen Silans unverdünnt auf einen in dem Exsikkator liegenden Objektträger aufgetropft und mit der Pumpe ein Unterdruck von 40 mBar erzeugt. Die Proben blieben der Gasatmosphäre für 12 h ausgesetzt, um einen hohen Bedeckungsgrad zu erzielen, und wurden im Anschluss, nach der Belüftung der Kammer, wieder ausgebaut. Unmittelbar vor den weiteren Prozessschritten erfolgte eine Reinigung mit dem Snowjet.

### Hydrophobine

Die in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Hydrophobine haben ebenfalls die Eigenschaft, Monolagen auf Substratoberflächen zu bilden, und wurden daher als eine Möglichkeit der Oberflächenbeschichtung untersucht. Die Präparation fand dabei aus einer wässrigen Lösung statt. Als Substrate dienten  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  große Siliziumwafer-Stücke, die zunächst mit dem Snowjet gereinigt wurden. Es wurde eine 500  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Hydrophobinlösung durch Lösen von 50 mg Hydrophobinpulver in 100 ml eines 100 mmol Tris(hydroxymethyl)-aminomethan)-Puffers mit einem pH-Wert von 8 hergestellt. Für die Pufferherstellung wurde 8,88 g/L trizma HCl und 5,30 g/L trizma Base in bidestilliertem Wasser gemischt. Die Proben lagerten für 12 h in dieser Lösung. Nach dem Herausnehmen wurden sie mit bidestilliertem Wasser abgespült und mit einem Stickstoff-Strahl trocken geblasen.

### PS-Brush

Ähnlich den SAMs können Polymermoleküle Monolagen bilden, indem die Moleküle mit einer definierten Kopfgruppe an das Substrat binden (Polymer-Brush). Bei dem verwendeten vinylterminierten Polystyrol ( $M_n=2400$ ) bildet sich eine kovalente (Si-O-C)-Bindung zwischen Siliziumoxid und der Vinyl-Gruppe der Moleküle aus. Als Substrat dienten hierbei mit dem Snowjet gereinigte  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  große Siliziumwafer-Stücke. Die Brush-Moleküle wurden durch Solution-Casting einer 1%igen PS/Toluol-Lösung auf das Substrat aufgebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bildete sich ein mehrere Mikrometer dicker Polymerfilm. Die so präparierten Proben wurden in einem evakuierten Tiegel für 12 h auf 145  $^{\circ}\text{C}$  erhitzt [93]. Dabei bildete sich eine Monolage der durch die Endfunktionalisierung kovalent gebundenen PS-Moleküle auf dem Siliziumoxid. Durch mehrmaliges Eintauchen der Proben in Toluol wurde das überschüssige, ungebundene Polymer gelöst und durch einen Stickstoff-Strahl von der Probe geblasen. Zusätzlich wurden die so präparierten PS-Brush-Proben vor der Strukturierung mit dem AFM noch einmal mit dem Snowjet gereinigt.

### 4.2.2 Polymer-Blend-Lithographie

Basierend auf der im vorigen Abschnitt beschriebenen Präparation verschiedener organischer Monolagen lassen sich durch Polymermasken chemisch heterogene Oberflächen herstellen. Die chemischen Eigenschaften werden dabei durch die Wahl der Monolage definiert. Im Folgenden wird zunächst das allgemeine Verfahren der Polymer-Blend-Lithographie beschrieben. Im Anschluss werden die speziell für diese Arbeit wichtigen Oberflächenpräparationen erläutert.

Um eine Substratoberfläche selektiv mit einer Monolage beschichten zu können, wird zunächst eine Polymermaske auf die Probe aufgebracht. Dazu wird ein Polymer-Blend, bestehend aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA), gelöst in Toluol, hergestellt. Durch Spincoating wird dann ein 100 nm dicker PS/PMMA-Film auf der Substratoberfläche erzeugt. Während des Verdampfens des Lösungsmittels kommt es zu einer Mikrophasenseparation von PS und PMMA. Durch Variation des Volumenverhältnisses zwischen den beiden Polymerkomponenten und der Luftfeuchte während des Spincoatings lässt sich die Morphologie beeinflussen. Für die verwendeten Proben wurde ein PS ( $M_n = 96000$  amu)/PMMA ( $M_n = 10000$  amu)-Blend mit einem Gewichtsverhältnis von 4:6 bei einer Luftfeuchte von 45 % aufgesponnen. Dies ergab PS-Zylinder mit 500 nm Durchmesser in einer PMMA-Matrix. Durch Eintauchen der Probe in ein selektives Lösungsmittel lässt sich innerhalb weniger Sekunden eine der beiden Komponenten von der Oberfläche entfernen. Für die folgenden Prozessschritte wird die PMMA-Matrix durch Essigsäure gelöst und so das Siliziumsubstrat an diesen Stellen freigelegt. Da sich PS im Gegensatz zu PMMA sehr schlecht in Essigsäure löst, bleiben die PS-Zylinder auf der Probenoberfläche zurück. Die freigelegten Bereiche werden im nächsten Schritt mit einem 1 nm dicken FDTS-SAM, präpariert aus der Gasphase, funktionalisiert. Schließlich werden die PS-Zylinder entweder durch den Snowjet-Strahl mechanisch von der Probe entfernt oder durch ein geeignetes Lösungsmittel wie Toluol gelöst. Zurück bleiben 1 nm tiefe Löcher, die bis auf das Siliziumsubstrat reichen, eingebettet in einer Matrix aus FDTS-SAM (Abbildung 4.8).

Darauf aufbauend lassen sich nun die Silizium- bzw. Siliziumoxidbereiche durch die Wahl geeigneter Moleküle beliebig terminieren. Die FDTS-Matrix bietet dabei eine stark hydrophobe, thermisch stabile Passivierungsschicht. Bei einer nachfolgenden Oberflächenbeschichtung können sich daher nur auf den Siliziumbereichen Monolagen ausbilden. Moleküle, die nach der Beschichtung ungebunden auf der chemisch inerten FDTS-Oberfläche liegen, werden durch Lösungsmittel oder Snowjet entfernt. Die beschriebenen Siliziumbereiche wurden entweder mit APTES oder mit PS-Brush beschichtet.

Der APTES-SAM wurde ebenfalls aus der Gasphase präpariert. Die aminoterminierten Bereiche sind im Gegensatz zu dem FDTS-SAM hydrophil und bilden mit ihrem  $\text{NH}_3$ -Terminus eine Bindungsmöglichkeit für biologische Objekte wie Proteine und Zellen. Die so präparierten Proben wurden daher verwendet, um die substratabhängigen Eigenschaften von Proteinbeschichtungen zu untersuchen (Kapitel 6.2). In Kapitel 6 wird die AFM-Lithographie verschiedener Probensysteme vorgestellt. Um die verglichen mit FDTS ausgezeichneten Strukturierungseigenschaften eines PS-Brush direkt vergleichen zu können, wurden für diese Versuche die oben beschriebenen runden Siliziumbereiche mit PS-Brush aufgefüllt. Hierdurch war es möglich, während eines Strukturierungsvorganges beide Oberflächen zu überqueren (6.3).

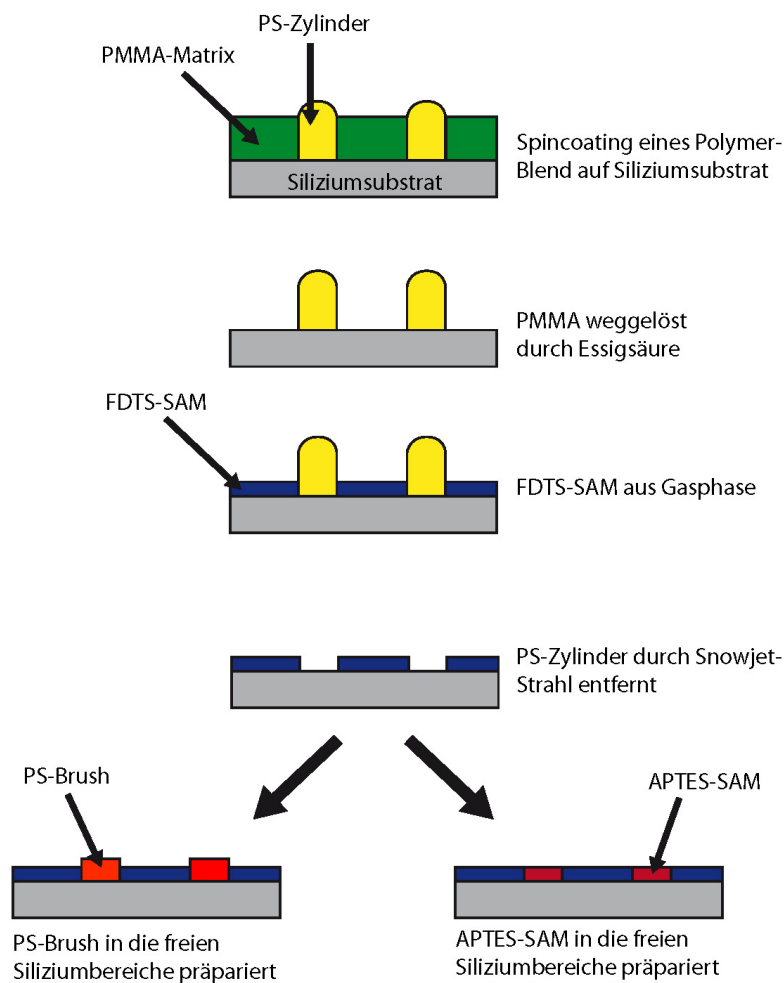


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Polymer-Blend-Lithographie. Durch Spincoating wird zunächst ein 100 nm dicker Polymerfilm, bestehend aus PS-Zylindern, in einer PMMA-Matrix auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht. Durch selektives Lösen der PMMA-Komponente mit Essigsäure werden Substratbereiche freigelegt und in einem weiteren Schritt mit einem 1 nm dicken FDTS-SAM beschichtet. Im Anschluss werden die PS-Zylinder durch Snowjet von der Oberfläche entfernt. Zurück bleiben runde, 1 nm tiefe Silizium- bzw. Siliziumoxidbereiche in einer FDTS-Matrix. Auf die Siliziumoberfläche wird im letzten Schritt ein PS-Brush bzw. ein APTES-SAM präpariert.

### 4.2.3 AFM-Lithographie

Mit der AFM-Lithographie lassen sich im Gegensatz zur Polymer-Blend-Lithographie beliebige vorgegebene Muster erzeugen. Durch geeignete Wahl dieser Muster ist es möglich, das Grenzflächenverhalten und die templatinduzierte Morphologie von Blockcopolymeren zu studieren. Das Nanokontaktdruckverfahren basiert schließlich auf dieser Übertragung eines durch AFM-Lithographie vorgegebenen chemischen Musters in einen Blockcopolymerfilm. Zunächst wird in diesem Abschnitt das Prinzip dieser Lithographiemethode erklärt und im Anschluss der Aufbau des verwendeten Strukturierungs-AFM vorgestellt.

#### Molecular Editing

Das Funktionsprinzip eines AFM basiert auf der Wechselwirkung einer sehr feinen Spitze mit einer Probenoberfläche. Die Wechselwirkungskräfte werden bei einer Abbildung möglichst gering gehalten, um Beschädigungen der Probenoberfläche durch die Spitze zu vermeiden. Durch eine kontrollierte Erhöhung der Auflagekraft ist es möglich, mechanisch einzelne Moleküle und Atome aus der Oberfläche zu lösen. Durch das Abfahren eines vorgegebenen Koordinatenmusters lassen sich somit beliebige Strukturen auf der Oberfläche erzeugen. In dieser Arbeit wurde das AFM dazu verwendet, Moleküle aus organischen 1–2 nm dicken Monolagen zu entfernen. Bei diesem sogenannten Molecular Editing wird zwischen dem Nanoshaving und dem Nanografting unterschieden.

Das Nanografting entspricht dem bereits beschriebenen Vorgang. Die Moleküle werden mit der Spitze von der Substratoberfläche entfernt [139]. Die Auflagekraft muss dabei groß genug sein, um die Bindung zwischen Molekül und Substrat zu trennen. Bei zu großen Kräften wird oft das Substrat selbst modifiziert, weshalb hauptsächlich hartes Silizium als Substrat gewählt wurde. Das Nanografting kann in einer mit Lösungsmittel gefüllten Flüssigkeitszelle durchgeführt werden. Die während des Strukturierungsvorgangs herausgelösten Moleküle diffundieren dann in die Lösung, wodurch eine erneute Anlagerung an die freigelegten Stellen verhindert wird. Das Nanografting der PS-Brushes, die als Master beim Nanokontaktdruckverfahren eingesetzt wurden, erfolgte jedoch an Luft. Die vor allem an den Enden der geschriebenen Linien angehäuften Moleküle konnten durch eine anschließende Reinigung mit dem Snowjet komplett entfernt werden. Eine erneute Bindung der Moleküle direkt nach dem Heraustrennen wurde beim verwendeten PS-Brush nicht beobachtet.

Das Nanoshaving erweitert die Möglichkeiten der chemischen Oberflächenmodifizierungen dadurch, dass hierbei die beim Schreiben freigelegten Bereiche durch eine zweite Sorte von Molekülen ersetzt werden. Der Strukturierungsvorgang findet dabei in einer Lösung dieser Moleküle statt. Die Moleküle lagern sich nun an den freien Substratbereichen an und füllen sie auf. Es findet also ein Austausch der Molekülsorte A durch die Molekülsorte B statt. Durch die gezielte Wahl der Moleküle ist es möglich, eine Vielzahl heterogener Oberflächeneigenschaften zu erzeugen [140–142]. Bei einem SAM wird die chemische Oberflächeneigenschaft durch die Endgruppe definiert. Bei einem Polymer-Brush spielt hingegen der komplette Aufbau des Moleküls eine Rolle. In Abbildung 4.9 sind die beiden Molecular Editing-Verfahren Nanoshaving (a) und Nanografting (b) am Beispiel einer SAM-Beschichtung schematisch dargestellt. Die Cantileverspitze wird beim Nanoshaving unter einer bestimmten Auflagekraft über die Probe geführt. Dabei

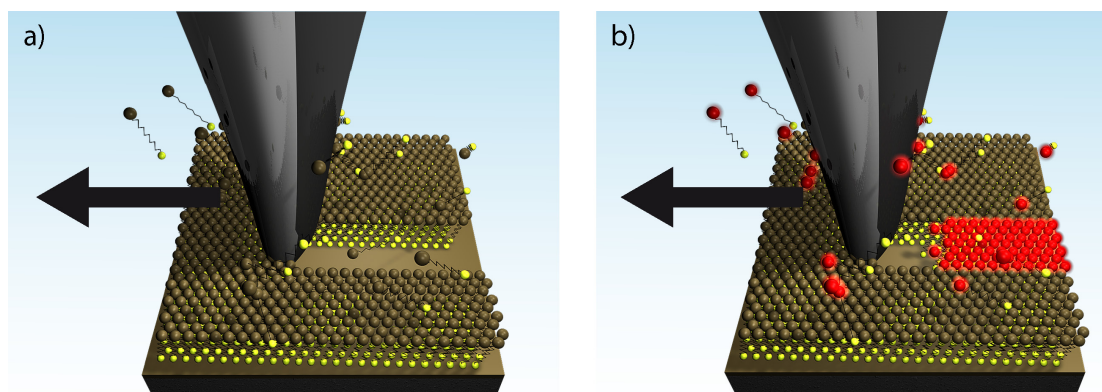


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Molecular Editings am Beispiel einer SAM-Oberfläche. a) Die SAM-Moleküle werden durch die Spitze des Cantilevers entlang vorgegebener Linien mechanisch entfernt und diffundieren in die umgebende Lösung (Nanoshaaving). Die freigelegten Substratbereiche können durch Strukturierung in einer Lösung, in der eine zweite Sorte SAM-Moleküle (rote Endgruppe) gelöst ist, wieder aufgefüllt werden (Nanografting).

werden die kovalenten Bindungen zwischen SAM-Molekülen (Endgruppe ist braun dargestellt) und Substrat aufgebrochen. Die herausgetrennten Moleküle diffundieren in die Lösung. Befindet sich in dieser Lösung bereits eine zweite Sorte von SAM-bildenden Molekülen mit der gleichen Kopfgruppe (gelb), aber unterschiedlicher Endgruppe (rot), so können diese aufgrund der gleichen Kopfgruppe an das Substrat binden und entlang der freigelegten Bereiche einen SAM bilden.

### Aufbau des Strukturierungs-AFM

Das im letzten Abschnitt beschriebene Molecular Editing wurde mit einem in unserer Arbeitsgruppe eigens zur Strukturierung entwickelten AFM durchgeführt. Dieses ähnelt im Aufbau dem für die Abbildungen verwendeten AFM, weist jedoch einige für die Strukturierung wichtige Besonderheiten auf, die in diesem Abschnitt beschrieben werden.

Für den in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Molekülaustausch (Nanografting) ist es wichtig, dass die Proben in einer Lösungsumgebung strukturiert werden können. Das Molecular Editing findet deshalb in einer aus Aluminium gefertigten Flüssigkeitszelle statt. Um eine Totalreflexion des Lasers an der Flüssigkeitsoberfläche zu vermeiden, wird der Cantilever in einen gläsernen Cantilverhalter montiert, der von unten von der Flüssigkeit benetzt wird. Für die Positionierung der Probe während des Schreibvorgangs wurde eine Kombination aus Piezo-Röhrenscanner und Linear-xy-Verschiebetisch gewählt. Mit einem Röhrenscanner ist es prinzipiell möglich, die Probe in x-, y- und z-Richtung zu bewegen, allerdings erschwert ein mögliches gegenseitiges Übersprechen die präzise Strukturierung der Oberfläche. Außerdem ist aufgrund der Trägheit von Piezokeramiken (Creep) die Reproduzierbarkeit in nicht rückgekoppelten Systemen nicht gewährleistet. Ein mehrmaliges Abfahren der bereits geschriebenen Struktur wird dadurch unmöglich. Der Röhrenscanner wird

deshalb nur für die Positionierung der Probe in z-Richtung eingesetzt, welche über die Steuerelektronik im Constant Force Mode permanent nachgeregelt wird. Die Verschiebung der Probe in xy-Richtung wird durch den linearisierten xy-Verschiebetisch vorgenommen, auf dem der Röhrenscanner montiert ist. Diese Verschiebeeinheit ist über kapazitive Wegaufnehmer rückgekoppelt (Closed Loop), wodurch sich die vorgegebene Struktur mit einer Genauigkeit von einem Nanometer wiederholt abfahren lässt. Der Scanbereich des verwendeten Verschiebetisches beträgt  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Eine in der Arbeitsgruppe entwickelte Software steuert den Verschiebetisch, der eine vom Programm vorgegebene Sequenz von xy-Koordinaten abfährt. Das Anfahren der jeweils nächsten Koordinate erfolgt mit oder ohne zusätzliche Auflagekraft, was ebenfalls über die Software gesteuert wird. Die Auflagekraft wird zunächst so gering gewählt, dass die Spitze wie im Abbildungsmodus über die Oberfläche gleitet, ohne diese zu beschädigen. Um die gewünschten Bereiche zu strukturieren, wird dann ein zusätzlicher z-Hub zugeschaltet. Dieser z-Hub entspricht einer Erhöhung der Auflagekraft. Während des Strukturierungsvorganges kann dieser Hub frei verändert werden, was das Schreiben eines bestimmten Musters mit jeweils unterschiedlicher Auflagekraft ermöglicht. Auch kontinuierliche Kraftgradienten können dadurch erzeugt werden. Weitere Parameter, wie die Größe der Strukturen, die Geschwindigkeit, mit der die Spitze über die Oberfläche fährt, und die Anzahl der Wiederholungen, mit der jedes Muster geschrieben wird, werden ebenfalls über die Software gesteuert. Zur optischen Kontrolle wird ein Lichtmikroskop mit langem Objektivabstand (Mitutoyo) verwendet, das in vertikaler Richtung über dem Cantileverhalter platziert ist. Auf dem Mikroskop ist eine Videokamera montiert, die das Livebild auf einen Computerbildschirm überträgt.

### **Makroskopische Markierung der strukturierten Bereiche**

Die mit dem AFM erzeugten Linienmuster waren bis zu  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  groß, bei einer Linienbreite von wenigen zehn Nanometern, was eine optische Kontrolle unmöglich machte. Zur Abbildung der Probenoberfläche wurde daher ein kommerzielles AFM (Digital Instruments/Veeco Nanoscope III) verwendet. Um die strukturierten Stellen auf den typischerweise  $1 \times 1 \text{cm}^2$  großen Proben wiederzufinden, mussten diese markiert werden. Dazu wurde noch vor dem Schreiben der Muster mit einem Diamantschreiber eine tiefe Linie in der Mitte der Probe in das Substrat geritzt und in unmittelbarer Umgebung zum Ende dieser Linie strukturiert. Die Linien wiesen durch das manuelle Schreiben und die Brucheigenschaften des Materials charakteristische Formen auf, die zur späteren Orientierung auf der Probe herangezogen wurden. Während des Schreibvorgangs wurden mit einer Kamera (siehe vorheriger Abschnitt) Bilder aufgenommen und somit die aktuelle Position des Cantilevers und damit des strukturierten Musters relativ zum Linienende festgehalten.

Beim Nanokontaktdruckverfahren wird diese mehrere Mikrometer tiefe Linie auf dem Substrat topographisch auf die Stempelunterseite übertragen und bleibt somit optisch sichtbar, was auch das Wiederfinden und Abbilden der Muster auf der ansonsten topographisch flachen Stempelunterseite mit dem AFM ermöglicht. Beim anschließenden Stempelprozess entsteht, bedingt durch die Topographie der Linie, um diese herum eine Verarmungszone an Tinte, da die unmittelbare Umgebung nicht in Kontakt mit der Substratoberfläche kommt. Die Linienkontur wird damit in das gestempelte Substrat

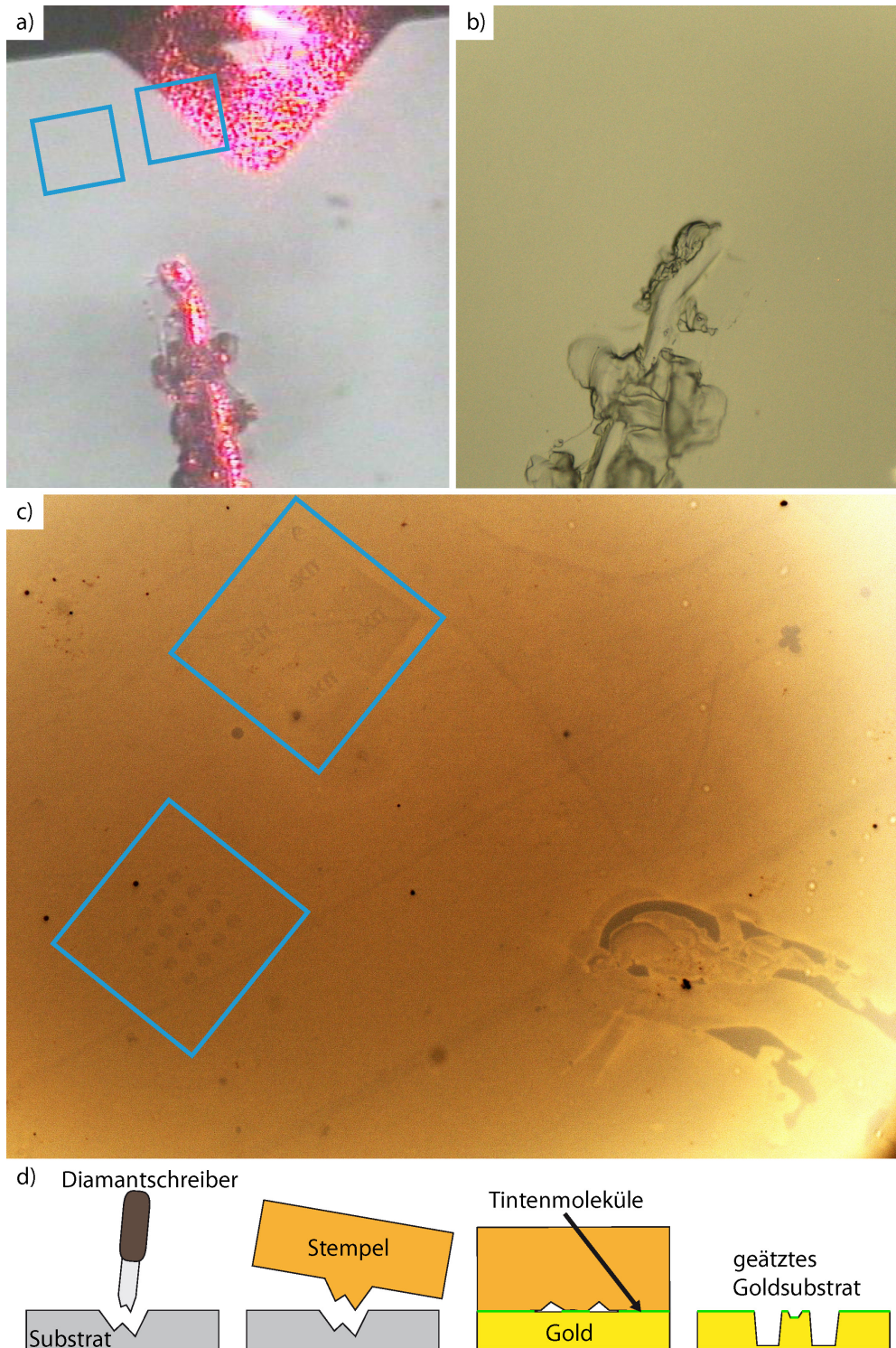


Abbildung 4.10: a) Eine durch einen Diamantschreiber erzeugte Markierung auf dem Substrat dient zur Orientierung auf der Probe. Die Lichtmikroskopaufnahme zeigt den Cantilever (roter Bereich oben) beim Schreiben einer Struktur. Die bereits strukturierten Bereiche (blau eingrahmt) sind optisch nicht zu erkennen. b) Optische Aufnahme der Stempelunterseite. c) Die Kontur der Markierung wird in das geätzte Gold übertragen. Durch die Kontrastverstärkung des Ätzprozesses lassen sich die gestempelten Strukturen nun optisch erkennen. d) Skizze des Übertragungsvorganges der Orientierungsmarkierung.



übertragen und durch den nachfolgenden Ätzschritt so weit verstärkt, dass sie optisch sichtbar wird (Abbildung 4.10d).

In Abbildung 4.10a–c sind optische Aufnahmen der einzelnen Prozessschritte des Nanokontaktdruckverfahrens gezeigt, an denen sich die Bedeutung dieser Markierung verdeutlichen lässt. Zunächst wurden über der Linie unterschiedliche, jeweils  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  (links) und  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  (rechts) große Strukturen geschrieben. Die Linienbreite betrug allerdings nur etwa 50 nm bei einer Linientiefe von 2 nm, was weit unterhalb der optischen Auflösungsgrenze liegt. Die Stellen sind im Bild durch blaue Rahmen markiert (a). Auf diese Oberfläche wurde in einem weiteren Schritt vernetztes Polymer präpariert und vom Substrat abgezogen. 4.10b zeigt eine Aufnahme der vom Substrat abgezogenen Stempelunterseite. Aufgrund der abgeformten Topographie ist die Markierung deutlich zu erkennen. Um diesen Bereich herum ist die Stempelunterseite jedoch komplett flach. Das während des Schreibens aufgenommene Bild dient nun zur Orientierung auf der Stempelunterseite. Die in die Stempelunterseite übertragenen chemischen Muster können so mit dem AFM gefunden und abgebildet werden. Auf der gestempelten und anschließend geätzten Goldprobe ist die Markierung aufgrund der oben beschriebenen Effekte ebenfalls zu erkennen. Das Ätzen des Goldes (hell) bis auf das darunter liegende Silizium (dunkel) bedingte eine Kontrastverstärkung zwischen gestempelten und nicht gestempelten Bereichen, die ausreicht, um die Umrisse der geschriebenen und durch das Nanokontaktdruckverfahren in das Gold übertragenen Muster zu erkennen (blau eingerahmt). In diesen nanostrukturierten Bereichen wurde in der Summe mehr Gold geätzt als in den umliegenden Bereichen. Aufgrund der geringeren Reflektivität der geätzten Bereiche sind diese optisch als dunklere Bereiche zu erkennen (c).



## 5 Nanokontakt drucken

Das Nanokontakt druckverfahren ist ähnlich dem weit verbreiteten Mikrokontakt druckverfahren ein paralleles Lithographieverfahren, um zweidimensionale Strukturen auf Oberflächen herzustellen [19, 24].

Beide Verfahren beruhen grundsätzlich auf folgendem Prinzip:

- Master: Eine vordefinierte zweidimensionale Struktur wird auf einem Substrat (Master) vorgegeben.
- Stempel: Diese Struktur wird von einem Stempel abgeformt.
- Gold: Mit diesem Stempel ist es nun möglich, die Struktur in Form von thiolbasierenden Tintenmolekülen auf Münzmetalloberflächen, gewöhnlich Gold, zu übertragen.

Aufgrund des prinzipiellen Unterschieds im Stempelaufbau und in der Funktionsweise sind jedoch beim Nanokontakt druckverfahren die wesentlichen, auflösungslimitierenden Probleme des Mikrokontakt druckverfahrens ausgeräumt.

Im Gegensatz zum Mikrokontakt druckverfahren sind die Stempel beim Nanokontakt druckverfahren an ihrer Unterseite topographiefrei. Das zu übertragende Muster wird nicht durch Höhenunterschiede im Master vorgegeben, sondern durch einen chemischen Kontrast auf der annähernd topographiefreien Masteroberfläche. Dieser Kontrast wird in der Phasenmorphologie eines amphiphilen Blockcopolymerfilms gespeichert, welcher sich an der Stempelunterseite befindet. Während des Stempelprozesses ist die komplette Stempelunterseite in Kontakt mit der zu stempelnden Probe. Sie enthält jedoch, durch die Phasenmorphologie vorgegeben, ortsselektiv mehr oder weniger Tinte.

In der vorliegenden Arbeit wurden die einzelnen Schritte des Nanokontakt druckverfahrens untersucht und optimiert. Die Wahl eines geeigneten Masters wie auch eines Blockcopolymer stand dabei im Vordergrund. Innerhalb des Stempelherstellungsprozesses wird der Polymerfilm vom Substrat abgezogen, was die Möglichkeit bietet, allgemeine Erkenntnisse über die Grenzflächenmorphologie des jeweiligen Polymer zu gewinnen, die dann wiederum zur Optimierung des Stempelprozesses beitragen.

In diesem Kapitel wird zunächst das allgemeine Verfahren zur Herstellung und Anwendung eines Stempels gezeigt. Die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Danach werden die in dieser Arbeit untersuchten und weiterentwickelten Schritte diskutiert.

## 5.1 Prinzip des Nanokontaktdruckens

Das Nanokontaktdruckverfahren lässt sich in folgende Schritte gliedern (siehe Abb. 5.1):

- a) Das Muster, welches auf den Stempel und schließlich auf die gestempelte Fläche übertragen werden soll, wird zunächst durch einen chemischen Kontrast auf dem Master-Substrat vorgegeben.  
Dieser Kontrast wurde erzeugt, indem mittels AFM-Lithographie ultradünne organische Monolagen auf Silizium- und Goldoberflächen entfernt oder ausgetauscht wurden. Durch geeignete Wahl der Moleküle wurden hiermit gezielt polare und unpolare Bereiche auf der Master-Oberfläche geschaffen.
- b) Auf die Masteroberfläche wird nun ein amphiphiler Blockcopolymerfilm aufgebracht. Die polare Komponente des Blockcopolymers reichert sich bevorzugt an den polaren Bereichen des Masters an und bildet dort die Grenzschicht zum Substrat. Im Gegensatz dazu lagert sich die unpolare Komponente des Blockcopolymerfilms an den unpolaren Bereichen des Substrats an.  
Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche amphiphile Blockcopolymerer untersucht.
- c) Ein aus Polyisopren und Dicumylperoxid bestehender Stempel wird auf die Probe vulkanisiert.  
Bei der Wahl der verwendeten Blockcopolymerer wurde darauf geachtet, dass die unpolare Komponente eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweist. Bei der Vulkanisation des Stempelmaterials wurden diese Komponenten des Blockcopolymers mit dem Polyisopren des Stempelmaterials vernetzt.
- d) Der Polymerfilm wird durch die Vernetzung mit dem Stempelkörper verbunden und bildet nach dem Abziehen die Unterseite des Stempels, wobei sich die ursprüngliche Grenzfläche des Diblockcopolymerfilms zum Substrat nun direkt an der Oberfläche befindet und mit dem AFM abgebildet werden kann.
- e) SAM-bildende Tintenmoleküle, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, werden auf die Stempelunterseite aufgetropft und diffundieren in den Stempel. Dabei diffundieren die Moleküle bevorzugt in die unpolare Domäne des Blockcopolymerfilms. Um Tintenmoleküle, die sich unspezifisch an der Stempelunterseite angelagert haben, zu entfernen, wird diese zunächst mit Ethanol gespült und dann mit einem Stickstoff-Strahl trocken geblasen.
- f) Durch das Auflegen des Stempels auf eine Goldoberfläche diffundieren die in den unpolaren Domänen gespeicherten Tintenmoleküle an die Kontaktfläche und bilden an den Grenzflächen eine Monolage auf dem Gold.
- g) Das vom Master vorgegebene Muster wird somit in Form einer gestempelten selbstorganisierenden Monolage (SAM) auf eine Goldoberfläche übertragen.
- h) Um den Kontrast zwischen gestempelten und ungestempelten Goldbereichen zu verstärken, kann dieser SAM als Resistmaske bei einem anschließenden nasschemischen Ätzprozess dienen. Die Goldoberfläche wird an den nicht von Molekülen bedeckten Bereichen stärker angegriffen als an den durch den SAM geschützten

Bereichen. Das auf dem Master vorgegebene Muster lässt sich damit in eine metallische Struktur übertragen.

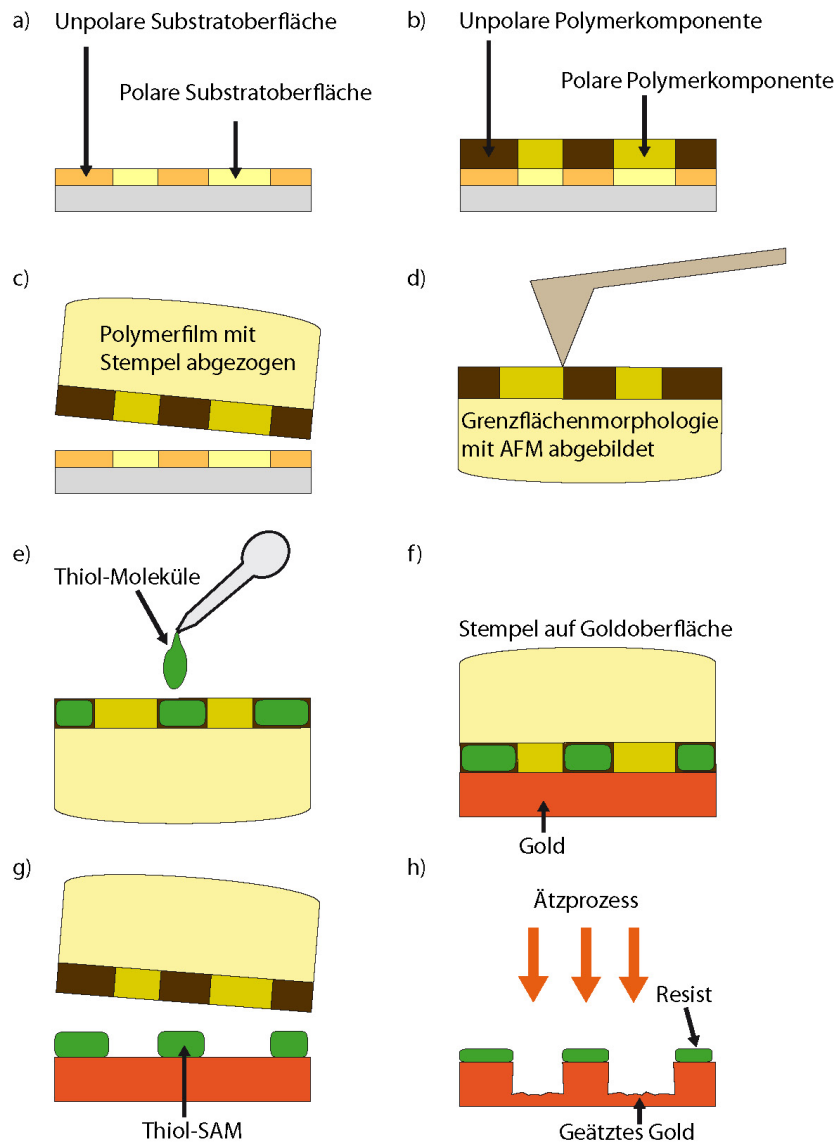


Abbildung 5.1: Prinzip des Nanokontaktdruckverfahrens. Durch geeignete Lithographieverfahren wird ein chemisches Muster auf einer Substratoberfläche vorgegeben (a). Dieses wird in einen amphiphilen Blockcopolymerfilm übertragen, indem dieser auf die Substratoberfläche aufgebracht wird und dessen polare Komponente sich an die polaren Substratbereiche anlagert (b). Durch Vulkanisation von Polyisopren über dem Blockcopolymerfilm vernetzt dieser mit dem Stempelmaterial und kann vom Substrat abgezogen werden (c). Er bildet nun die Unterseite des Stempels, wodurch die Grenzflächenmorphologie des Polymers mit dem AFM abgebildet werden kann (d). Die aufgetropften Tintenmoleküle diffundieren fast ausschließlich in die unpolare Komponente des Films (e). Sie werden deshalb bei Kontakt der Stempelunterseite mit einem Goldsubstrat auch nur von diesen Bereichen abgegeben (f,g) und bilden einen SAM, der beim anschließenden Ätzprozess als Resist dient (h).

## 5.2 Untersuchte Prozessschritte

Qualität und Funktionalität eines Stempels hängen zum einen entscheidend von der Qualität des chemischen Musters auf dem Master ab, da dieses Muster die Vorlage für die Phasenmorphologie des Blockcopolymerfilms bildet. Zum anderen ist für das Verfahren entscheidend, wie gut das verwendete Blockcopolymer auf die Vorlage reagiert und das Muster in Form von SAM-bildenden Molekülen auf ein Goldsubstrat überträgt.

In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb diese beiden wichtigen Prozessschritte eingehend studiert. Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über die untersuchten Materialien und Probensysteme. Die Auswertungen und Ergebnisse werden in den beiden folgenden Kapiteln eingehend erläutert.

Aufgrund ihrer hohen Auflösung wurde zur Erzeugung des chemischen Kontrasts auf dem Master die AFM-Lithographie gewählt. Diese stellt außerdem eine im Vergleich zu anderen Lithographiemethoden, wie zum Beispiel der Elektronenstrahlolithographie, eine schnelle und kostengünstige Methode dar. Als Mastersubstrate eignen sich prinzipbedingt ultradünne organische Monolagen auf geeigneten flachen Substraten. Diese Monolagen definieren durch den Aufbau ihrer Moleküle die Oberflächeneigenschaften des Masters. Durch gezieltes Entfernen oder Austauschen der Moleküle wird ein chemischer Kontrast zwischen den editierten Bereichen und der Oberfläche der jeweiligen Monolage erzeugt. Untersucht wurden daher drei verschiedene Probensysteme, bestehend aus dem Substrat und einer oder mehreren organischen Molekülmonolagen.

Die Klasse der selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) eignet sich aufgrund mehrerer Eigenschaften für die AFM-Lithographie. Durch die Wahl einer geeigneten Endgruppe lassen sich die gewünschten Oberflächenfunktionalisierungen erzielen. Dabei ist ein SAM, abhängig vom Aufbau des verwendeten Moleküls, nur etwa 1–2 nm hoch, was eine Grundvoraussetzung für das vorgestellte Nanokontaktdruckverfahren ist. Dieses beruht, wie bereits beschrieben, auf der Übertragung eines chemischen Kontrastes und nicht auf einer Übertragung durch Topographieunterschiede an der Stempelunterseite. Untersucht wurden zum einen ODT- und MUD-SAMs auf Goldsubstraten und zum anderen OTS- und FDTS-SAMs auf Siliziumsubstraten. Mit beiden Systemen lassen sich durch den Austausch oder das Entfernen von SAM-Molekülen polare und weniger polare Oberflächenbereiche erzeugen, wodurch ein chemischer Kontrast entsteht.

Eine weitere Möglichkeit, Oberflächeneigenschaften zu modifizieren, bietet ein in der Natur bei Schimmelpilzen vorkommendes Protein, das Hydrophobin. Dieses Protein wurde bereits im Hinblick auf seine Eigenschaft, die Hydrophobie auf Oberflächen umzukehren, untersucht und synthetisch hergestellt (BASF). Gelingt es nun, eine 4 nm dicke Monolage dieser Proteine gezielt auf einem definierten Oberflächenbereich anzulagern, lassen sich dessen Polaritätseigenschaften modifizieren. In dieser Arbeit wurden zwei Verfahren entwickelt, um solche durch Hydrophobinmonolagen modifizierte Oberflächen herzustellen und zu charakterisieren.

Die dritte untersuchte Klasse bilden ultradünne (2 nm) Polymer-Brushes. Diese wurden hier zum ersten Mal auf Strukturierbarkeit und Stabilität untersucht. Im

Unterschied zu SAMs weisen solche Monolagen eine geringere Dichte und Ordnung auf und definieren die Oberflächeneigenschaften der Probe durch den Aufbau des gesamten Moleküls. Durch ein geeignetes Präparationsverfahren war es möglich, die AFM-Lithographie von FDTS-SAM und PS-Brush direkt zu vergleichen.

Die Wahl eines geeigneten Blockcopolymers ist durch das Funktionsprinzip des Nanokontaktldruckens stark eingeschränkt.

Zunächst müssen die beiden unterschiedlichen Blöcke des BCP jeweils auf das im Master vorgegebene chemische Muster reagieren. Dieses wird durch polare und unpolare Bereiche vorgegeben, weshalb auch das BCP einen polaren Block mit der Affinität zur polaren Substratoberfläche aufweisen sollte. Während der Mikrophasenseparation bilden sich polare Domänen, die sich entlang des vorgegebenen polaren Musters anlagern. Des Weiteren sollte die Aufnahmekapazität an Tintenmolekülen dieser Domäne sehr viel niedriger sein als die der zweiten Domäne, um eine selektive Tintenabgabe während des Stempelprozesses zu erreichen.

Der Blockcopolymerfilm wird durch Vernetzung an den Stempelkörper gebunden und mit diesem von der Oberfläche abgezogen, worauf er die Stempelunterseite bildet. Eine der beiden Komponenten muss daher eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisen, um eine Vernetzung mit dem Polyisopren des Stempelkörpers eingehen zu können.

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien wurden die folgenden Diblockcopolymere ausgewählt und untersucht:

PI-PVP lässt sich mit dem Stempelkörper über die PI-Komponente vernetzen und weist mit PVP eine polare Komponente auf. In dieser Arbeit wurde daher das Blockcopolymer Poly(1,4-isopren-*b*-2-vinylpyridin) mit den molaren Massen  $M_n(\text{PI}) = 76000$  amu und  $M_n(\text{PVP}) = 23500$  amu verwendet. Ein weiteres Polymer, das die oben beschriebenen Voraussetzungen erfüllt, ist das PB-PEO (Poly(butadien-*b*-ethylenoxid)), welches mit der Butadienkomponente mit dem Stempelmaterial vernetzt und mit Ethylenoxid eine sehr polare Komponente aufweist. Es wurde PB-PEO mit einem asymmetrischem Verhältnis von  $M_n(\text{PB}) = 61000$  amu zu  $M_n(\text{PEO}) = 20000$  amu untersucht.





## 6 Lithographie organischer Monolagen

Grundlegende Voraussetzung für das Nanokontaktdruckverfahren ist die Herstellung eines Masters, welcher das zu übertragende Muster in Form unterschiedlicher chemischer Funktionalisierungen an seiner Oberfläche vorgibt. In diesem Kapitel werden die untersuchten Probensysteme

- SAMs auf Gold- und Siliziumsubstraten,
- Hydrophobine auf funktionalisierten Siliziumsubstraten
- und Polymer-Brushes auf Siliziumsubstraten

vorgelegt und ihre Eignung bezüglich des Nanokontaktdruckverfahrens diskutiert. Es erfolgt ein direkter Vergleich der AFM-Lithographie von FDTS-SAM und PS-Brush. Ein dafür entwickeltes Präparationsverfahren ermöglicht es, beide Oberflächen in einem Strukturierungsvorgang zu editieren, wodurch sich systematische Unterschiede ausschließen lassen. Die dabei gewonnenen Ergebnisse werden diskutiert und dienen der Wahl des geeigneten Probensystems für das Nanokontaktdruckverfahren.

### 6.1 Selbstorganisierende Monolagen

Selbstorganisierende Monolagen finden bereits in vielen Bereichen der Oberflächenpräparation und -funktionalisierung Anwendung. Untersucht wurden bisher vor allem die Thiole ODT und MUD, die mit ihrer SH-Gruppe an Münzmetalle binden, und das Silan OTS, welches mit einer  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe an Siliziumoxidoberflächen bindet. In diesem Abschnitt wird außerdem die AFM-Lithographie eines FDTS-SAM vorgestellt. Dieser verspricht aufgrund eines sehr hohen Wasserkontaktwinkels von über  $110^\circ$  und hoher thermischer Stabilität ausreichend chemischen Kontrast zu der durch die Lithographie freigelegten Siliziumoxidoberfläche zu bieten.

Abbildung 6.1 zeigt Höhenbild (a) und Phasenbild (b) einer AFM-Aufnahme eines durch Nanoshaving editierten ODT-SAM auf Gold. Der SAM wurde aus einer ODT/Ethanol-Lösung auf einer 20 nm dicken Goldschicht präpariert. Die Auflagekraft der Cantileverspitze während des Strukturierens betrug  $7,3 \mu\text{N}$ . Diese reichte aus, um den ODT-SAM entlang der geschriebenen Linien vollständig zu entfernen. Das AFM-Phasenbild zeigt einen deutlichen Kontrast zwischen freigelegten Goldbereichen (gelb) und dem ODT-SAM (braun). Die Linientiefe betrug 1,5 nm bei einer Linienbreite von 40 nm. Eine weitere Erhöhung der Auflagekraft verursachte das Herauslösen von Goldclustern aus der Goldoberfläche, weshalb die oben angegebene Auflagekraft bei der Herstellung von ODT/Gold-Mastern in der Regel nicht überschritten wurde. Die vereinzelt hellen Bereiche, die in den Linien des Höhenbilds zu sehen sind, lassen sich auf Abbildungsartefakte zurückführen. Der erzeugte Kontrast zwischen dem Goldsubstrat, das unmittelbar nach der Präparation einen Wasserkontaktwinkel

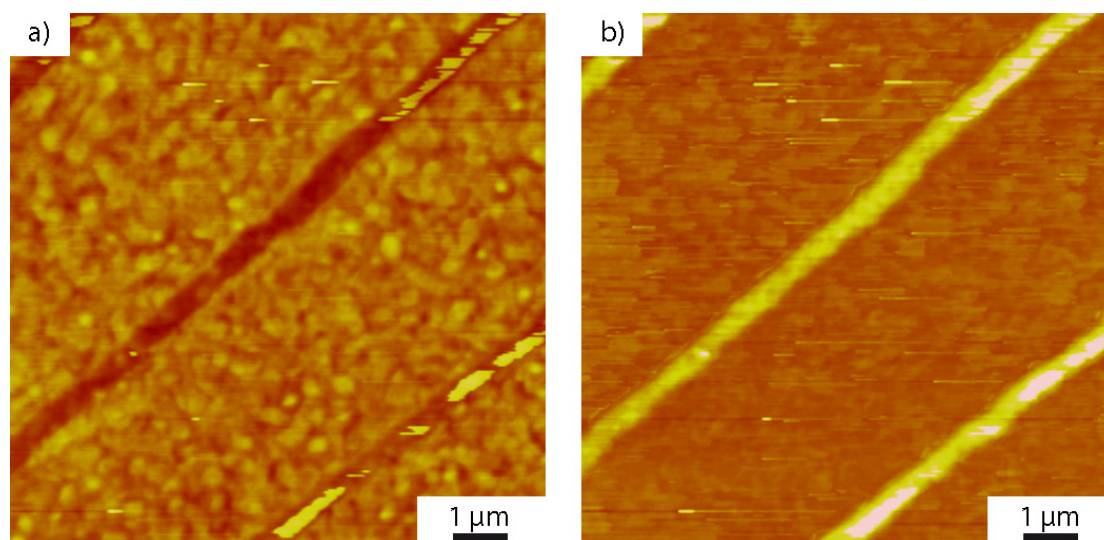


Abbildung 6.1: a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 7,2 nm) eines strukturierten ODT-SAM auf einem 20 nm dicken Goldsubstrat. Die Linientiefe beträgt 1,5 nm. b) Das Phasenbild zeigt einen deutlichen Kontrast zwischen ODT-SAM (gelb) und freigelegten Goldbereichen (braun).

von etwa 60° aufweist, und dem ODT-SAM (110°) reichte aus, um die PVP-Phase des PI-PVP entlang des erzeugten Linienmusters anzulagern (Vergleich Abschnitt 7.1.2).

Der Kontrast kann zusätzlich verstärkt werden, indem SAM-Moleküle nicht nur entfernt, sondern entlang der vorgegebenen Struktur durch andersartige SAM-bildende Moleküle ersetzt werden. In Abbildung 6.2 sind AFM-Höhenbild (a) und Phasenbild (b) eines durch Nanografting editierten MUD-SAM gezeigt. Der SAM wurde aus einer MUD/Ethanol-Lösung präpariert und bildet auf einer 20 nm hohen Goldschicht eine hydrophile Oberflächenfunktionalisierung. Die Probe wurde nach der Strukturierung für 2 h in einer 0,1 mmol ODT/Ethanol-Lösung gelagert und nach dem Herausnehmen aus der Lösung mit Stickstoff trocken geblasen. Die freigelegten Goldbereiche, hier in Form einer Pfeilspitze, wurden in dieser Zeit mit hydrophoben ODT-Molekülen aufgefüllt. Das Höhenbild zeigt keine sichtbaren Höhenunterschiede zwischen den editierten Bereichen und dem MUD-SAM. Im Höhenprofil (c) sind ebenfalls keine messbaren Höhenunterschiede zu erkennen. Allerdings zeichnen sich die unter dem MUD-SAM liegenden Goldcluster deutlicher ab als diejenigen unter dem ODT-SAM. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Ordnung der aufgefüllten ODT-Moleküle geringer ist als die der MUD-Moleküle. Sie reicht dennoch aus, um einen deutlichen Kontrast im Phasenbild (b) der AFM-Aufnahme zu erzeugen. Bei beiden Verfahren wurde ein deutlicher Phasenkontrast zwischen editierten und nicht editierten Bereichen erzielt. Thiol-SAMs auf Goldsubstraten bieten also die Grundvoraussetzung, um als Master für das Nanokontaktdruckverfahren eingesetzt werden zu können.

Wie bereits im Grundlagenteil beschrieben, ist die thermische Stabilität eines solchen Thiol-SAM deutlich geringer als die eines Silan-SAM. Die während der Vulkanisation des Stempelkörpers benötigte Temperatur von 160 °C kann die Oberflächenstruktur des Masters zerstören, wodurch ein Wiederverwenden des Masters ausgeschlossen ist. Die

Probenoberfläche ist, bedingt durch die Clustergröße des Goldes (40 nm), rauer als zum Beispiel eine Siliziumwaferoberfläche.

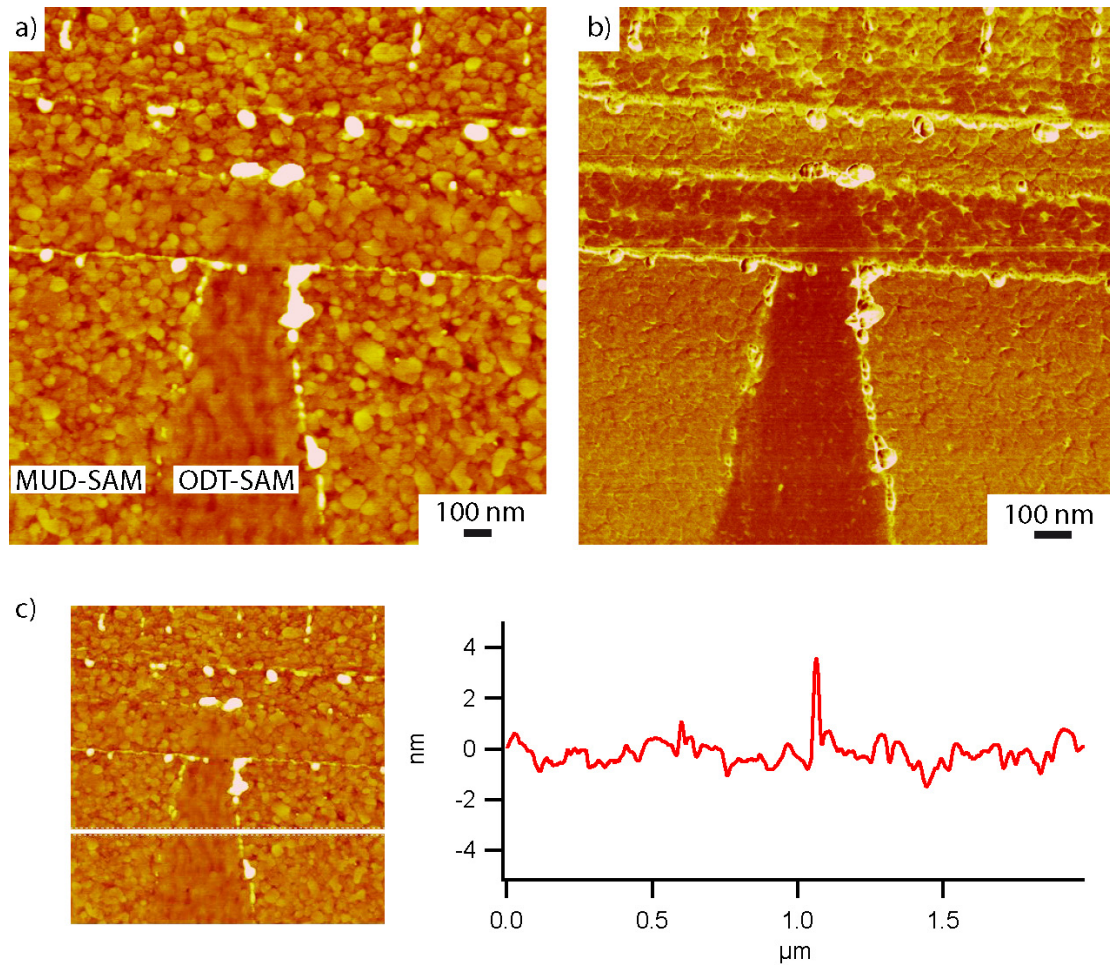


Abbildung 6.2: a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm) eines editierten MUD-SAM auf einem Goldsubstrat. Die während des Strukturierens freigelegten Goldbereiche (Pfeilspitze) wurden durch ODT-Moleküle aufgefüllt. Die verschiedenen SAM-Bereiche sind nur durch die unterschiedliche Oberflächenstruktur zu erkennen. Die Oberfläche des MUD-SAM zeichnet deutlich die darunterliegenden Goldcluster ab, die des ODT-SAM weniger deutlich. b) Im Phasenbild ist ein Kontrast zwischen dem ODT-SAM (dunkel) und dem MUD-SAM (hell) zu erkennen. c) Im Höhenprofil ist kein Höhenunterschied zwischen dem mit ODT aufgefüllten Bereich (Spitze in der Mitte) und dem MUD-Bereich zu sehen. Die Höhe der beiden SAMs ist demnach annähernd gleich.

Diese Rauigkeit wird auch auf den Thiol-SAM abgeformt, weshalb sich die Abbildung der strukturierten Bereiche (1,5 nm tiefe Linien) mit dem Rasterkraftmikroskop schwieriger gestaltet als auf einem Siliziumsubstrat.

Aus diesen Gründen wurden die Silane ODT und FDTS untersucht. Abbildung 6.3 zeigt Höhen- und Phasenbild eines strukturierten OTS-SAM auf Silizium. Dieser wurde aus einer gesättigten OTS/Toluol-Lösung auf das Siliziumsubstrat aufgebracht und

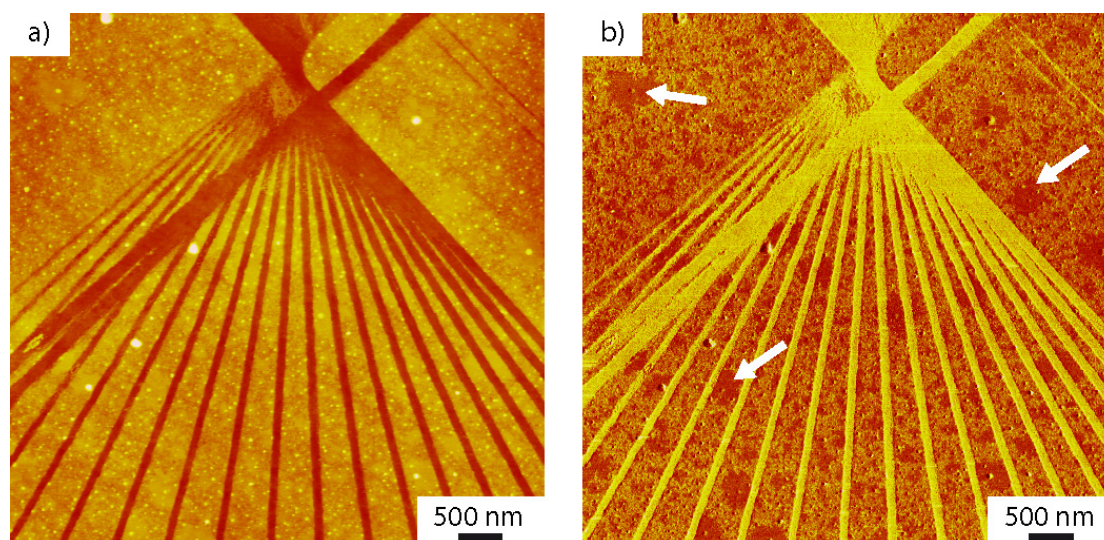


Abbildung 6.3: a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm) eines strukturierten OTS-SAM auf Silizium. Gezeigt ist ein Teilausschnitt einer  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  großen Doppelfächerstruktur, die durch AFM-Lithographie erzeugt wurde. Abhängig von der Auflagekraft der Cantileverspitze während des Strukturierens ergaben sich Linienbreiten von 40 nm (links) bis 110 nm (rechts) bei gleichbleibender Linientiefe von 1,3 nm. Dies deutet darauf hin, dass der SAM entlang der Linien vollständig entfernt wurde. b) Im Phasenbild ist ein deutlicher Kontrast zwischen den Linien (hell) und dem OTS-SAM (dunkel) zu erkennen. Der SAM ist allerdings auch nach 12 h in einer OTS/Toluol-Lösung noch nicht vollständig geschlossen. Die Pfeile zeigen auf vollständige SAM-Bereiche, von denen die Bildung des SAM ausgeht.

die Probe 12 h in der Lösung gelagert. Nach dem Herausnehmen wurde sie mit Toluol gespült und mit einem Stickstoffstrahl trocken geblasen. Sowohl vor als auch nach dem Strukturieren mit dem AFM erfolgte eine Reinigung mit dem Snowjet. Geschrieben wurde eine  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  große Fächerstruktur. Die Auflagekräfte betrugen, abhängig von der geschriebenen Linie,  $1,2 \mu\text{N}$  bis  $24 \mu\text{N}$ . Diese konnten im Gegensatz zu Thiol-SAMs auf Gold höher gewählt werden, da das Siliziumsubstrat wesentlich härter ist als Gold und deshalb nicht zu befürchten war, dass dieses zerstört werden würde. Aufgrund einer irreversiblen Abnutzung der Cantileverspitze, abhängig von der Auflagekraft, kommt es zu einer Verbreiterung der Linien bei ansteigender Kraft (siehe Abschnitt 6.4). Es ergaben sich, abhängig von der Auflagekraft während des Schreibens, Linienbreiten von 40 nm bis 110 nm. Im AFM-Höhenbild ist deutlich zu erkennen, dass die Linienbreiten von links nach rechts zunehmen. Die Linientiefe betrug, unabhängig von der Linienbreite, 1,3 nm, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die OTS-Moleküle vollständig entfernt wurden.

Der Materialkontrast zwischen OTS-SAM und freigelegtem Siliziumoxid ist im Phasenbild deutlich zu erkennen. Auffällig sind hier die dunkelbraunen Bereiche, die im Bild durch Pfeile markiert sind. Diese bilden im Höhenbild hohe, sehr dichte OTS-Bereiche. In deren unmittelbarer Umgebung ist der OTS-SAM allerdings noch nicht vollständig ausgebildet. Diese Beobachtung deckt sich mit der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Entstehung eines Silan-SAM. Zunächst formen sich kleine SAM-Inseln auf dem Substrat, welche dann ineinander wachsen und eine geschlossene Monolage bilden. Eine defekt-

freie Monolage konnte jedoch bei keiner der untersuchten Proben beobachtet werden. Der OTS-SAM wies immer undefinierte Defekte auf, die sich vermutlich in einer ungewollten Beeinflussung der Morphologie des Blockcopolymerfilms widerspiegeln.

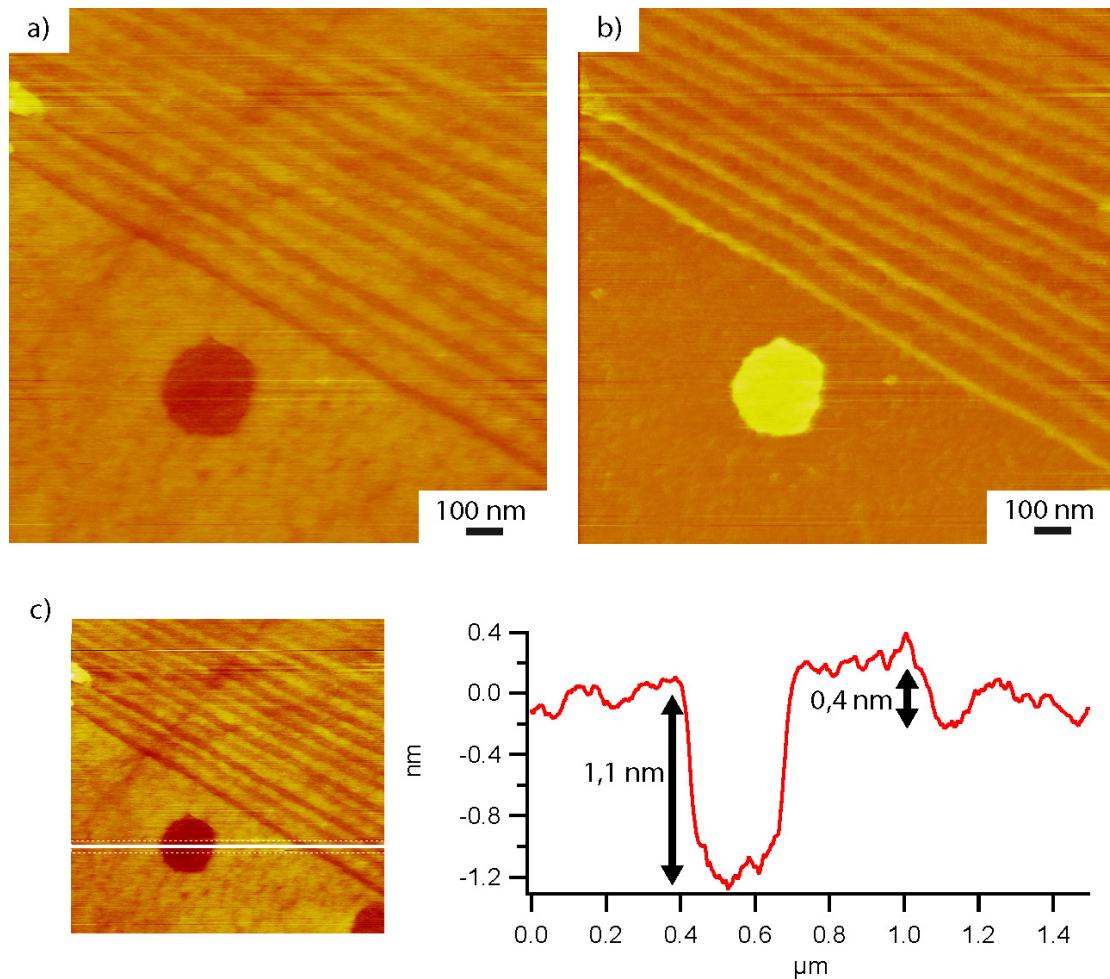


Abbildung 6.4: a) AFM-Höhenbild (Contact Mode; Höhenskala 10 nm) eines strukturierten FDTS-SAM. Durch Polymer-Blend-Lithographie (siehe Abschnitt 4.2.2) wurden bei der Herstellung des FDTS-SAM auf dem Siliziumsubstrat runde Silizium-Bereiche erzeugt, umgeben von einer FDTS-Matrix. Die Linienstruktur wurde mit einer Auflagekraft von  $24 \mu\text{N}$  mit zehn Wiederholungen pro gefahrener Linie geschrieben. b) Im Reibungsbild erscheinen die geschriebenen Linien deutlich dunkler als der runde Siliziumbereich, was darauf hindeutet, dass der SAM nicht vollständig entfernt wurde. c) Im Höhenprofil ist deutlich zu erkennen, dass die geschriebenen Linien  $0,4 \text{ nm}$  tief sind, wohingegen die Höhendifferenz zwischen Siliziumsubstrat (Loch) und SAM-Oberfläche  $1,1 \text{ nm}$  beträgt. Die Auflagekraft von  $24 \mu\text{N}$  reichte also nicht aus, um den FTDS-SAM vollständig bis auf das Substrat zu entfernen.

Im Gegensatz dazu war es durch Präparation aus der Gasphase möglich, geschlossene FDTS-SAMs auf Siliziumsubstraten herzustellen. FDTS-SAMs kamen im Rahmen dieser Arbeit aufgrund außergewöhnlicher thermischer und chemischer Eigenschaften bei mehreren Lithographieverfahren zum Einsatz.

Die Höhe des FDTS-SAM wurde zunächst durch Ellipsometriemessungen auf  $0,9 \text{ nm}$

bestimmt. Dieser Wert wurde durch zahlreiche AFM-Messungen bestätigt. Wasserkontaktwinkelmessungen ergaben einen Wert von  $110^\circ$ . Zusätzlich zu der hohen Hydrophobie bietet ein FDTS-SAM Hitzebeständigkeit (siehe Abschnitt 2.2.1).

Diese besonders hohe Stabilität und die durch die  $\text{CF}_3$ -Endgruppe bedingte chemisch inerte Oberfläche führen allerdings auch dazu, dass sich die AFM-Lithographie eines solchen FDTS-SAM schwierig gestaltet. In Abbildung 6.4 sind AFM-Aufnahmen eines strukturierten FDTS-SAM gezeigt. Die FDTS-Oberfläche enthält runde Siliziumbereiche, die mittels der in Kapitel 4.8 beschriebenen Polymer-Blend-Lithographie erzeugt wurden. In diesen Vertiefungen befinden sich keine FDTS-Moleküle. Sie dienen als Referenzfläche zur Höhenbestimmung des SAM. Nach der Präparation der Probe wurden mithilfe des AFM Linien mit einer Auflagekraft von  $24 \mu\text{N}$  geschrieben. Das Schreiben jeder Linie wurde dabei zehnmal wiederholt, um eine größere Linientiefe zu erzielen. Im Höhenbild (a) ist zu erkennen, dass die durch AFM-Lithographie erzeugten Linien heller dargestellt werden als der runde Siliziumsubstratbereich. Der Kontrast zwischen Linien (hell) und FDTS-Matrix (dunkel) ist auch im Phasenbild (b) wesentlich geringer als zwischen Silizium und FDTS-SAM. Das Höhenprofil macht deutlich, dass die Linien trotz der hohen verwendeten Auflagekräfte und des mehrmaligen Abfahrens nur  $0,4 \text{ nm}$  tief sind. Die tatsächliche Höhe des FDTS-SAM lässt sich aus dem Höhenunterschied zwischen Siliziumsubstrat (Loch) und FDTS-SAM auf  $1,1 \text{ nm}$  bestimmen.

Wie dieses Ergebnis zeigt, war es also nicht möglich, die FDTS-Moleküle mittels AFM-Lithographie vollständig zu entfernen. Die oben beschriebenen Gründe, d.h. Stabilität und chemisch inerte Oberflächeneigenschaften, könnten Ursachen dafür sein, dass die Cantileverspitze während des Strukturierens auf dem FDTS-SAM glitt und nicht bis auf das Substrat eintauchen konnte, um so ganze Moleküle herauslösen zu können. Diese wurden entlang der Linien allenfalls gestaucht oder verbogen, was einen Höhenunterschied von  $0,4 \text{ nm}$  erklären würde. Eine quantitative Analyse der Strukturierbarkeit von FDTS-SAMs wird in Abschnitt 6.4 gegeben.

Sowohl Thiol- als auch Silan-SAMs eignen sich aufgrund der hier erläuterten Eigenschaften nur bedingt als Master für das Nanokontaktdruckverfahren, weshalb noch weitere Materialklassen untersucht wurden. Im folgenden Kapitel wird die Oberflächenmodifizierung in Form bestimmter Proteinmonolagen, den Hydrophobinen, vorgestellt.

## 6.2 Hydrophobine

In dieser Arbeit wurde neben der Betrachtung von SAMs und Polymer-Brushes ein weiterer Ansatz zur chemischen Oberflächenmodifizierung verfolgt. Dieser basiert auf der besonderen Eigenschaft eines in der Natur vorkommenden Proteins, des Hydrophobins. Dessen Oberfläche weist einen polaren und einen unpolaren Bereich auf. Ein solches Protein lagert sich theoretisch mit seiner polaren Seite an ein polares Substrat an, die unpolare Seite zeigt dann von der Substratoberfläche weg. Bildet sich nun durch Selbstorganisation eine Monolage dieser Hydrophobine, wird die ursprünglich polare Substratoberfläche zu einer unpolaren Oberfläche umgekehrt. Diese Betrachtung gilt in umgekehrter Weise auch für unpolare Substratoberflächen.

Die Möglichkeit, Polaritätseigenschaften einer Oberfläche auf der Nanometerskala umzukehren, macht das Hydrophobin nicht nur für das Nanokontaktdruckverfahren interessant, sondern für viele Bereiche der Oberflächenforschung.

Zum Studium des Oberflächenverhaltens der Hydrophobine wurden gezielt Proben mit polaren und unpolaren Oberflächenbereichen präpariert und diese mit Hydrophobinen beschichtet. Die verwendeten Hydrophobine wurden von der Firma BASF in einem biotechnologischen Prozess hergestellt (H\*Protein B). Dabei wird das Protein nicht von Pilzen, sondern von Bakterien exprimiert, was die Produktion in größerem Maßstab erlaubt.

Bei der Herstellung der Beschichtungsproben kamen zwei Verfahren zum Einsatz:

Über ein auf Polymer-Blend-Lithographie basierendes Präparationsverfahren wurden zunächst allgemeine Eigenschaften der Proteine untersucht. In einem weiteren Schritt gelang es, die Proteine durch ein auf Mikrokontaktdruck basierendes Verfahren selektiv an eine Substratoberfläche anzulagern. Beides wird im folgenden Abschnitt vorgestellt und diskutiert.

Um allgemeine Oberflächeneigenschaften wie Haftung und Höhe der Proteinmonolage zu untersuchen, wurden Proben mit kreisförmigen APTES-Bereichen, umgeben von FDTS-SAMs, hergestellt (Abschnitt 4.2.2). In Abbildung 6.5a ist das AFM-Höhenbild einer solchen Probe zu sehen. Die runden APTES-Bereiche (gelb) sind 1 nm höher als der umgebende FDTS-SAM (braun). Auf die Probenoberfläche wurde eine Hydrophobinlage, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, präpariert. Ein AFM-Höhenbild (b) zeigt die Bildung einer 4 nm (gelb) beziehungsweise 8 nm (weiß) dicken Hydrophobinlage auf dem Substrat. Auf den FDTS-Bereichen entsteht jedoch keine geschlossene Schicht. Beginnend von einer Art dendritischem Wachstum bildet sich eine Hydrophobinlage aus, die jedoch nicht komplett geschlossen ist. Die Dendriten wachsen, ausgehend von Keimzellen, aufeinander zu und verbinden sich schließlich. Dabei entstehen Zwischenräume in der Monolage. Die aminoterminierten Bereiche hingegen sind vollständig von Hydrophobinen bedeckt. Diese Bereiche sind durch blaue Kreise in den AFM-Bildern gekennzeichnet. Bereits hier zeigt sich eine Benetzungspräferenz des Proteins hin zu einer polaren Oberfläche. Um die Stabilität der gebildeten Monolage auf dem Substrat zu prüfen, wurde die Probe mit dem Snowjet-Verfahren behandelt. Dieses stellte bei allen untersuchten Probensystemen ein qualitatives Stabilitätskriterium dar. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.5c gezeigt. Die Proteine, die sich zuvor auf dem FDTS-SAM befanden, wurden vollständig entfernt. Die Affinität der unpolaren Seite des Hydrophobins zur unpolaren FDTS-Fläche ist stark genug, damit sich aus einer wässrigen Lösung Proteine anlagern können.

Die Stärke der Bindung ist jedoch im Vergleich zu einer kovalenten oder quasikovalenten Bindung, wie sie bei Silan- und Thiol-SAMs vorkommt, wesentlich geringer und reicht nicht aus, um einer Reinigung mit dem Snowjet standzuhalten.

Die Bindung der polaren Proteinseite mit dem polaren APTES hingegen ist deutlich stärker, weshalb die Hydrophobine nur noch auf diesen Bereichen zu finden sind. Durch diese polaritätsspezifische Adhäsionsstärke ist es gelungen, Hydrophobinmonolagen selektiv auf vordefinierten Oberflächenbereichen zu erzeugen. Aufgrund der geringen Adhäsion in den umliegenden Bereichen lassen sich die Hydrophobine dort rückstandslos entfernen. Die einzelnen Präparationsschritte dieses Verfahrens, ausgehend von den in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Proben, sind schematisch in Abbildung 6.5d dargestellt. Eine genauere Betrachtung der in Abbildung 6.5c gezeigten APTES-Bereiche macht deutlich, dass zwischen drei Endzuständen unterschieden werden kann:

In seltenen Fällen war die Haftung der Hydrophobine nicht ausreichend, weshalb

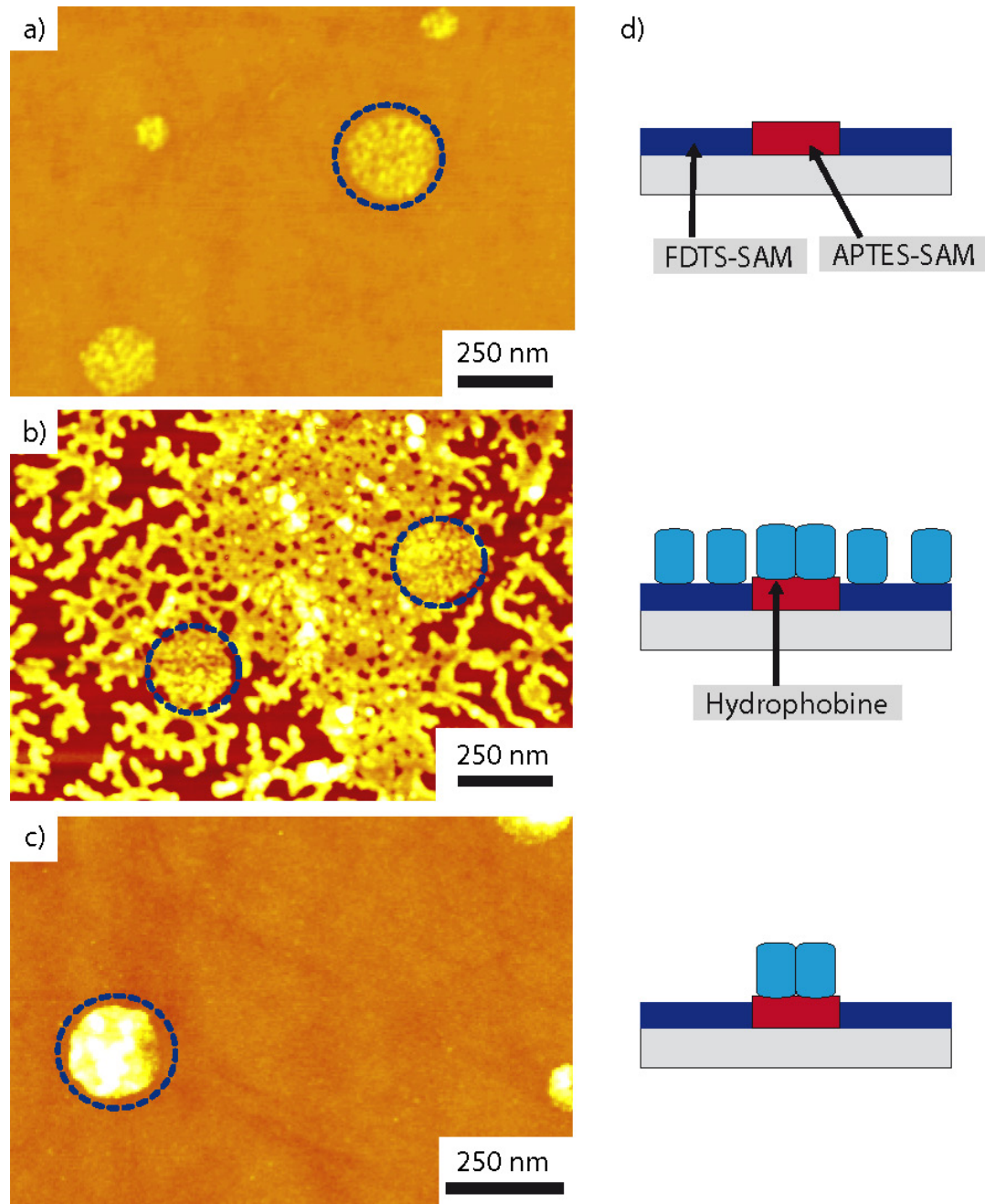


Abbildung 6.5: a) Ausgehend von einer durch Polymer-Blend-Lithographie hergestellten Probe (4.2.2) wird eine APTES/FDTS-Oberfläche erzeugt, um die polaritätsspezifischen Haftungseigenschaften der Hydrophobine zu studieren. b) Die Hydrophobine werden aus einer wässrigen Lösung aufgebracht. Auf den APTES-Bereichen bildet sich eine geschlossene Monolage (blaue Kreise). Der FDTS-SAM ist nur teilweise bedeckt. c) Durch Reinigung der Probenoberfläche mit dem Snowjet lassen sich die Proteine komplett von der FDTS-Fläche entfernen. Die Bedeckung der aminoterminierten Bereiche bleibt intakt. Gezeigt sind drei AFM-Höhenbilder (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm). d) Schematische Darstellung der Präparationsschritte.



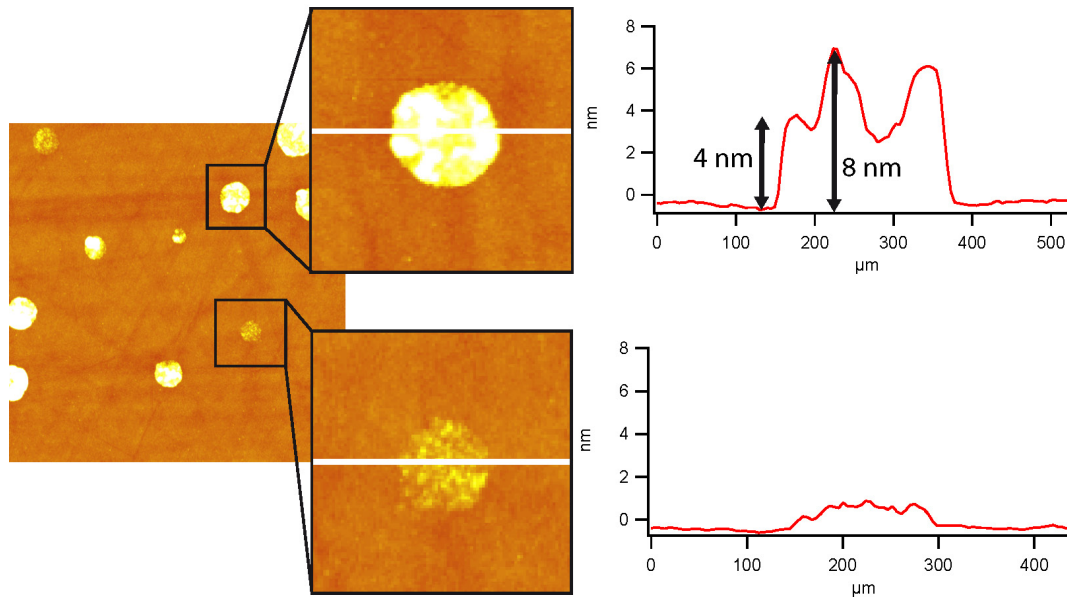


Abbildung 6.6: Höhenprofile unterschiedlicher Endzustände nach der Reinigung mit dem Snowjet. Die Hydrophobine wurden auf dem FDTS, aber auch auf einigen Amino-Bereichen vollständig entfernt (unteres Höhenprofil). Auf den mit Hydrophobinen beschichteten Amino-Bereichen ergeben sich ausschließlich die beiden diskreten Höhenwerte 4 nm und 8 nm. Die Höhe einer Hydrophobinmonolage lässt sich somit auf 4 nm bestimmen.

sie durch den Snowjet vollständig vom aminoterminierten Substrat entfernt wurden (Abbildung 6.6 unten). Auf allen weiteren Amino-Bereichen konnten die beiden diskreten Höhen 4 nm und 8 nm gemessen werden (oben). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Höhe der Monolage 4 nm beträgt und sich in manchen Fällen eine Doppellage bildet. Dreifachschichten wurden nicht beobachtet.

Die selektive Oberflächenbedeckung mit Hydrophobinen über den oben beschriebenen Ansatz bietet den Vorteil, dass die Herstellung beliebig großer Proben möglich ist. Die Größe der prozessierten Fläche hängt lediglich von der mittels Spincoating erzeugten Polymer-Blend-Fläche auf dem Siliziumsubstrat ab. Parameter wie Lochdurchmesser und Lochabstand lassen sich durch eine geeignete Wahl des Polymermischungsverhältnisses in der Lösung und der Luftfeuchte während des Spincoatings über große Bereiche variieren. Allerdings sind die so erzeugten runden Hydrophobinbereiche statistisch über die Probenoberfläche verteilt. Für viele Anwendungen sind jedoch vordefinierte Oberflächenmuster nötig, die mit dieser Methode nicht hergestellt werden können.

Um großflächig lateral definierte Muster zu erzeugen, kam ein auf dem Mikrokontaktdruckverfahren basierendes Verfahren zum Einsatz. Zunächst wurde ein Master zur Abformung des Stempels hergestellt. Durch Elektronenstrahlolithographie wurde eine Radstruktur in einen 1,2 µm dicken Positivlack (PMMA,  $M_n = 950000$  amu) auf Silizium geschrieben und anschließend herausgelöst (Abbildung 6.7). Die Topographie dieses Masters wurde anschließend in einen Silikonstempel übertragen.

In Abbildung 6.8e sind die weiteren Verfahrensschritte schematisch dargestellt. Zunächst wird ein Muster mittels Mikrokontaktdruck in Form von Thiol-Molekülen auf

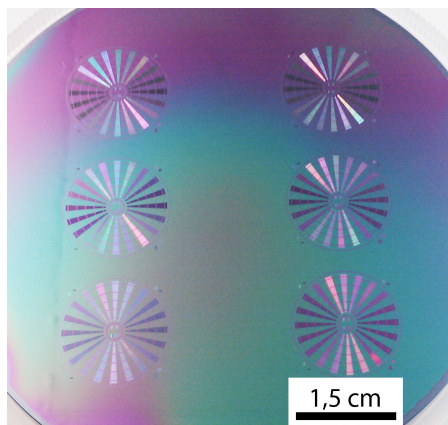


Abbildung 6.7: Foto eines prozessierten PMMA/Silizium-Wafers. Eine vorgegebene Radstruktur wurde mittels Elektronenstrahlolithographie in einen 1,2  $\mu\text{m}$  dicken PMMA-Positivlack geschrieben. Die belichteten Bereiche wurden im Anschluss herausgelöst. Die hier zu sehenden Speichen bestehen aus einzelnen 2,5  $\mu\text{m}$  breiten Linien, die im Abstand von 2,5  $\mu\text{m}$  parallel angeordnet sind. Eine solche Struktur wurde als Master für die Herstellung eines Microcontact Printing-Stempels verwendet.

ein Goldsubstrat gestempelt. Dazu wurde eine 0,1 mMol ODT/Ethanol-Lösung auf die Stempelunterseite aufgetropft. Der Stempel wurde nach 2 min Einwirkzeit mit einem Stickstoffstrahl trocken geblasen und für 10 s auf eine 20 nm dicke Goldschicht aufgelegt. Das Gold war zuvor auf Silizium aufgedampft worden. Zwischen Gold und Silizium diente eine 1 nm dicke Titanschicht als Haftvermittler. Bei dem anschließenden Ätzprozess diente der gestempelte ODT-SAM als Resist, weshalb nur die freien Goldbereiche weggeätzt wurden. Geätzt wurde so lange, bis das Gold in diesen Bereichen vollständig entfernt war. In die freien Silizium/Titan-Bereiche wurde ein FDTS-SAM präpariert und die ursprünglich durch das ODT geschützten Goldbereiche mit einer Brom-Lösung entfernt. Hierbei wurde das unter dem Gold liegende Titan ebenfalls geätzt. Das dadurch freigelegte Siliziumsubstrat wurde nun mit einem APTES-SAM beschichtet. In einem letzten Schritt wurde die Hydrophobinlage aufgebracht und diese im Anschluss durch Snowjet selektiv von den FDTS-Bereichen entfernt. Das in 6.8a zu sehende AFM-Höhenbild zeigt die Oberfläche einer solchen Probe direkt nach dem Herausnehmen aus der Hydrophobinlösung und dem anschließenden Spülen mit bidestilliertem Wasser.

Auf dem  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  großen Bildbereich ist wie bei der bereits in 6.5b gezeigten Substratoberfläche eine unvollständige Bedeckung des FDTS-SAM zu erkennen (blau eingerahmter Bereich). Die 2,5  $\mu\text{m}$  breiten Amino-Silan-Linien sind vollständig mit Hydrophobinen bedeckt (roter Rahmen). Insgesamt bilden sich zwei diskrete Höhenniveaus bei 4 nm und 8 nm aus. Nach der Snowjet-Behandlung sind zum einen die Hydrophobine auf dem FDTS-SAM, zum andern aber auch die in 6.5d vorgestellten Hydrophobin-Doppellagen vollständig entfernt (Abbildung 6.8b,d). Ausgehend von der Annahme einer polaren und einer unpolaren Seite des Hydrophobins lässt sich daraus schließen, dass die Haftung zwischen zwei unpolaren Hydrophobinoberflächen deutlich geringer ist als diejenige zwischen zwei polaren Seiten. Abhängig von der Größe des im Master vorgegebenen Musters lassen sich mit diesem zweiten Verfahren vergleichbar große Bereiche editieren. Abbildung 6.8c zeigt einen  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  großen Oberflächenbereich der gestempelten Probe.

Die Ergebnisse der hier diskutierten Präparationsverfahren liefern einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis des Aufbaus und der Wechselwerkeigenschaften der untersuchten Hydrophobine. Durch die Lagerung eines Substrats in einer wässrigen Hydrophobinlösung ließen sich Hydrophobinbeschichtungen erzielen. Die Qualität dieser

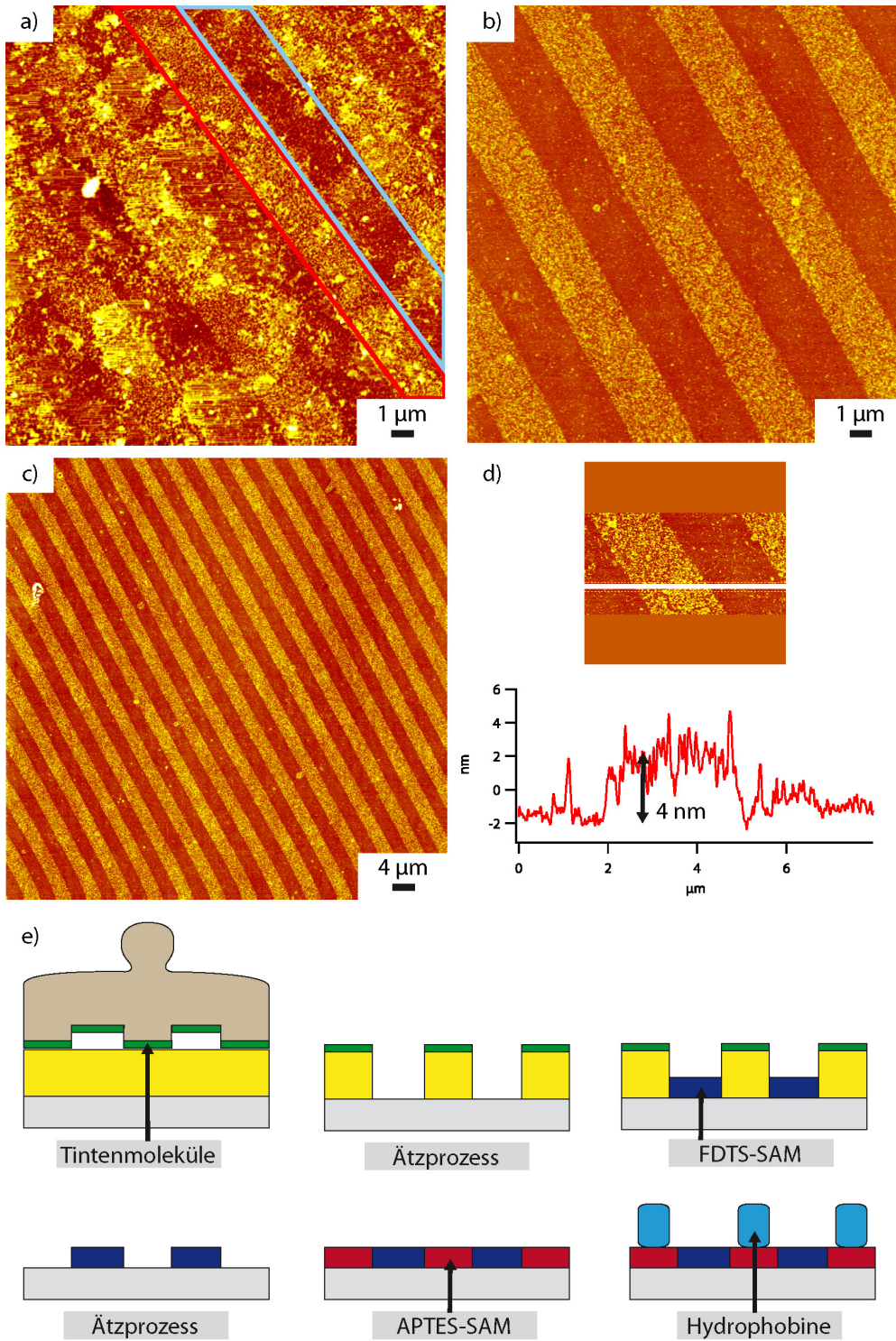


Abbildung 6.8: a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhengkala 60 nm) einer mit Hydrophobinen beschichteten heterogenen Oberfläche. Im Gegensatz zu den Amino-Bereichen (roter Rahmen) sind die FDTS-Bereiche nach der Beschichtung aus einer wässrigen Lösung nicht vollständig bedeckt (blauer Rahmen). b,c) Durch eine Snowjet-Reinigung lassen sich die Hydrophobine auf dem FDTS-SAM entfernen (AFM-Höhenbilder; Höhengkala 40 nm). d) Höhenprofil entlang der weißen Linie. Zurück bleibt eine 4 nm hohe Monolage auf dem Amino-Silan-SAM. e) Schematische Darstellung eines auf Mikrokontaktdruck basierenden Verfahrens zur Herstellung von hydrophobinbeschichteten Oberflächenbereichen.

Beschichtungen hing jedoch von den Polaritätseigenschaften des Substrats ab. Hydrophile Amino-Silan-Bereiche wurden vollständig von Hydrophobinen bedeckt, während sich auf den hydrophoben FDTS-Bereichen keine geschlossene Monolage ausbildete. Einer Behandlung mit dem Snowjet hielten dabei nur die auf den Amino-Silan-Bereichen haftenden Proteine stand. Die Wechselwirkung zwischen polaren Substraten und den polaren Seiten der Hydrophobine ist somit stärker als die von unpolaren Oberflächen mit den unpolaren Seiten. Aufgrund dieser Tatsache ist es möglich, eine Hintergrundpassivierung durch FDTS zu erzielen und die Hydrophobine auf vordefinierten Oberflächenmustern zu assemblieren.

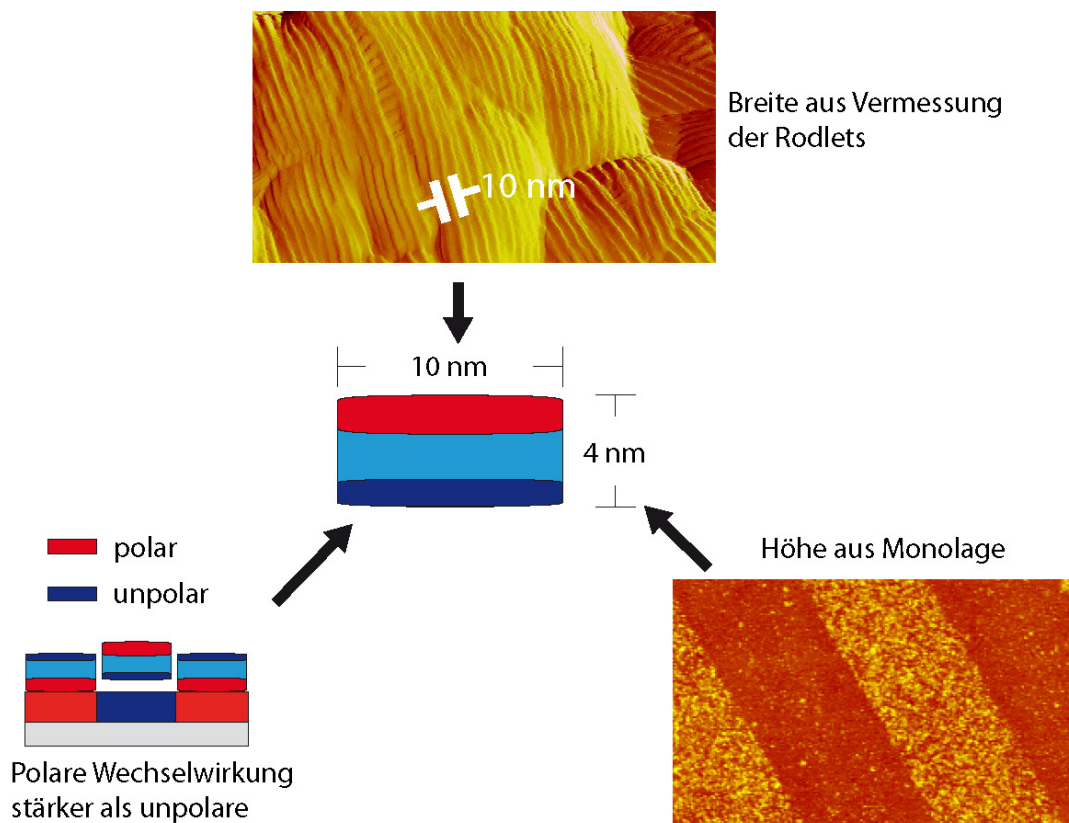


Abbildung 6.9: Möglicher geometrischer und chemischer Aufbau eines Hydrophobins aus den gewonnenen experimentellen Daten.

Neben der Assemblierung von Hydrophobinen auf vorstrukturierten Substraten wurden auch Sporenoberflächen des Pilzes *Aspergillus Nidulans* mit dem AFM untersucht, die aus einem streifenförmigen Hydrophobinmuster (Rodlets) aufgebaut sind (Vergleich Abschnitt 2.2.3). Diese sogenannte Rodlet-Struktur verleiht den Sporenoberflächen ihre Hydrophobie [104]. Die Breite eines solchen Rodlet wurde mittels AFM-Messungen auf 10 nm bestimmt. Die Kombination der gemessenen Monolagenhöhe von 4 nm mit der ermittelten Rodletbreite auf Sporenoberflächen könnte einen ersten experimentellen Einblick in den geometrischen Aufbau eines Hydrophobins geben. Abbildung 6.9 fasst dies noch einmal zusammen.

### 6.3 PS-Brush

Polymer-Brushes (Polymerbürsten) bieten neben den selbstorganisierenden Monolagen eine weitere Möglichkeit, einen ultradünnen organischen Film auf einer Festkörperoberfläche zu präparieren. Ähnlich wie beim SAM werden die Moleküle mit einem Ende am Substrat gebunden. Sie sind allerdings nicht wie beim SAM kristallin dicht gepackt, sondern ineinander verschlungen. Die Oberflächenfunktionalisierung ist im Gegensatz zum SAM durch die gesamte Molekülkette definiert.

Durch das gezielte Entfernen der Brushmoleküle mittels AFM-Lithographie sollte es also möglich sein, Oberflächenbereiche mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften zu erzeugen. In der Vergangenheit wurden ausschließlich Brushes von mehreren zehn Nanometern Dicke strukturiert [143]. Das Nanokontaktdruckverfahren setzt jedoch einen möglichst flachen Master voraus, um das beabsichtigte Oberflächenenergiemuster zu erzeugen, weshalb hier ein verhältnismäßig kurzer, vinylterminierter PS-Brush ( $M_n = 2400$  amu) verwendet wurde. Die AFM-Lithographie eines solchen 2 nm dicken Brush wird hier zum ersten Mal vorgestellt.

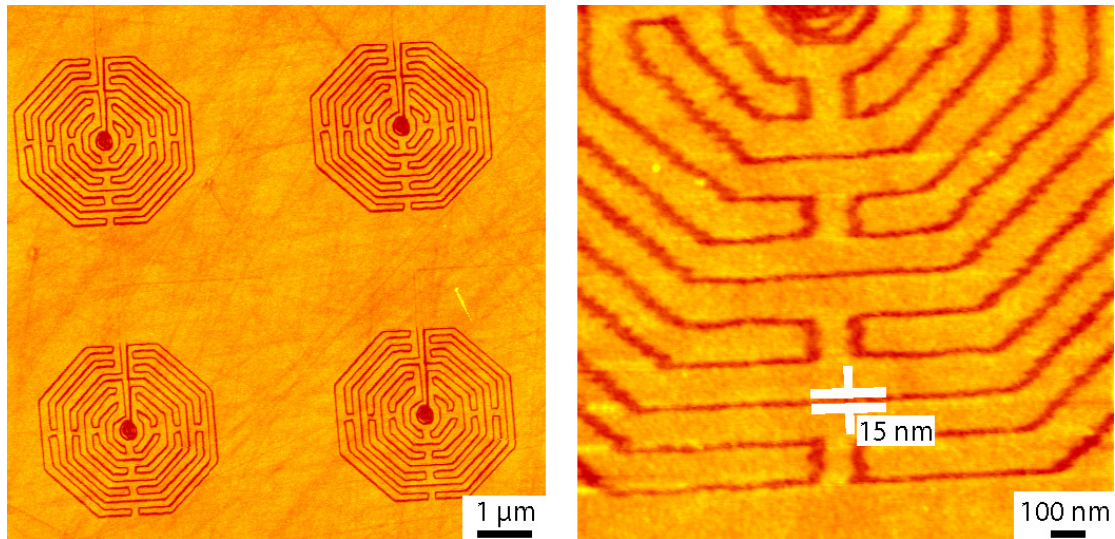


Abbildung 6.10: AFM-Höhenbilder (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm) eines strukturierten 2 nm dicken PS-Brush. Die vier  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  großen Labyrinth wurden mit einer Auflagekraft von  $6 \mu\text{N}$  geschrieben (a). Diese Kraft war ausreichend, um die Moleküle vollständig zu entfernen und dabei nur 15 nm breite Linien zu erzeugen (b).

In Abbildung 6.10a ist das AFM-Höhenbild eines mittels AFM-Lithographie strukturierten PS-Brush gezeigt. Strukturiert wurden vier  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  große Labyrinth mit einer Auflagekraft von  $6 \mu\text{N}$ . Rückstände und Schmutzpartikel wurden danach mit dem Snowjet entfernt. Die Auflagekraft war so gewählt, dass der 2 nm dicke Brush vollständig bis auf das Siliziumsubstrat entfernt wurde, bei gleichzeitig kleinstmöglicher Linienbreite. Diese ist bei konstanter Auflagekraft abhängig von der Geometrie des Cantilevers und entsprechend auch von der Schreibrichtung bezüglich der Cantileverlängsachse. Bei dem hier benutzten Olympus OMCL-AC160 lassen sich die kleinsten Linienbreiten durch Schreiben senkrecht zu dieser Achse erzielen. In Abbildung 6.12 ist eine REM-Aufnahme eines Olympus-Cantilevers gezeigt. Die Spitze ist durch Abnutzung während eines Struk-

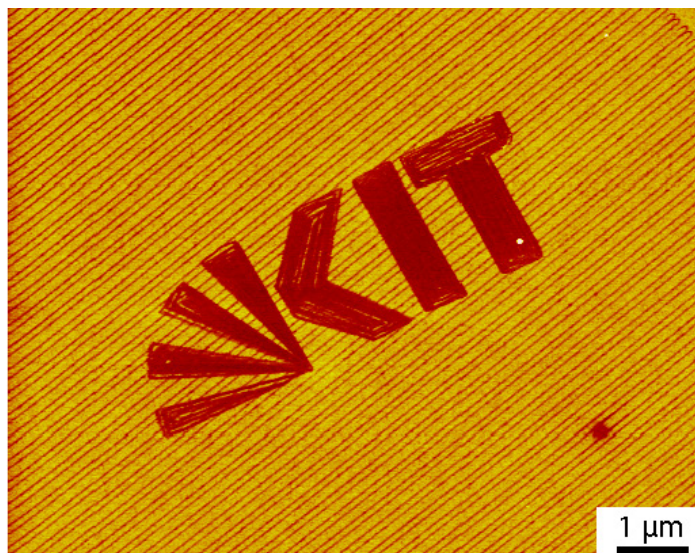


Abbildung 6.11: AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 5 nm) eines strukturierten PS-Brush. Das Muster wurde mit einer Auflagekraft von  $5 \mu\text{N}$  geschrieben, was ausreichte, um den Brush entlang der 30 nm breiten Linien vollständig zu entfernen. Wird der Linienabstand so weit verringert, dass diese sich überlagern, ist es möglich, größere, flächige Siliziumbereiche freizulegen. Insgesamt wurde hier in einem Durchgang bei konstanter Kraft eine Gesamtlinielänge von mehr als 21 mm ohne erkennbare Änderung der Linienbreite oder -tiefe geschrieben.

turierungsvorgangs bereits abgeflacht. Während das Schreiben senkrecht zur Längsachse auch nach einer möglichen Abnutzung immer mit einer Kante der Cantileverspitze (blau) erfolgt, verbreitern sich die erzeugten Linien durch die Dreiecksform (grünes Dreieck) parallel zur Längsachse.

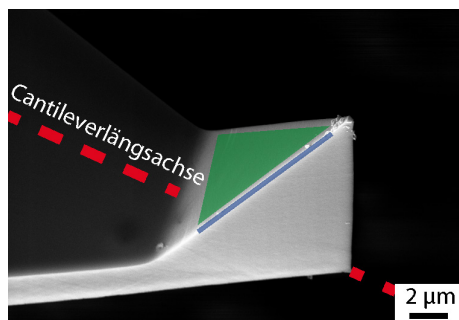


Abbildung 6.12: REM-Aufnahme eines Olympus OMCL-AC160.

Die in 6.10b dargestellte Aufnahme zeigt den  $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt eines der Labyrinth. Die waagerechten Linien sind 15 nm breit, die dazu senkrecht verlaufenden 40 nm.

Trotz der verglichen mit einem SAM geringen Ordnung der Brush-Moleküle sind also Linienbreiten unter 20 nm möglich. Ein Fließen der Moleküle in die freigelegten Bereiche konnte nicht beobachtet werden. Durch die kovalente Bindung der Moleküle an das Siliziumsubstrat und die geringe Länge ist der strukturierte Brush stabil gegenüber mehrmaliger Snowjet-Reinigung.

Werden die Linienabstände so weit verringert, dass sich die editierten Bereiche überlappen, ist es möglich, großflächige, zusammenhängende hydrophile Bereiche zu erzeugen. Abbildung 6.11 zeigt die AFM-Aufnahme eines strukturierten KIT-Logos vor dem Hintergrund paralleler 30 nm breiter Linien. In der Aufnahme ist nur ein kleiner Ausschnitt eines größeren strukturierten Bereichs zu sehen. Insgesamt wurden bei einer Auflagekraft von  $5 \mu\text{N}$  Linien von über 21 mm Länge geschrieben. Dabei konnten keine Veränderungen der Linienbreite und -tiefe beobachtet werden, was auf einen sehr

geringen Verschleiß der Cantileverspitze bei konstanter Auflagekraft hindeutet.

Der Wasserkontaktwinkel des betrachteten PS-Brush wurde auf  $88^\circ$  bestimmt, wodurch sich auch hier ein deutlicher Kontrast zu den durch das geschriebene Muster vorgegebenen polaren Siliziumbereichen ergibt. Dieser reicht aus, um die untersuchten Blockcopolymere auszurichten (Vergleich Abschnitt 7.2). Die geringere Hydrophobie des Brush im Vergleich zu ODT, OTS und FDTS bietet für das Nanokontaktdruckverfahren den Vorteil, dass sich die Polymerfilme einfach durch Spincoating aufbringen lassen. Ist die Substratoberfläche zu hydrophob, wie bei den beschriebenen SAMs der Fall, wird das gelöste Polymer mit dem Lösungsmittel von der sich drehenden Probe geschleudert. Somit kann sich kein Film auf der Probenoberfläche bilden. Um dennoch Blockcopolymerfilme auf hydrophobe SAMs spincoaten zu können, müssen z.B. durch gezieltes Zerstören der Probenoberfläche mit einer Pinzette Defekte oder hydrophile Bereiche geschaffen werden, an denen sich der Lösungsmitteltropfen so lange halten kann, bis das Lösungsmittel auf den strukturierten Bereichen verdunstet ist und das Polymer zurückbleibt. Für das Nanokontaktdruckverfahren wurden deshalb aufgrund der hier beschriebenen Eigenschaften und Vorteile überwiegend PS-Brushes als Master eingesetzt.

## 6.4 Vergleich der Strukturierungseigenschaften von PS-Brush und FDTS

Aufgrund der im letzten Abschnitt beschriebenen ausgezeichneten Strukturierungseigenschaften erweist sich PS-Brush auf Silizium vor allem neben SAMs auf Siliziumsubstraten als geeigneter Master für das Nanokontaktdruckverfahren. Um diese beiden Probensysteme direkt miteinander vergleichen zu können, wurden mithilfe der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Polymer-Blend-Lithographie quasi topographiefreie Proben hergestellt, die sowohl SAM- als auch Polymer-Brush-Bereiche aufweisen. Die Strukturen bestanden aus runden PS-Brush-Bereichen mit einem mittleren Durchmesser von  $500\text{ nm}$  in einer FDTS-Matrix. In diese Oberflächen wurden  $16 \times 4\ \mu\text{m}^2$  große Felder mit jeweils 16 parallelen Linien geschrieben. Durch das Schreiben ausreichend großer Linienmuster wurde in jedem Feld bei mindestens einer Linie sowohl FDTS-SAM als auch PS-Brush editiert. Die Auflagekraft wurde, ausgehend von  $3\ \mu\text{N}$  im ersten Feld, nach jedem Feld schrittweise bis auf  $16,7\ \mu\text{N}$  gesteigert. Für dieses Experiment wurde ein Cantilever des Typs NSC15 der Firma Mikromasch verwendet. Die Federkonstante betrug laut Herstellerangaben  $40\text{ N/m}$ .

In dem in Abbildung 6.13a gezeigten AFM-Höhenbild sind alle 16 Felder zu sehen. Die Auflagekraft nimmt von links oben nach rechts unten zu, was durch den Pfeil gekennzeichnet ist. In jedem Linienfeld finden sich Linien, die FDTS-SAM und PS-Brush direkt hintereinander überstreichen. Schematisch ist dies in 6.13b verdeutlicht. Diese Art des Vergleichs von Strukturierungseigenschaften unterschiedlicher Materialsysteme bietet gegenüber indirekten Vergleichen die folgenden Vorteile:

Aufgrund des direkten Übergangs von FDTS in PS-Brush und umgekehrt ist die Auflagekraft für beide Materialien exakt gleich, was bei einem indirekten Vergleich zweier jeweils mit FDTS und PS-Brush präparierter Proben nicht gewährleistet werden könnte.

Selbst bei einem Editieren der Proben direkt nacheinander mit derselben Cantileverspitze kann es während des Strukturierens der ersten Probe zu Abnutzungen an der Spitze kommen. Die Spitze muss dann von der ersten Probe entfernt und in Kontakt mit der zweiten Probe gebracht werden, was ebenfalls zu einer Beschädigung führen kann. Durch die mögliche Abnutzung würde sich der Spitzenradius ändern, was einen Vergleich der beiden Proben trotz gleicher Versuchseinstellungen deutlich erschwert.

Für die Auswertung wurden von allen 16 Linienfeldern  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  große Aufnahmen im Contact Mode gemacht. Die geschriebenen Linien wurden bei diesen Messungen senkrecht überfahren, um etwaige Scanartefakte auszuschließen. In jedem Feld wurde ein Höhenprofil erstellt und daraus Linientiefe und Linienbreite des PS-Brush und des FDTS-SAM ermittelt. In Abbildung 6.14a und 6.14b sind das erste ( $3 \mu\text{N}$ ) und achte ( $9,5 \mu\text{N}$ ) AFM-Höhenbild mit dem dazugehörigen Höhenprofil gezeigt. Bei einer Auflagekraft von  $3 \mu\text{N}$  wurde der PS-Brush teilweise entfernt, während die FDTS-Oberfläche intakt blieb. Selbst eine Kraft von  $9,5 \mu\text{N}$  reichte nicht aus, um den FDTS-SAM vollständig zu entfernen. Die Brush-Moleküle waren bei dieser Kraft bereits vollständig entfernt. Die Auswertung der 16 Felder ist in Grafik 6.14 als Diagramm aufgezeichnet. Die aus den Höhenprofilen gewonnenen Linientiefen sind jeweils für FDTS-SAM (blau) und PS-Brush (rot) über der Auflagekraft aufgetragen. Der jeweils erste Punkt ist kein Messwert, sondern gibt die ursprüngliche Dicke an. Für den Brush wurde diese aus dem Mittelwert der Linientiefen der Felder 5 bis 16 ermittelt, was einen Wert von  $1,8 \text{ nm}$  ergab. Die Dicke des FDTS-SAM wurde im Rahmen der Probenpräparation mit dem AFM bestimmt und ergab  $1 \text{ nm}$ . In der Grafik ist zu erkennen, dass sich der PS-Brush bei einer Auflagekraft von etwa  $4 \mu\text{N}$  vollständig entfernen ließ. Die gemessene Linientiefe des editierten FDTS-SAM hingegen betrug selbst bei einer Kraft von  $16,7 \mu\text{N}$  weniger als  $0,4 \text{ nm}$ , was eher auf ein Komprimieren der Schicht als auf ein Heraustrennen von Molekülen hindeutet.

Die Cantileverspitze nutzte sich während des Strukturierens abhängig von der Auflagekraft ab. Am unteren Ende der Spitze bildeten sich dadurch Plateaus, die durch Steigerung der Kraft immer breitere Linien erzeugten. Im Diagramm 6.15 sind die gemessenen Linienbreiten der PS-Brush-Bereiche in Abhängigkeit von der Auflagekraft aufgetragen. Innerhalb des untersuchten Kräftebereichs ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen, der mithilfe des Programms Igor Pro 6.01 gefittet wurde. Die Ausgleichsgerade lautet:

$$f(x) = (6,04 \pm 0,3) \cdot x - (2,44 \pm 2,8) . \quad (6.1)$$

Sie ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Diese Abhängigkeit konnte durch weitere, mit PS-Brush durchgeführte Experimente bestätigt werden.

Während sich die Linienbreiten bei konstanter Auflagekraft über Strecken von mehreren Millimetern (siehe vorheriger Abschnitt) nicht messbar änderten, konnte somit über die gewählte Auflagekraft eine gewünschte Linienbreite eingestellt werden. Zur Verdeutlichung sind am linken Rand der Abbildung 6.15 AFM-Höhenbilder (Tapping Mode; Höhengskala  $10 \text{ nm}$ ) von  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitten einer strukturierten PS-Brush-Probe gezeigt. In den PS-Brush wurden vier gleich große Linienmuster mit einem Linienabstand von jeweils  $180 \text{ nm}$  geschrieben und die Kraft nach jedem Muster erhöht. Die Linienbreiten betragen von oben nach unten:  $20 \text{ nm}$ ,  $30 \text{ nm}$ ,  $49 \text{ nm}$  und  $73 \text{ nm}$ . Über die Zunahme der Linienbreiten war es möglich, regelmäßig angeordnete quadratische



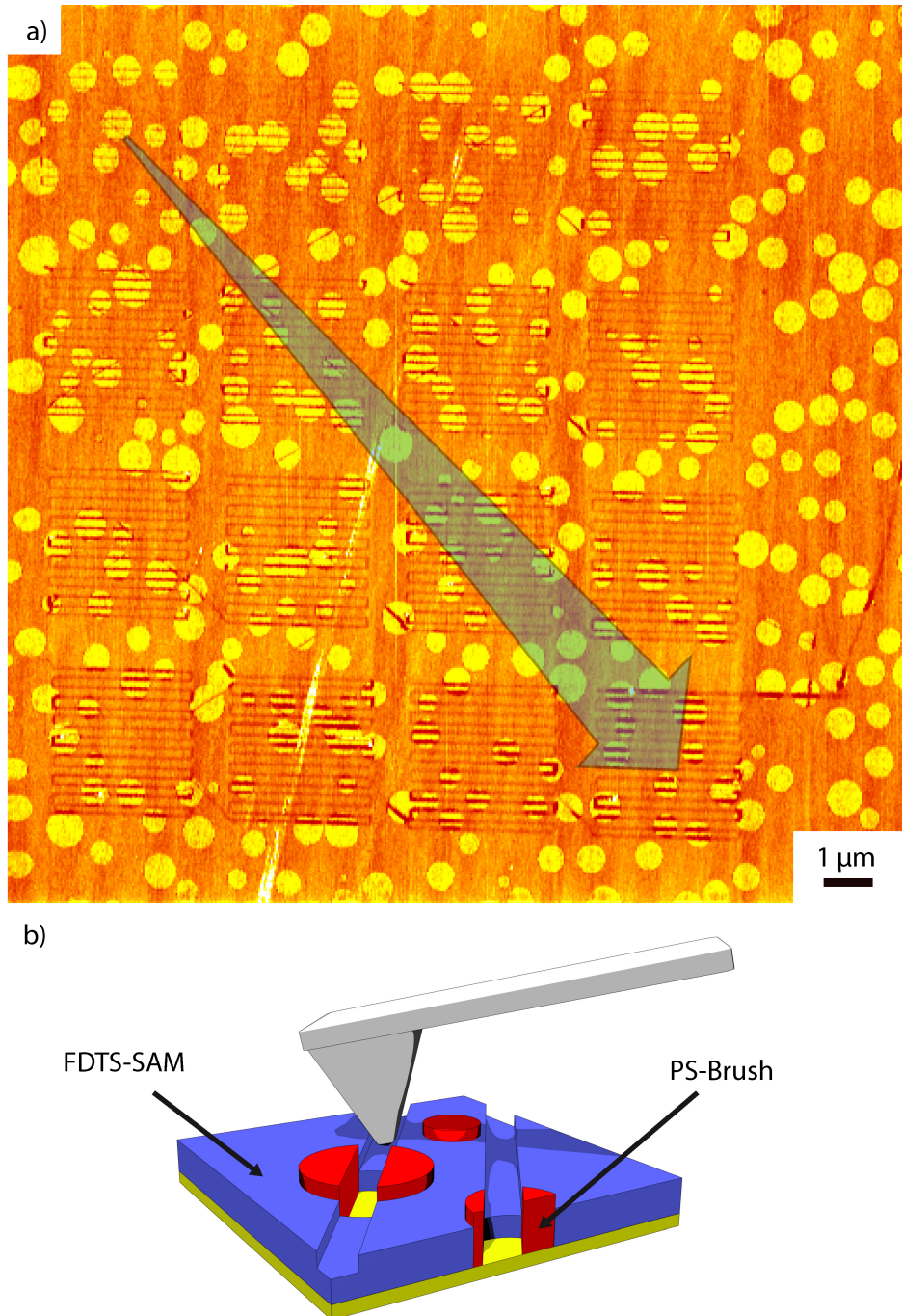


Abbildung 6.13: a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 5 nm) einer strukturierten FDTS-SAM/PS-Brush-Oberfläche. Es wurden 16  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  große Linienfelder geschrieben. Die Auflagekraft wurde dabei, ausgehend von  $3 \mu\text{N}$  (links oben), nach jedem Feld schrittweise auf  $16,7 \mu\text{N}$  (rechts unten) erhöht. In jedem Linienfeld wurden direkt hintereinanderliegende FDTS- und PS-Brush-Bereiche überschritten, was den direkten Vergleich des Strukturierens von FDTS-SAM mit Polymer-Brush erlaubt. b) Schemazeichnung des Experiments.

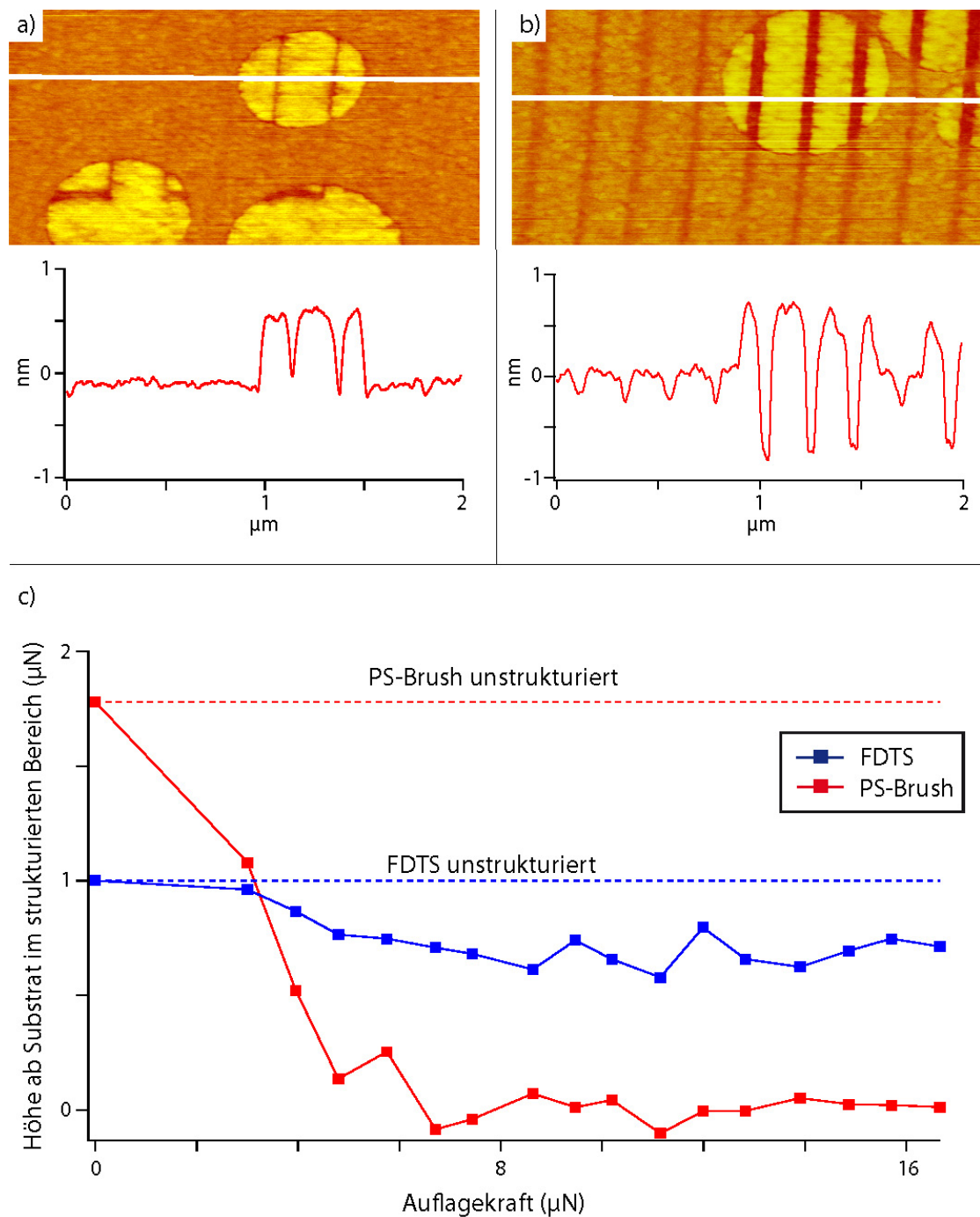


Abbildung 6.14: Von jedem der 16 Linienfelder wurde ein Höhenprofil erstellt und jeweils die Linientiefen für FDTS-SAM und PS-Brush ermittelt. Eine Auflagekraft von 3  $\mu\text{N}$  reicht nicht aus, um den Brush vollständig zu entfernen. In den SAM-Bereichen sind hier noch keine Linien zu erkennen (Höhenprofil a). Bei einer Kraft von 9,5  $\mu\text{N}$  hingegen werden die Brush-Moleküle entlang der editierten Linien vollständig entfernt, die Linientiefe im FDTS beträgt jedoch nur 0,3 nm (Höhenprofil b). c) Die gesamten ermittelten Linientiefen sind jeweils für FDTS-SAM (blau) und PS-Brush (rot) in Abhängigkeit von der Auflagekraft aufgetragen.

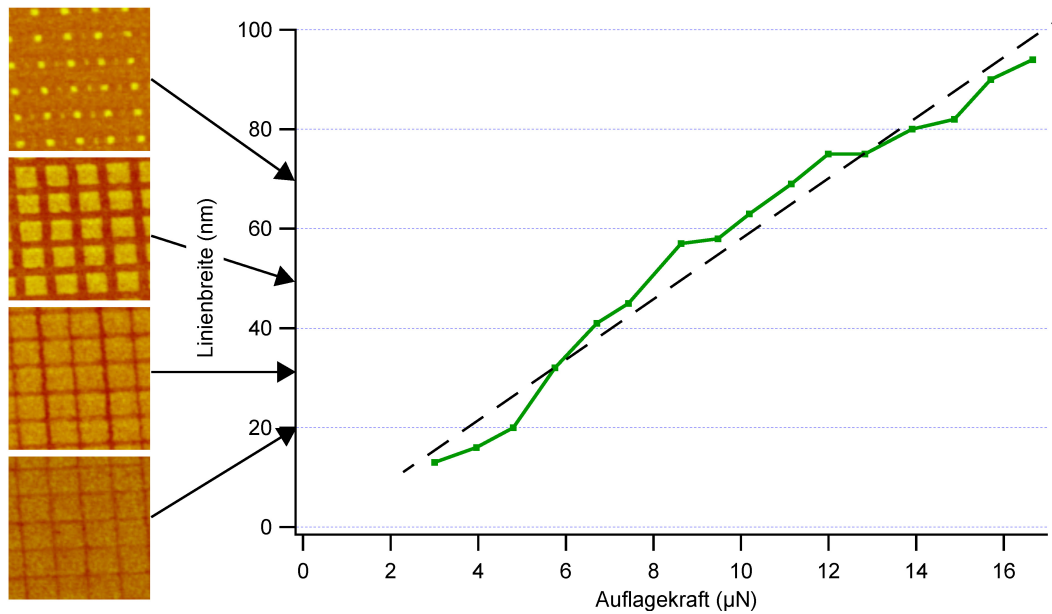


Abbildung 6.15: Abhängigkeit der Linienbreite von der Auflagekraft. Im untersuchten Kräftebereich ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

$20 \times 20 \text{ nm}^2$  große PS-Bereiche mit einem Gitterabstand von etwa  $180 \text{ nm}$  zu erzeugen (oberste AFM-Aufnahme).

Weitere Untersuchungen strukturierter Brush-Proben ergaben eine mittlere Dicke von  $1,9 \text{ nm}$ . Zusammen mit der molekularen Masse des PS-Brush-Moleküls lässt sich die Oberflächenbelegungsichte auf dem Siliziumsubstrat berechnen [144]. Der ermittelte Wert ( $0,47 \text{ nm}^{-2}$ ) bedeutet, dass sich auf einer Oberfläche von  $2 \text{ nm}^2$  ein Brush-Molekül befindet. Die berechnete Gesamtlänge eines gestreckten Moleküls beträgt  $5,4 \text{ nm}$  und ist somit größer als die Dicke der Monolage. Die verglichen mit früheren Analysen [93] geringe Belegungsichte und der große Unterschied zwischen Kettenlänge und tatsächlicher Schichtdicke deuten darauf hin, dass sich die Brush-Moleküle nach der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Präparation im „cross over“-Stadium und nicht in einer „dichten“ Konfiguration befinden [145].

Diese ungeordnete Molekülkonformation könnte ein wichtiger Grund für die im Vergleich zu FDTS guten Strukturierungseigenschaften sein. Die gemessene quadratische Rauheit des untersuchten PS-Brush war mit  $0,217$  deutlich höher als die von FDTS, die  $0,113$  betrug. Die Cantileverspitze kann somit in lateraler Richtung eine größere Kraft auf die Moleküle übertragen und leichter in den PS-Brush eindringen. Aufgrund der geringen Belegungsichte gelangt die Spitze leichter in Kontakt mit der Substratoberfläche und kann die ungeordneten Moleküle bei der lateralen Bewegung direkt an der Bindestelle zum Silizium abtrennen. Der FDTS-SAM bietet eine geringere Angriffsfläche in lateraler Richtung, wodurch das Eindringen der Spitze in den SAM erschwert wird. Eine mögliche Interpretation ist, dass die Cantileverspitze, bedingt durch die geringe Reibung, über die SAM-Oberfläche gleitet, ohne dass sie vollständig in diese eintauchen kann. Dabei werden die unter der Spitze befindlichen Moleküle in Bewegungsrichtung der Spitze verbogen, was die Dichte des SAM weiter erhöht und ein Eindringen zusätzlich erschwert (Abbildung 6.16).

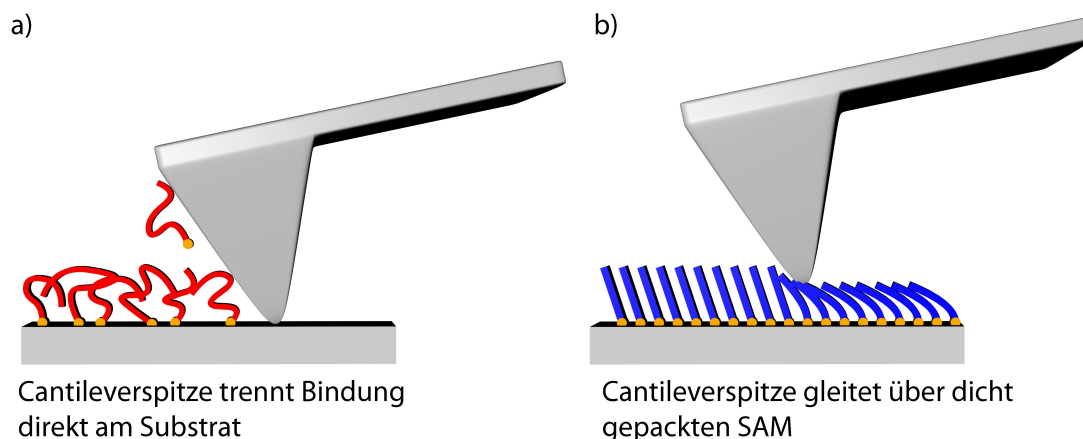


Abbildung 6.16: Schematische Darstellung des Strukturierungsvorgangs für PS-Brush (a) und FDTS-SAM (b). Aufgrund der geringeren Dichte und Ordnung dringt die Spitze des Cantilevers leichter in den Brush ein und trennt die Molekülbindung direkt am Substrat. Die geringe Reibung auf der FDTS-Oberfläche verhindert das Eindringen der Spitze in den SAM. Sie gleitet darauf und verdichtet die Monolage unabhängig von der Auflagekraft, was sich durch eine Höhenreduktion von ca. 0,4 nm bemerkbar macht.

Um die Reibungseigenschaften von PS-Brush und FDTS-SAM genauer zu untersuchen, wurde in einem weiteren Experiment mit dem AFM eine etwa 3  $\mu\text{m}$  lange Strecke auf der PS-Brush/FDTS-Probe im Lateral Force Mode (Vergleich Abschnitt 3.1.4) wiederholt abgefahren und dabei das Detektorsignal  $U_{lat}$  in Abhängigkeit der Auflagekraft  $F_{ver}$  gemessen. Die Strecke wurde so gewählt, dass sowohl PS-Brush als auch FDTS überstrichen wurden, wodurch der Vergleich zwischen  $U_{lat,Brush}$  und  $U_{lat,FDTS}$  entlang einer Linie bei einer bestimmten Auflagekraft möglich war. Um topographische Einflüsse aus dem gemessenen  $U_{lat}$ -Signal zu eliminieren, wurde jeweils der Mittelwert der Spannungswerte aus Vor- und Rücklauf des Cantilevers auf der Linie gebildet. Der Cantilever bewegt sich außer an den Umkehrpunkten mit einer konstanten Geschwindigkeit über die Probenoberfläche. Aufgrund der Gleitreibung  $F_k$  zwischen Spitze und Probe wird der Cantilever tordiert, bis die am unteren Ende der Spitze entgegengesetzt wirkende Lateralkraft  $F_{lat}$  betragsmäßig gleich  $F_k$  ist und ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Im Folgenden wird daher der Ausdruck  $F_{lat}$  auch für die Beschreibung der Gleitreibung verwendet.

Die Formel für die Umrechnung des Detektorsignals  $U_{lat}$  in die lateral wirkende Kraft  $F_{lat}$  lässt sich nach Schwarz et al. mit folgenden Überlegungen herleiten [146]:

Die gemessene Detektorspannung  $U_{ver}$  ist proportional zum Winkel  $\alpha$ , um den sich der Cantilever in vertikaler Richtung verbiegt (Vergleich Gleichung 3.4):

$$U_{ver} = c_{ver} \cdot \alpha . \quad (6.2)$$

In lateraler Richtung gilt eine analoge Beziehung:

$$U_{lat} = c_{lat} \cdot \beta . \quad (6.3)$$

Die Lateralkraft lässt sich über die folgende Formel berechnen, wobei  $L$  der Länge des Cantilevers und  $l$  der Höhe der Cantileverspitze entspricht [109]:

$$F_{lat} = \frac{k_{tor}}{Ll} \beta . \quad (6.4)$$

$k_{tor}$  ist die Torsionsfederkonstante, die für einen rechteckigen Balken unter der Annahme, dass die Dicke  $t$  des Balkens sehr viel kleiner ist als die Breite  $w$ ,  $t \ll w$ , durch

$$k_{tor} = \frac{Gwt^3}{3} \quad (6.5)$$

ausgedrückt werden kann.  $G$  ist hierbei der Torsionsmodul, der über

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (6.6)$$

mit dem E-Modul  $E$  und der Poissonzahl  $\nu$  zusammenhängt. Für die Lateralkraft ergibt sich nach Einsetzen von Gleichung 6.5 in 6.4 und unter Berücksichtigung von Gleichung 6.6 folgender Zusammenhang:

$$F_{lat} = \frac{Ewt^3}{6Ll(1 + \nu)} \cdot \beta . \quad (6.7)$$

Wird nun Gleichung 6.3 nach  $\beta$  aufgelöst und in Gleichung 6.7 eingesetzt, erhält man:

$$F_{lat} = \frac{Ewt^3}{6Ll(1 + \nu)} \cdot \frac{U_{lat}}{c_{lat}} . \quad (6.8)$$

In einer ersten Näherung wird angenommen, dass die Apparatekonstanten für Lateral- und Vertikalkraftsignal gleich sind, d.h.  $c_{ver} = c_{lat}$ . Für einen rechteckigen Balken mit langem Krümmungsradius gilt außerdem:

$$c_{ver} = \frac{2L}{3} \cdot S_{ver} . \quad (6.9)$$

$S_{ver}$  ist die Detektionsempfindlichkeit der Photodiode und kann experimentell bestimmt werden. Werden nun diese Größen in Gleichung 6.8 eingesetzt, ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen  $F_{lat}$  und  $U_{lat}$ :

$$F_{lat} = \frac{Ewt^3}{4L^2} \cdot \frac{1}{l(1 + \nu)} \cdot \frac{1}{S_{ver}} \cdot U_{lat} . \quad (6.10)$$

Bei diesem Experiment wurde ein Cantilever desselben Typs (NSC15, Firma Mikromash) wie bei der in Abbildung 6.13 gezeigten Strukturierung verwendet. Die geometrischen Maße des Cantilevers wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop bestimmt und ergaben für  $L = 115,5 \mu\text{m}$ ,  $w = 40,02 \mu\text{m}$ ,  $t = 3,8 \mu\text{m}$ ,  $l = 16 \mu\text{m}$ . Die Werte des Elastizitätsmoduls und der Poissonzahl für kristallines Silizium betragen  $E = 160 \text{ GPa}$  und  $\nu = 0,27$  [147]. Im Diagramm 6.17 sind die über Gleichung 6.10 berechneten Lateralkräfte für den PS-Brush-Bereich (rote Linie) und den FDTS-Bereich (blaue Linie) über der Auflagekraft aufgetragen.

Auffällig ist, dass die PS-Brush-Kurve innerhalb der beiden Auflagekraft-Bereiche von

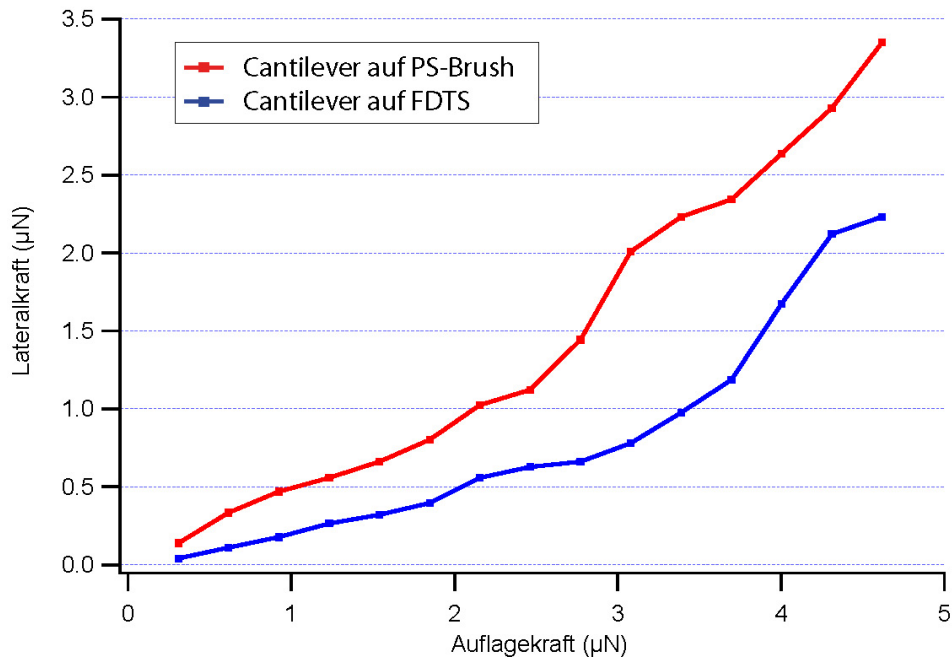


Abbildung 6.17: Aufgetragen sind die über Gleichung 6.10 berechneten Lateralkräfte für den PS-Brush-Bereich (rote Linie) und den FDTS-Bereich (blaue Linie) in Abhängigkeit von der Auflagekraft.

0,3–2,5 µN (Bereich 1) und 3,6–4,6 µN (Bereich 2) linear ansteigt, wobei sich die Steigungen unterscheiden. Dies deutet darauf hin, dass die Auflagekraft innerhalb des ersten Bereichs noch nicht ausreichend war, um den PS-Brush vollständig zu entfernen, weshalb hier die Reibung zwischen Spitze und PS-Brush-Molekülen gemessen wurde. Durch weiteres Erhöhen der Kraft auf 3,6 µN wurde der PS-Brush vollständig bis auf das Siliziumoxid-Substrat entfernt. Diese Kraft ist hier kleiner als in dem vorherigen Strukturierungsexperiment (etwa 4 µN), was sich dadurch erklären lässt, dass sich die Cantileverspitze nun auf derselben Linie hin- und herbewegt. Der PS-Brush wird daher bei einer Erhöhung der Auflagekraft immer weiter abgetragen. Bei einer Kraft von 3,6 µN muss somit nur noch ein Bruchteil der ursprünglichen Brush-Dicke entfernt werden und nicht die ursprüngliche Dicke wie bei dem vorher beschriebenen Experiment. Bereich 2 beschreibt somit vermutlich die Reibung zwischen der Cantileverspitze und Siliziumoxid.

Ein oft zur Reibungsbestimmung zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche verwendetes Modell wurde von Browden und Tabor aufgestellt [148]. Es basiert auf dem Hertzschen Kontaktmodell, das die Berührung zweier fester, elastischer Körper beschreibt [119] und geht davon aus, dass die Reibungskraft proportional zur Kontaktfläche ist. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Normalkraft und Lateralkraft:

$$F_{lat} \approx F_N^{\frac{2}{3}}. \quad (6.11)$$

Bestimmte Probensysteme lassen sich jedoch besser über einen linearen Zusammenhang beschreiben [146, 149, 150]. Tsukruk et al. fanden zum Beispiel bei der Reibungsuntersu-

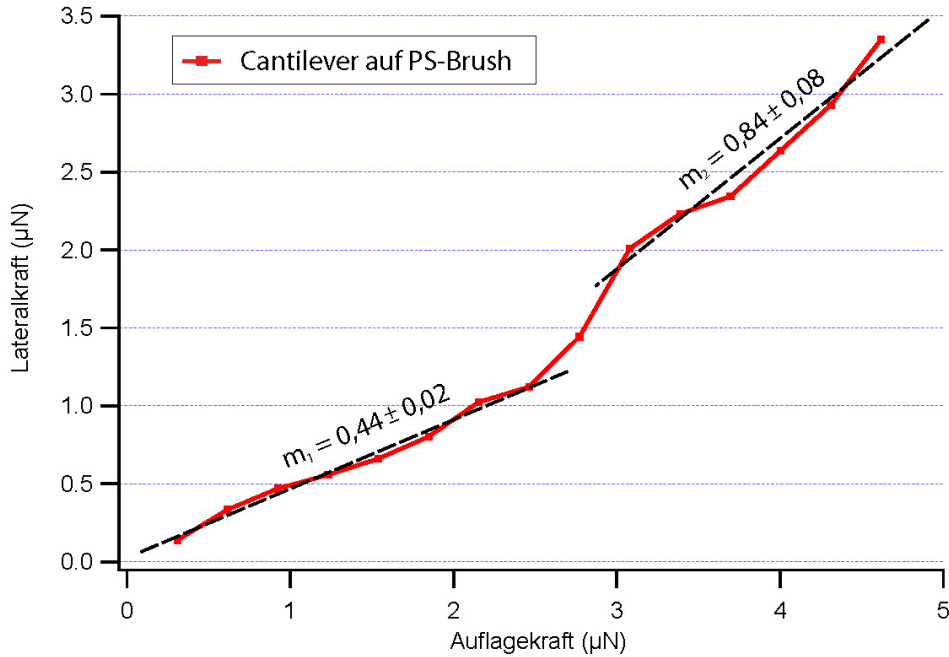


Abbildung 6.18: Am unteren Ende der Cantileverspitze wirkende Lateralkraft auf dem PS-Brush-Bereich, aufgetragen über der Auflagekraft. Innerhalb des untersuchten Auflagekraftbereichs sind zwei lineare Kurvenbereiche zu erkennen, für die Ausgleichsgeraden (gestrichelte Linien) mit den Steigungen  $m_1$  und  $m_2$  berechnet wurden. Die unterschiedlichen Steigungen lassen darauf schließen, dass bis zu Auflagekräften von  $2,5 \mu\text{N}$  die Wechselwirkung zwischen Cantileverspitze und PS-Brush gemessen wurde. Bei einer Auflagekraft von  $3,6 \mu\text{N}$  waren die Brush-Moleküle bereits entfernt, und es wurde die Wechselwirkung zwischen Spitze und Siliziumsubstrat gemessen.

chung zwischen chemisch modifizierten Silizium-Oberflächen und chemisch modifizierten Siliziumnitrid-Cantilevern eine lineare Abhängigkeit.

Aufgrund des in dieser Arbeit beobachteten linearen Zusammenhangs zwischen  $F_{ver}$  und  $F_{lat}$  wird von einem klassischen Reibungsverhalten der Form

$$F_{lat} = \mu_k \cdot F_N + F_0 \quad (6.12)$$

ausgegangen (Amontons Gesetz). Der Gleitreibungskoeffizient  $\mu_k$  ist somit ein Maß für die Höhe der Reibung. Der Term  $F_0$  berücksichtigt Adhäsionskräfte zwischen den Kontaktflächen, die jedoch nicht mit den über Kraft-Abstands-Kurven ermittelten Werten übereinstimmen [150]. Unter der Voraussetzung, dass die Auflagekraft  $F_{ver}$  gleich der Normalkraft  $F_N$  ist, entspricht  $\mu_k$  der jeweiligen Steigung  $m$  der  $F_{lat}$ - $F_{ver}$ -Kurven. Die Steigungen  $m_1$  und  $m_2$  wurden jeweils über Ausgleichsgeraden der Bereiche 1 (Gl. 6.13) und 2 (Gl. 6.14) ermittelt (Diagramm 6.18):

$$F_1(x) = (0,44 \pm 0,02) \cdot x + (0,03 \pm 0,03) , \quad (6.13)$$

$$F_2(x) = (0,84 \pm 0,08) \cdot x - (0,66 \pm 0,30) . \quad (6.14)$$

Die FDTS-Kurve steigt zunächst über einen Auflagekraft-Bereich von  $0,3$ – $3,7 \mu\text{N}$  linear

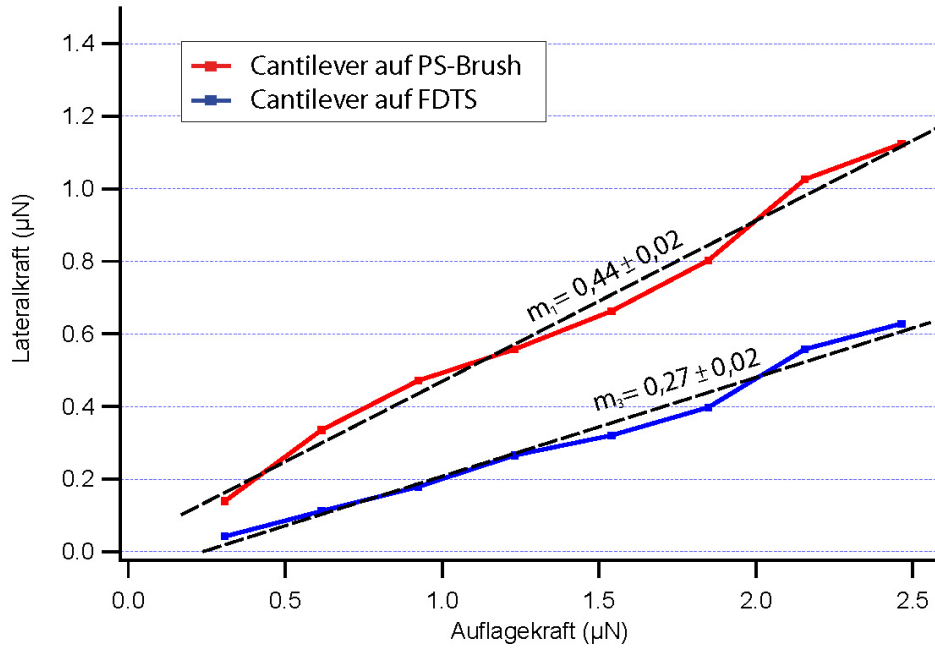


Abbildung 6.19: Lateralkräfte für PS-Brush und FDTS-SAM, aufgetragen über einen Auflagekraftbereich von 0,3–2,5  $\mu\text{N}$ . Für beide Kurven wurden Ausgleichsgeraden berechnet (gestrichelte Linien). Die eingezeichnete Steigung  $m_1$  der Ausgleichsgeraden für PS-Brush ist etwa doppelt so groß wie die der Funktion für FDTS ( $m_3$ ).

an. Die Kurve wird dann steiler und flacht bei 4,3  $\mu\text{N}$  wieder ab. Der Sprung innerhalb der Kurve lässt sich dadurch erklären, dass der Film bei einer Kraft von etwa 4  $\mu\text{N}$  komprimiert wurde. Während dieses Prozesses nahm die Reibung kurzzeitig durch Energiedissipation zu. Da ein vollständiges Entfernen bei den verwendeten Auflagekräften nicht möglich ist, entspricht die Reibung nach diesem Prozess wieder der ursprünglichen Reibung. Für den Kräftebereich 1 wurde über eine lineare Fitfunktion die Steigung  $m_3$  bestimmt (Diagramm 6.19). Die Funktion lautet:

$$F_3(x) = (0,27 \pm 0,02) \cdot x - (0,06 \pm 0,02) . \quad (6.15)$$

Die Steigungen und die daraus resultierenden Gleitreibungskoeffizienten für die jeweiligen Grenzflächen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die verwendete Cantileverspitze bestand an deren Oberfläche aus  $\text{SiO}_x$ .

Reibung zwischen Cantileverspitze ( $\text{SiO}_x$ ) und	Gleitreibungskoeffizient $\mu_k$
Siliziumoxid	0,84
PS-Brush	0,44
FDTS-SAM	0,27

Tabelle 6.1: In der Tabelle sind die berechneten Gleitreibungskoeffizienten der Materialsysteme  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x$ , PS-Brush/ $\text{SiO}_x$  und FDTS-SAM/ $\text{SiO}_x$  aufgelistet.

Im Rahmen der Berechnung der Lateralkräfte  $F_{lat}$  über Gleichung 6.10 wurden systematische Fehlerrechnungen für  $F_{ver}$  und  $F_{lat}$  durchgeführt. Die Größtfehlerabschätzung



gen ergaben für beide Größen einen Fehler in der Größenordnung der Kräfte selbst. In der Herleitung der Formel 6.10 wird außerdem angenommen, dass  $c_{ver} = c_{lat}$  entspricht. Eine experimentelle Bestimmung der Beziehung zwischen  $c_{ver}$  und  $c_{lat}$  war mit dem verwendeten AFM nicht möglich, wodurch sich eine weitere große Fehlerquelle ergibt, da  $c_{lat}$  umgekehrt proportional in die Formel eingeht. Die berechneten Gleitreibungskoeffizienten sind somit auch mit einem relativ großen systematischen Fehler behaftet, was einen Vergleich der ermittelten Werte mit bereits vorhandenen Literaturangaben erschwert.

Limpoco et al. haben die Reibung zwischen einer 5  $\mu\text{m}$  großen  $\text{SiO}_x$ -Kugel und einem etwa 100 nm dicken PS-Brush auf  $\text{SiO}_x$  unter verschiedenen Lösungsmittel-Atmosphären untersucht [151]. Während sie unter Verwendung von Toluol, einem guten Lösungsmittel für PS, einen kaum messbaren Reibungswert erhielten, wurde unter Verwendung von 2-Propanol und n-Butanol ein Wert von etwa 0,16 ermittelt. Dieser Reibungskoeffizient ist um etwa einen Faktor 3 kleiner als der in dieser Arbeit ermittelte Wert. Die beiden Probensysteme sind allerdings aufgrund des Filmdickenunterschieds und der Umgebungsbedingungen nicht direkt vergleichbar, da vermutlich im Gegensatz zu einem 100 nm dicken Brush das Siliziumsubstrat eines 2 nm dicken Brush die Reibungsmessung mit einer Cantileverspitze beeinflusst. Dies könnte eine Erklärung für den höheren ermittelten Wert von 0,44 sein. Für den in dieser Arbeit untersuchten ultradünnen PS-Brush wurde hier erstmals eine Reibungsanalyse durchgeführt.

Über die Steigungen der experimentell bestimmten  $U_{lat}$ - $F_{ver}$ -Kurven lassen sich die Reibungseigenschaften der drei Grenzflächen relativ zueinander vergleichen, da hierfür keine Umrechnung von  $U_{lat}$  in  $F_{lat}$  notwendig ist, was den systematischen Fehler um eine Größenordnung verringert. Die Reibung zwischen Cantileverspitze und FDTS-SAM war um etwa einen Faktor 2 kleiner als die Reibung zwischen Cantileverspitze und PS-Brush. Nach dem Entfernen der Brush-Moleküle nahm die Höhe der Reibung um einen Faktor 2 zu, was vermutlich der Reibung zwischen Cantileverspitze und Siliziumsubstrat zugeordnet werden kann.



## 7 Amphiphile Blockcopolymere zur Übertragung der chemischen Information

Die Untersuchung templatinduzierter Selbstassemblierungsprozesse von Blockcopolymeren wurde bisher hauptsächlich mit Poly(Styrol-b-Methylmetacrylat) durchgeführt [11–18, 152]. Dabei konnte die Anordnung der Blockcopolymermorphologie an lithographisch vordefinierten Mustern gezeigt werden. Der Erfolg dieses auch als Graphoepitaxie bezeichneten Vorgangs konnte bislang jedoch nur durch Kraftmikroskopie „von oben“ am geordneten Polymerfilm oder durch nachfolgende Ätzschritte kontrolliert und quantifiziert werden. Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Musterübertragung ist die Amphiphilie des Polymers und die des vorgegebenen Musters. Für das Nanokontakt-druckverfahren sind neben dieser Eigenschaft noch einige weitere Anforderungen an das Blockcopolymer zu stellen, die allesamt nicht von PS-PMMA erfüllt werden:

- **Vernetzbarkeit**

Wie in 5.1 beschrieben, wird der Blockcopolymerfilm im Rahmen des Stempelherstellungsprozesses mit dem Stempelkörper über Vulkanisation vernetzt und kann dadurch vom Substrat gelöst werden. Mindestens einer der beiden Blöcke des verwendeten Blockcopolymers muss dazu eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisen.

- **Tintenaufnahme**

Als Tintenmoleküle eignen sich Alkanthiole, gelöst in Ethanol, analog zum weit verbreiteten Mikrokontakt-druckverfahren [19]. Das Nanokontakt-druckverfahren basiert auf der selektiven Tintenaufnahme einer der beiden Blöcke, weshalb diese bei dem verwendeten Polymer gewährleistet sein muss.

- **Lösungsmittelbeständigkeit**

Das BCP sollte außerdem beständig gegenüber Ethanol sein. Bei jedem Stempelprozess ist das Polymer für mehrere Minuten einer Thiol/Ethanol-Lösung ausgesetzt, die bei einer Löslichkeit der Komponenten den Stempel angreifen und zerstören könnte.

Die in dieser Arbeit verwendeten Diblockcopolymere wurden nach diesen Vorgaben ausgewählt und deren Eignung für das Nanokontakt-druckverfahren untersucht.

Das amphiphile PI-PVP lässt sich über die Isoprenkomponente mit dem ebenfalls aus Isopren bestehenden Stempelkörper verbinden. Die beiden Komponenten sind außerdem schlecht löslich in Ethanol, weshalb PI-PVP auf Eignung im Hinblick auf das Nanokontakt-druckverfahren untersucht wurde.

Ein weiteres Polymer, welches alle in der Aufzählung definierten Eigenschaften erfüllt, ist PB-PEO. PB-PEO ist über die PB-Komponente mit dem PI des Stempelkörpers vernetzbar. In das polare und in Ethanol unlösliche Ethylenoxid diffundieren weniger Tintenmoleküle als in das weniger polare Isopren, wodurch die selektive Tintenabgabe während des Stempelns gewährleistet ist.

## 7.1 PI-PVP

Das verwendete Poly(1,4-isopren-*b*-2-vinylpyridin) (Polymer Source Inc.) ist mit einem Molmassenverhältnis von  $M_n = 76000$  amu (PI) zu  $M_n = 23500$  amu (PVP) ein asymmetrisches Polymer. Die Morphologie besteht aus PVP-Zylindern oder -Kugeln in einer PI-Matrix. Aufgrund des Polaritätsunterschieds zwischen PVP (polar) und PI (weniger polar) wird außerdem eine Affinität des PVP zum vorgegebenen hydrophilen Substratmuster erwartet. Die Selbstassemblierungsversuche wurden jeweils auf OTS/SiO<sub>x</sub>-Substraten und ODT/Gold-Substraten durchgeführt.

### 7.1.1 PI-PVP auf vorstrukturiertem OTS/SiO<sub>x</sub>-Substrat

In Abbildung 7.1 ist das Ergebnis einer templatgesteuerten Assemblierung von PI-PVP auf strukturiertem OTS/SiO<sub>x</sub>-Substrat gezeigt. Das OTS wurde aus einer gesättigten OTS/Toluol-Lösung auf ein  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup> großes Siliziumwaferstück präpariert. Dieses wurde nach dem Zuschneiden zunächst mit dem Snowjet gereinigt und danach für 12 h in die Lösung gegeben. Die Probe wurde nach der Entnahme aus der Lösung mit Toluol gespült, mit einem Stickstoffstrahl trocken geblasen und erneut mit dem Snowjet von ungebundenen Lösungsrückständen befreit. Im Anschluss wurde mittels Nanoshaving ein  $40 \times 40$  μm<sup>2</sup> großes, fächerartiges Linienmuster erzeugt. In Abbildung 7.1a ist ein AFM-Höhenbild (Tapping Mode, Höhenskala = 10 nm) des mittleren Fächerbereichs dargestellt. Die Linien wurden jeweils von links unten durch den Mittelpunkt nach rechts oben geschrieben. Ausgehend von 1,2 μN (links unten) wurde die Auflagekraft nach jeder geschriebenen Linie um 1,2 μN auf schließlich 24 μN (rechts unten) erhöht. In der AFM-Aufnahme ist zu erkennen, dass der OTS-SAM entlang der editierten Linien, unabhängig von der angelegten Kraft, vollständig entfernt wurde. Die Linientiefe beträgt durchgehend 1,6 nm bei einer gleich bleibenden Linienbreite von 230 nm (b). Eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Auflagekraft wurde nicht beobachtet. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die verwendete Cantileverspitze bereits vor der Strukturierung abgeflacht war. Eine Verbreiterung der Linien durch unterschiedliche Anstellwinkel zum Substrat spielt dann eine untergeordnete Rolle. Innerhalb des unstrukturierten OTS-Bereichs sind Inhomogenitäten in der Oberflächentopographie zu erkennen, die wahrscheinlich von dem in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Selbstassemblierungsprozess über Inselbildung herrühren (Zoom in a)). Der SAM bildet daher keine gleichmäßig hydrophobe Oberfläche, wodurch die Morphologie des Polymerfilms beeinflusst werden könnte.

Der PI-PVP-Film wurde mittels Solution-Casting aus einer 1%igen PI-PVP/Toluol-Lösung auf dem Substrat präpariert und im Anschluss für 60 min in einer gesättigten Tetrahydrofuran-Umgebung annealt. Danach wurde eine 7%ige DCPO/PI-Mischung (Stempelkörper) auf den Polymerfilm gegeben und diese in einem evakuierten Tiegel für 60 min bei 155 °C vulkanisiert. Nach einer Abkühlzeit von 30 min auf Raumtemperatur wurde der Stempel vom Substrat entfernt und ein Tapping-Mode-Bild von der Stempelunterseite aufgenommen. Die in Abbildung 7.1c bzw. 7.1d zu sehenden AFM-Phasenbilder zeigen Ausschnitte des PI-PVP-Bereichs, welcher zuvor die Grenzfläche zum strukturierten SAM bildete. Durch die während der Vulkanisation stattfindende Vernetzung des Stempelkörpers mit dem BCP-Film wird dieser vom Substrat abgezogen und bildet danach die Unterseite des Stempels.

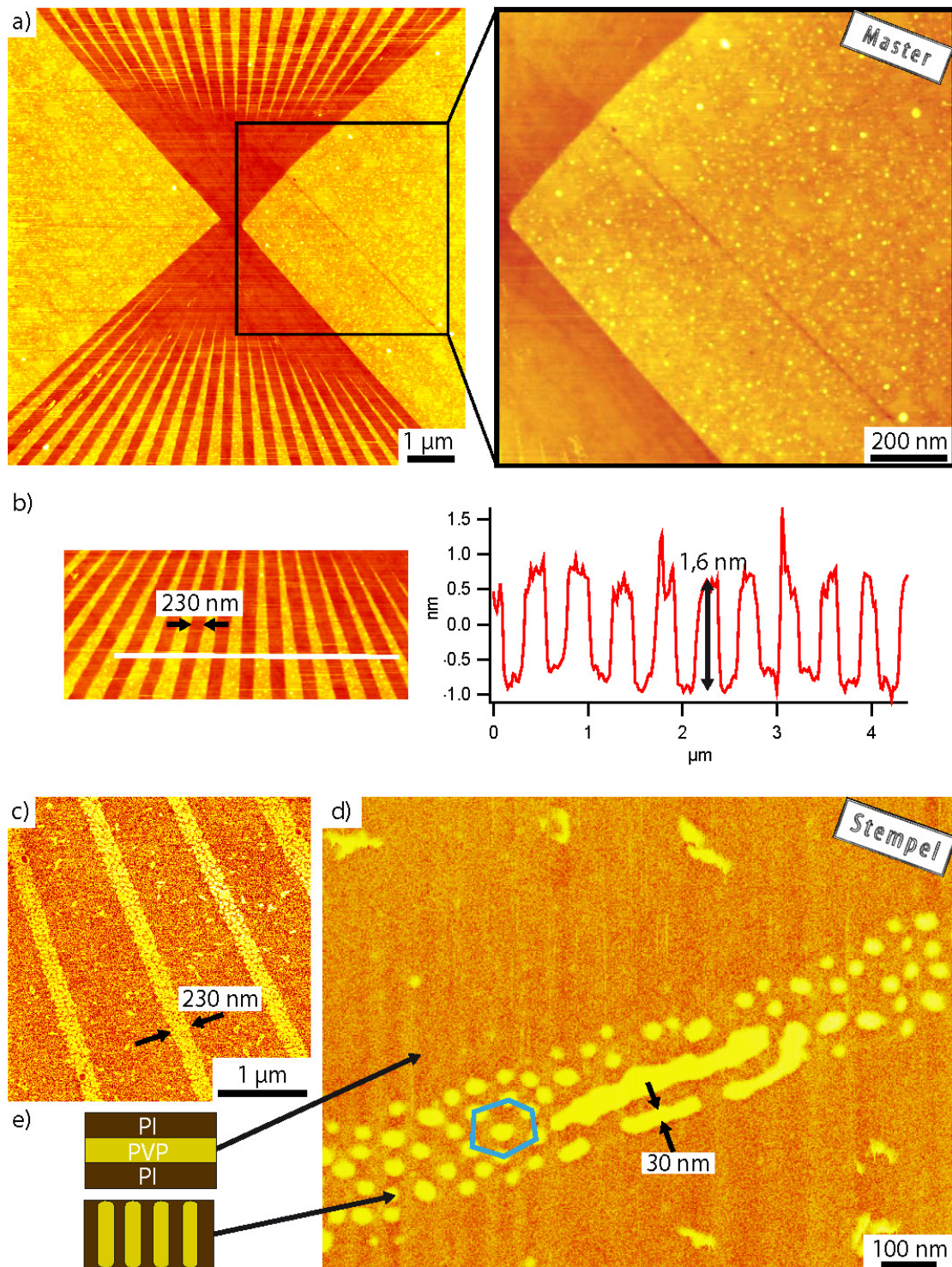


Abbildung 7.1: a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm) eines strukturierten OTS-SAM auf SiO<sub>x</sub>. In den nicht editierten Bereichen sind topographische Inhomogenitäten zu erkennen, die wahrscheinlich durch das Zusammenwachsen der inselförmigen SAM-Bereiche während der Selbstassemblierung entstanden sind (Zoom). b) Die Linienbreite beträgt 230 nm bei einer konstanten Linientiefe von 1,6 nm. c) AFM-Phasenbild der PI-PVP-Grenzfläche zum Substrat. d) An der Grenzfläche zum polaren SiO<sub>x</sub> bilden sich hexagonal angeordnete stehende PVP-Zylinder in einer PI-Matrix, die sich teilweise zusammenschließen und schließlich in kleinen Bereichen liegende Zylinder oder Lamellen bilden. Der hydrophile OTS-SAM wird von einer vollständigen liegenden PI-Lamelle bedeckt. e) Schema einer möglichen Morphologie.

Diese Art der Probenpräparation ist zum einen ein wichtiger Schritt im Rahmen des Stempelherstellungsprozesses für das Nanokontaktdruckverfahren, zum anderen bietet sie aber auch eine Methode, das Morphologieverhalten von Polymerfilmen direkt an der Grenzfläche zu chemisch heterogenen Grenzflächen zu untersuchen.

Es ist deutlich erkennbar, dass das vom Substrat vorgegebene Muster in Form von Morphologieunterschieden in den Polymerfilm übertragen wurde. Die gemessene Linibreite beträgt genau wie die des Masters 230 nm. Entlang der polaren  $\text{SiO}_x$ -Bereiche haben sich stehende, hexagonal angeordnete Zylinder gebildet (7.1d, blaues Hexagon). An einigen Stellen verbinden sich diese Domänen und bilden liegende Zylinder bzw. Lamellen aus. Die minimale Lamellenbreite entspricht dann dem Zylinderdurchmesser von 30 nm. An der Grenzfläche zu dem nicht strukturierten OTS-SAM sind bis auf wenige Bereiche keine lateralen Unterschiede im Phasenbild zu erkennen, was auf eine geschlossene liegende Lamelle hindeutet. Beide Morphologien sind in 7.1e schematisch dargestellt.

Nach der Theorie der Mikrophasenseparation (siehe Abschnitt 2.1.3) entsteht bei dem verwendeten asymmetrischen PI-PVP eine zylinderförmige Morphologie, in der die PVP-Domänen aufgrund ihres geringeren Volumenanteils Zylinder in einer PI-Matrix bilden. Die theoretische Betrachtung gilt nur, falls grenzflächeninduzierte Morphologieänderungen vernachlässigt werden können.

Die in den Linienbereichen beobachtete Zylindermorphologie deutet jedoch darauf hin, dass sich in den im Phasenbild gelb dargestellten Bereichen tatsächlich PVP an der Grenzfläche befindet und die braunen Bereiche von der PI-Komponente bedeckt werden.

Die Tendenz der PI-Komponente zum unstrukturierten hydrophoben OTS ist stark genug, um trotz der Asymmetrie eine Morphologie zu erzwingen, bei der PI eine geschlossene Lamelle zur Grenzfläche bildet. Diese wird nur an wenigen Stellen von der PVP-Komponente durchbrochen, was auf die in Abbildung 7.1a gezeigten Inhomogenitäten zurückzuführen sein könnte.

Im Gegensatz dazu ist der Unterschied in den Benetzungseigenschaften von PI und PVP auf den editierten Linien nicht groß genug, um eine geschlossene PVP-Lamelle an der Grenzfläche zu erzwingen, sondern reicht lediglich aus, an wenigen Stellen liegende PVP-Zylinder zu erzeugen. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Hydrophobie im Bereich der strukturierten  $\text{SiO}_x$ -Linien durch unvollständiges Entfernen der OTS-Moleküle aufgrund der flachen Cantileverspitze reduziert war und deshalb keine ausreichend hohe Präferenz zu einer der beiden Komponenten bestand.

Wie im Abschnitt 2.1.4 gezeigt, lagern sich Diblockcopolymere außerdem bevorzugt an Muster im Bereich der Korrelationslänge an. An den parallel liegenden PVP-Zylindern lässt sich  $L_0$  des verwendeten Polymers zu  $L_0 = 50$  nm bestimmen.

In weiteren Experimenten wurden daher Linien mit einem Abstand im Bereich von  $L_0$  erzeugt, mit dem Ziel, die Assemblierungseigenschaften weiter zu verbessern. In Abbildung 7.2a ist ein AFM-Höhenbild eines in OTS geschriebenen  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  großen Fächers zu sehen. Die Präparation der OTS/ $\text{SiO}_x$ -Probe erfolgte aus einer gesättigten OTS/Toluol-Lösung. Nach dem Herausnehmen aus der Lösung wurde sie mit Toluol gespült und unmittelbar vor der AFM-Lithographie mit dem Snowjet gereinigt. Bei den in der Aufnahme zu sehenden weißen Bereichen handelt es sich vermutlich um Verunreinigungen, die auch durch die Snowjetreinigung nicht entfernt werden konnten. Die Fächerlinien wurden jeweils zweimal mit einem Versatz von 40 nm geschrieben. Die Li-

nienbreite betrug 17 nm (Abbildung 7.2c). Da alle Linien zum Zentrum des Fächers hin zusammenlaufen und somit der Abstand zwischen den Linienpaaren, abhängig von der Entfernung zum Mittelpunkt, variiert, kann über diese Struktur das Verhalten des Polymeren sowohl bezüglich eines festgelegten Linienabstands als auch bezüglich eines variierenden Linienabstands untersucht werden. Das PI-PVP wurde durch Solution-Casting auf das editierte Substrat aufgebracht und dann für 2 h in THF annealt. Nach dem Bedecken des Polymerfilms mit der 7%igen DCPO/PI-Mischung wurde die Probe zunächst für 30 min auf 100°C und schließlich für 80 min auf 155°C erwärmt. Im letzten Schritt wurde die Probe innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur abgekühlt und der Stempel abgezogen. Eine AFM-Aufnahme der Stempelunterseite ist in Abbildung 7.2d gezeigt. Durch das auf dem editierten Substrat vorgegebene Linienmuster entstand in diesen Bereichen eine Zylindermorphologie, während sich an Grenzflächen zum unstrukturierten OTS-SAM eine geschlossene Lamelle ausbildete. Eine Vergrößerung des Phasenbildes (7.2e) zeigt, dass sich die stehenden Zylinder jeweils entlang einer vorgegebenen Linie kettenförmig mit einem Abstand von 50 nm aneinanderreihen, wodurch sich immer zwei parallele Ketten ergeben. Die Zylinderordnung wird teilweise durch Fehlstellen unterbrochen. Eine Steigerung der Ordnung kann weder bei kleineren noch bei größeren Linienabständen beobachtet werden. Diese ergeben sich durch den Abstandsgradienten, der durch das Kreuzen der Linien im Mittelpunkt des Fächers entsteht. Wie bei dem in Abbildung 7.1 gezeigten Stempel entsprechen die Zylinder den PVP-Domänen, eingeschlossen von einer PI-Domäne. Aufgrund der Polymermorphologie befinden sich somit an der Grenzfläche sowohl PVP als auch PI.

Beide Komponenten unterscheiden sich in ihrer Viskoelastizität, wodurch der Phasenkontrast im Phasenbild zustande kommt [118]. Bei moderatem Tapping, d.h. kleiner Differenz zwischen Amplituden-Setpoint  $A_{sp}$  und freier Amplitude  $A_0$  (siehe Abschnitt 3.1.5), wird das härtere Material (PVP) im Phasenbild heller dargestellt als das weichere Material (PI). Nimmt diese Differenz zu, kann es ab einem bestimmten Verhältnis zur Inversion des Phasenkontrastes kommen. Je nach herrschender Luftfeuchte musste  $A_{sp}$  entsprechend klein gewählt werden, um den auf der Probe befindlichen Wasserfilm zu durchdringen. Diese Abhängigkeit des Phasenbildes von dem eingestellten Amplituden-Setpoint erklärt die Inversion der in 7.1c,d und 7.2e gezeigten AFM-Phasenbilder. Aufgrund des bekannten asymmetrischen Volumenverhältnisses zwischen PI und PVP und der beobachteten Morphologie lassen sich beide Komponenten den jeweiligen Farben der Phasenbilder zuordnen. Die Stempelunterseite ist nach dem Abziehen des Stempels vom Substrat topographisch flach. Dass der Fächer im Höhenbild dennoch zu erkennen ist, liegt ebenfalls an den unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der abgebildeten Materialien. Die Schwingung des Cantilevers wird, abhängig von der Materialhärte, unterschiedlich stark gedämpft, was eine kurzzeitige Änderung der Schwingungsamplitude bewirkt, die über den z-Regelkreis ausgeglichen wird. Die dadurch entstandenen Bewegungen der Probe werden als vermeintliche Höhenunterschiede aufgezeichnet. Sie entstehen jedoch nicht durch die eigentliche Oberflächentopographie, sondern durch den Materialkontrast. Durch Übersprechen des Phasenbildes in das Höhenbild wird somit die Morphologie des Polymerfilms auch im Höhenbild sichtbar (Abbildung 7.2d).

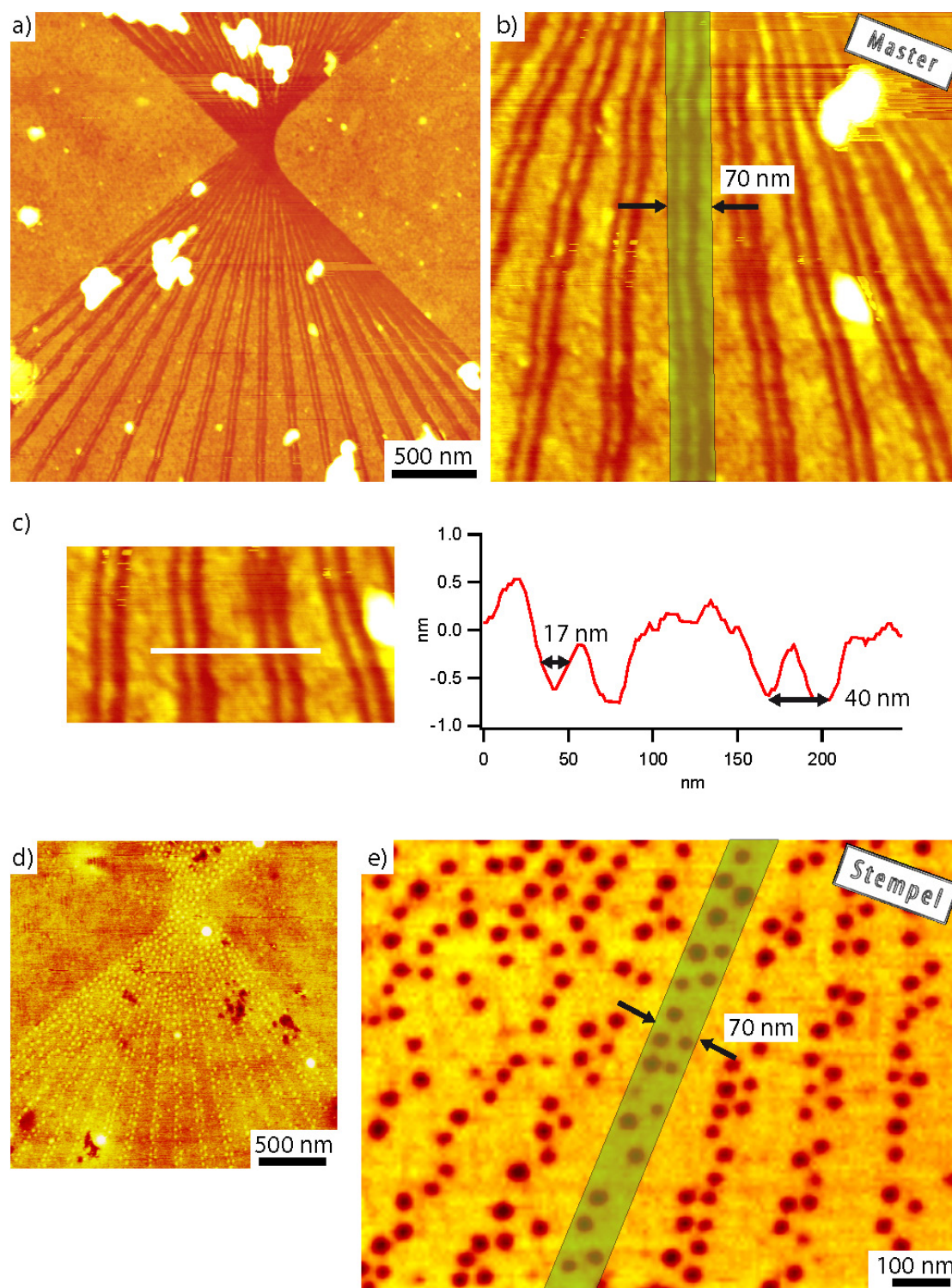


Abbildung 7.2: Um die gesteuerte Selbstassemblierung weiter zu verbessern, wurden mittels AFM-Lithographie Linienmuster in einem OTS-SAM mit Linienabstand im Bereich der Korrelationslänge  $L_0 = 50$  nm des verwendeten PI-PVP erzeugt. a,b) AFM-Höhenbilder (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm) des Linienmusters. c) Höhenprofil entlang der weißen Linie. d) Die vorgegebene Fächerstruktur wurde in die Morphologie des Polymerfilms übertragen (AFM-Höhenbild; Höhenskala 8 nm). e) Im AFM-Phasenbild der Stempelunterseite sind die stehenden PVP-Zylinder (dunkel) zu erkennen, die sich entlang der vorgegebenen Linien aneinanderreihen.



### 7.1.2 PI-PVP auf vorstrukturiertem ODT/Gold-Substrat

Zur Untersuchung der Mikrophasenseparation des PI-PVP-Diblockcopolymer wurden neben den im letzten Abschnitt beschriebenen silan-basierten Templaten auch thiol-funktionalisierte Gold-Substrate verwendet. In Abbildung 7.3 sind AFM-Aufnahmen des Masters (a) und der Stempelunterseite (b-d) eines solchen Experiments gezeigt.

Die 20 nm dicke Goldschicht auf Silizium wurde zunächst für 12 h in einer 0,1 mmol ODT/Ethanol-Lösung gelagert, danach mit Ethanol gespült und mit dem Snowjet gereinigt. Der so präparierte hydrophobe ODT-SAM wurde anschließend durch Nanoshaving entlang der vorgegebenen  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  großen Fächerstruktur entfernt. Die Auflagekraft der Cantileverspitze während des Strukturierens wurde, ausgehend von  $1,2 \mu\text{N}$  bei der ersten Linie, nach jeder geschriebenen Fächerlinie um  $1,2 \mu\text{N}$  bis auf  $24 \mu\text{N}$  erhöht. Im Höhenprofil ist zu erkennen, dass die ersten fünf geschriebenen 60 nm breiten Linien (links) keine messbare Tiefe zeigen, während die drei 80 nm breiten darauffolgenden  $1,7 \text{ nm}$  (Mitte) und alle weiteren Linien (rechts) im Mittel  $17,7 \text{ nm}$  tief sind. Diese diskreten Abstufungen weisen darauf hin, dass die Auflagekraft zunächst nicht ausreichend war, um die ODT-Moleküle vollständig zu entfernen, was erst im Kräftebereich von  $7,2\text{--}9,6 \mu\text{N}$  erfolgte. Ab  $10,8 \mu\text{N}$  drang die Cantileverspitze vollständig in die Goldbeschichtung ein und entfernte diese.

Der PI-PVP-Film wurde mittels Solution-Casting aufgebracht und die Probe im Anschluss für 60 min in einer gesättigten THF-Atmosphäre gelagert. Der Stempel wurde bei  $155 \text{ }^\circ\text{C}$  vulkanisiert und dann innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur abgekühlt. In Abbildung 7.3b und c sind AFM-Höhenbild bzw. -Phasenbild der Stempelunterseite dargestellt. Im Höhenbild ist deutlich zu erkennen, dass die vom Master vorgegebene Topographie vom Polymerfilm abgeformt wurde, was zu Bildartefakten im Phasenbild in Form von dunklen Rändern der topographisch hohen Linien führte. Die im Phasenbild zu sehende Morphologie des Blockcopolymerfilms ähnelt dem in Abbildung 7.2 gezeigten Ergebnis auf OTS/ $\text{SiO}_x$ -Substraten. An der Grenzfläche zu dem zuvor freigelegten Gold bildete sich eine Morphologie, bestehend aus senkrecht zur Grenzfläche zeigenden Zylindern (gelb), eingebettet in einer Matrix der zweiten Komponente, die in den hydrophoben ODT-Grenzflächenbereichen übergeht in eine liegende Lamelle. Diese Lamellenmorphologie wurde wie beim OTS an einigen Stellen von Zylindern durchbrochen. Abhängig von der vorgegebenen Breite ordneten sich die Zylinder auf den Goldbereichen. Trotz einer nicht messbaren Tiefe der ersten fünf Linien auf dem Master reichte der chemische Kontrast hier ebenfalls aus, um die Morphologie des Polymerfilms zu beeinflussen (Abbildung 7.3d). Der durch die Korrelationslänge vorgegebene Mindestabstand zwischen zwei Zylinderdomänen und die geringe Linienbreite von 60 nm beschränkten die Morphologie auf eine kettenförmige Anordnung (7.3c, Bereich 1). Stieg die Breite des Goldbereichs auf 80 nm (Bereich 2), so war diese Beschränkung teilweise aufgehoben, und das Polymer tendierte wie bei den weiteren Linien (Bereich 3) mit Breiten deutlich größer  $L_0$  zu einer hexagonalen Morphologie. Das Gold wurde entlang der zuletzt geschriebenen Linien vermutlich komplett entfernt und dadurch das Siliziumsubstrat freigelegt. Hier sollte sich das PI-PVP entsprechend den Versuchen auf OTS/ $\text{SiO}_x$  verhalten. Die gelbe Domäne entspricht dann der PVP-Komponente, die braune der PI-Komponente, was mit der bereits beschriebenen Morphologie konsistent ist.

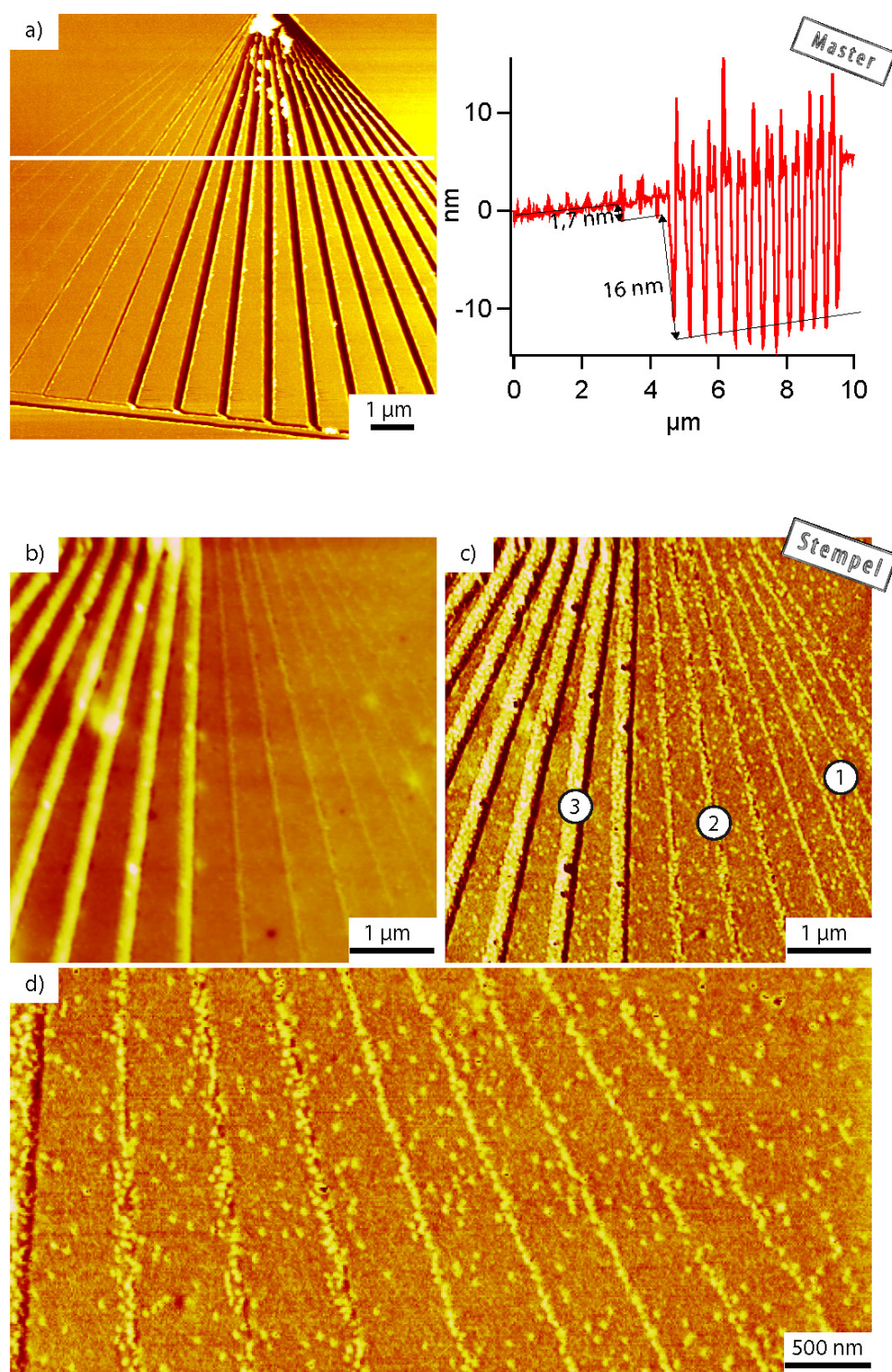


Abbildung 7.3: a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode, Höhenskala 30 nm) eines strukturierten ODT/Gold-Substrats. Abhängig von der Auflagekraft, lassen sich im Höhenprofil drei Bereiche unterscheiden, in denen der ODT-SAM teilweise, vollständig oder zusammen mit der kompletten Goldschicht entfernt wurde. In der AFM-Aufnahme der Stempelunterseite sind die vorgegebenen Linien sowohl topographisch (Höhenbild b, Höhenskala 30 nm) als auch im Phasenbild (c,d) wiederzuerkennen. In diesen Bereichen bildet sich eine Morphologie aus senkrecht zur hydrophilen Grenzfläche stehenden PVP-Zylindern in einer PI-Matrix, während auf dem hydrophoben ODT eine lamellare Morphologie beobachtet wird.

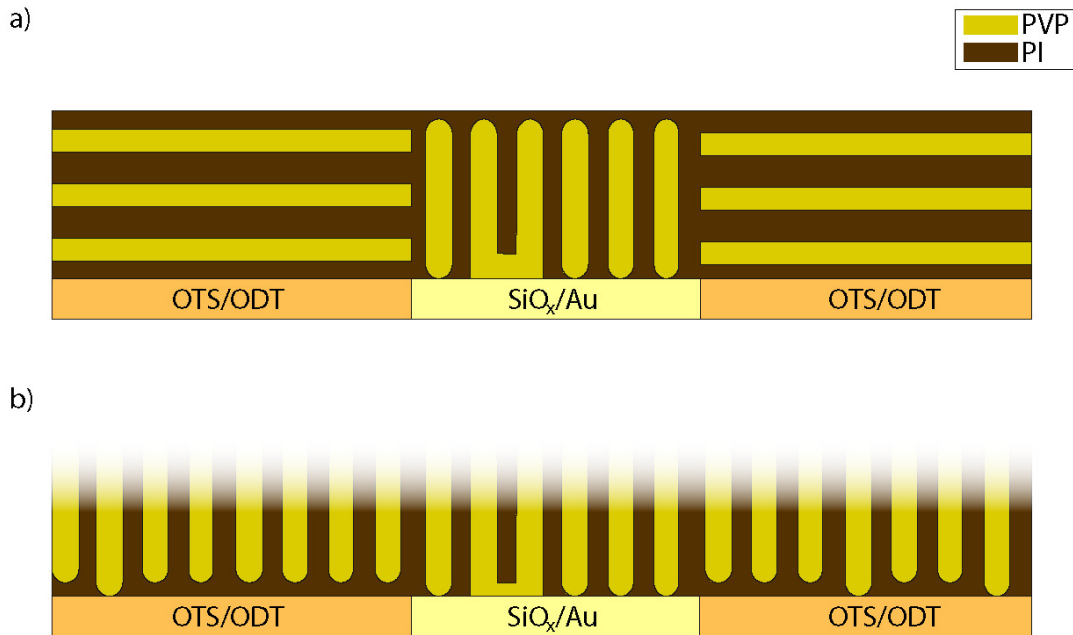


Abbildung 7.4: Mögliche Morphologien innerhalb des PI-PVP-Films auf OTS/SiO<sub>x</sub>- bzw. ODT/Gold-Substraten.

### 7.1.3 Zusammenfassung/Grenzflächenmorphologie PI-PVP auf OTS und ODT

Die Grenzflächenmorphologie des untersuchten PI-PVP-Diblockcopolymer ließ sich sowohl durch strukturierte OTS/SiO<sub>x</sub>- als auch durch ODT/Gold-Substrate gezielt beeinflussen. Ausgehend von den Ergebnissen der durchgeführten Experimente lassen sich mögliche Modelle für die Morphologie innerhalb des Polymerfilms (Abbildung 7.4) ableiten.

In allen betrachteten Fällen bildet sich auf den hydrophilen Substratbereichen eine hexagonale Zylindermorphologie aus. Die PVP-Zylinder stehen dabei senkrecht zur Grenzfläche und sind umgeben von der PI-Domäne, was aufgrund des asymmetrischen Volumenverhältnisses nach der Theorie der Mikrophasenseparation der Morphologie entspricht, die ohne Grenzflächenbeeinflussung entsteht. Der Unterschied des Benetzungsverhaltens zwischen PI und PVP auf SiO<sub>x</sub> bzw. Gold ist nicht ausreichend, um eine vollständige liegende PVP-Lamelle an der Grenzfläche zu erzeugen, was aufgrund des Polaritätsunterschieds zwischen PVP (polar) und PI (weniger polar) zunächst vermutet worden war. Es wurden lediglich einzelne Zusammenschlüsse von PVP-Domänen beobachtet. In diesen Bereichen verbinden sich entweder die senkrechten Zylinder an der Grenzfläche, oder es bilden sich parallel zum Substrat liegende Zylinder oder Lamellen aus.

Die AFM-Phasenbilder lassen darauf schließen, dass die Grenzfläche zu den hydrophoben Substratbereichen von einer PI-Lamelle bedeckt wird. Sowohl auf OTS- als auch auf ODT-Oberflächen ist diese bis auf wenige Bereiche geschlossen. An diesen Stellen wird dann die bereits auf den SiO<sub>x</sub>- bzw. Gold-Bereichen beobachtete Zylindermorphologie bevorzugt.

Für den morphologischen Aufbau innerhalb des Polymerfilms ergeben sich zwei Möglichkeiten:

Ausgehend von der lateralen PI-Lamelle könnten sich abwechselnd PVP- und PI-Lamellen bilden (7.4a). Die auf ODT beobachteten einzelnen Zylinder innerhalb dieser Grenzflächenlamelle sprechen allerdings dafür, dass sich innerhalb des Polymerfilms durchgehend eine Zylindermorphologie bildet, die auf den hydrophoben Oberflächen aus energetischen Gründen von einer PI-Lamelle bedeckt ist (7.4b). Die defektinduzierten PVP-Domänen an der Grenzfläche sind hier mit geringerem energetischen Aufwand zu ermöglichen als im Modell 7.4a.

Die auf PI-PVP basierenden Stempel wurden nach der Abbildung ihrer Unterseite auf Eignung bezüglich des Stempelprozesses untersucht. Dazu wurde 0,1 mmol ODT/Ethanol-Lösung auf die Unterseiten aufgetropft und der Überschuss nach 1 min durch Spülen mit reinem Ethanol und anschließendem Trocknen durch einen Stickstoffstrahl entfernt. Danach wurde auf 20 nm dick mit Gold beschichtete Siliziumproben gestempelt und diese im Anschluss in eine Goldätzlösung gegeben. Die Abgabe der ODT-Moleküle aus den jeweiligen Komponenten des Polymerfilms auf das Gold war jedoch nicht selektiv genug, um topographische Strukturen in den geätzten Goldproben erkennen zu können. PI-PVP eignet sich aus diesem Grund nicht für das Nanokontakt-druckverfahren, weshalb mit PB-PEO ein weiteres amphiphiles BCP untersucht wurde. Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

## 7.2 PB-PEO

### 7.2.1 Nanokontakt drucken unter Verwendung von PB-PEO

In Abbildung 7.6 sind Master (oben), Stempelunterseite (Mitte) und geätzte Goldprobe (unten) eines mit dem Polymer PB( $M_n = 61000$  amu)-PEO( $M_n = 20000$  amu) vollständig durchgeführten Nanokontakt druckvorganges dargestellt.

Das AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm) des Masters (oben) zeigt eine  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  große Labyrinthstruktur, die mit einer Auflagekraft von  $6 \mu\text{N}$  in den zuvor präparierten Polystyrol-Brush geschrieben wurde. Die Präparation des Brush ist in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Insgesamt wurde bei dieser Strukturierung eine  $4 \times 4$ -Matrix solcher Labyrinth geschrieben, wobei die Auflagekraft, ausgehend von  $3,6 \mu\text{N}$  beim ersten Labyrinth, schrittweise bis auf  $14,2 \mu\text{N}$  beim letzten erhöht wurde. Die Linientiefe beträgt 2 nm, was auf eine vollständige Entfernung der Brush-Moleküle entlang der geschriebenen Bereiche hindeutet (Vergleich Kapitel 6.3). Bedingt durch die Geometrie des beim Schreiben verwendeten Cantilevers, variieren die in den Abbildungen zu sehenden Linienbreiten zwischen 50 nm (vertikal) und 20 nm (horizontal). Dieses Muster wurde im Anschluss in einen mittels Spincoating präparierten 40 nm dicken PB-PEO-Film übertragen. Um die Diffusion des Polymers zu erhöhen und somit eine Optimierung der templatinduzierten Selbstorganisation zu erzielen, wurde die Probe für 12 h einer gesättigten Toluol-Atmosphäre ausgesetzt. Die anschließende Vulkanisation der 7%igen DCPO/PI-Mischung auf der Probe dauerte 15 min bei  $155^\circ\text{C}$ . Der Stempel wurde danach ohne vorherige Abkühlung vom Substrat abgezogen. Die AFM-Phasenaufnahme (Mitte) zeigt die zu der Masterstruktur korrespondierende Grenzfläche auf der Stempelunterseite. Angrenzend an die unstrukturierten Brush-Bereiche auf dem Master hat sich eine Morphologie, bestehend aus senkrecht zur Grenzfläche stehenden Zylindern, ausgebildet. Entsprechend dem asymmetrischen Volumenverhältnis zwischen PB und PEO kann, wie bei dem im vorherigen Kapitel behandelten PI-PVP, davon ausgegangen werden, dass es sich bei den beobachteten hellen, kreisförmigen Bereichen um die PEO-Domänen, umgeben von einer PB-Matrix (dunkel), handelt.

Das hydrophile  $\text{SiO}_x$ -Muster des Masters wurde hingegen vollständig von PEO bedeckt, unabhängig von der vorgegebenen Linienbreite. Dies deutet darauf hin, dass sich grundsätzlich auf Linien mit Breiten im Bereich von  $1/2L_0$  liegende PEO-Zylinder bilden, die bei zunehmender Linienbreite in PEO-Lamellen übergehen.

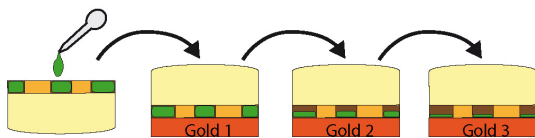


Abbildung 7.5: Schema des Stempelvorgangs. Mit einer Tintenladung wurden jeweils drei Goldproben gestempelt.

und mit einem Stickstoffstrahl getrocknet. Mit dem so präparierten Stempel wurden ohne ein weiteres Auffüllen von Tintenmolekülen drei Goldproben für jeweils 2 min gestempelt und anschließend für 6 min geätzt (Abbildung 7.5).

In der Rasterelektronenmikroskopaufnahme (unten) ist die in das Gold übertragene Struktur der zweiten gestempelten und geätzten Probe (Gold 2) zu sehen. Die Assem-

Mit dem hergestellten Stempel wurden nach der Abbildung des BCP-Films 20 nm dicke Goldschichten auf Silizium gestempelt. Um den Tintenmolekülen die Diffusion in den Stempelkörper zu ermöglichen, wurde eine 0,1 mmol ODT/Ethanol-Lösung auf die Unterseite aufgetropft, diese nach 2 min Einwirkdauer mit Ethanol gespült

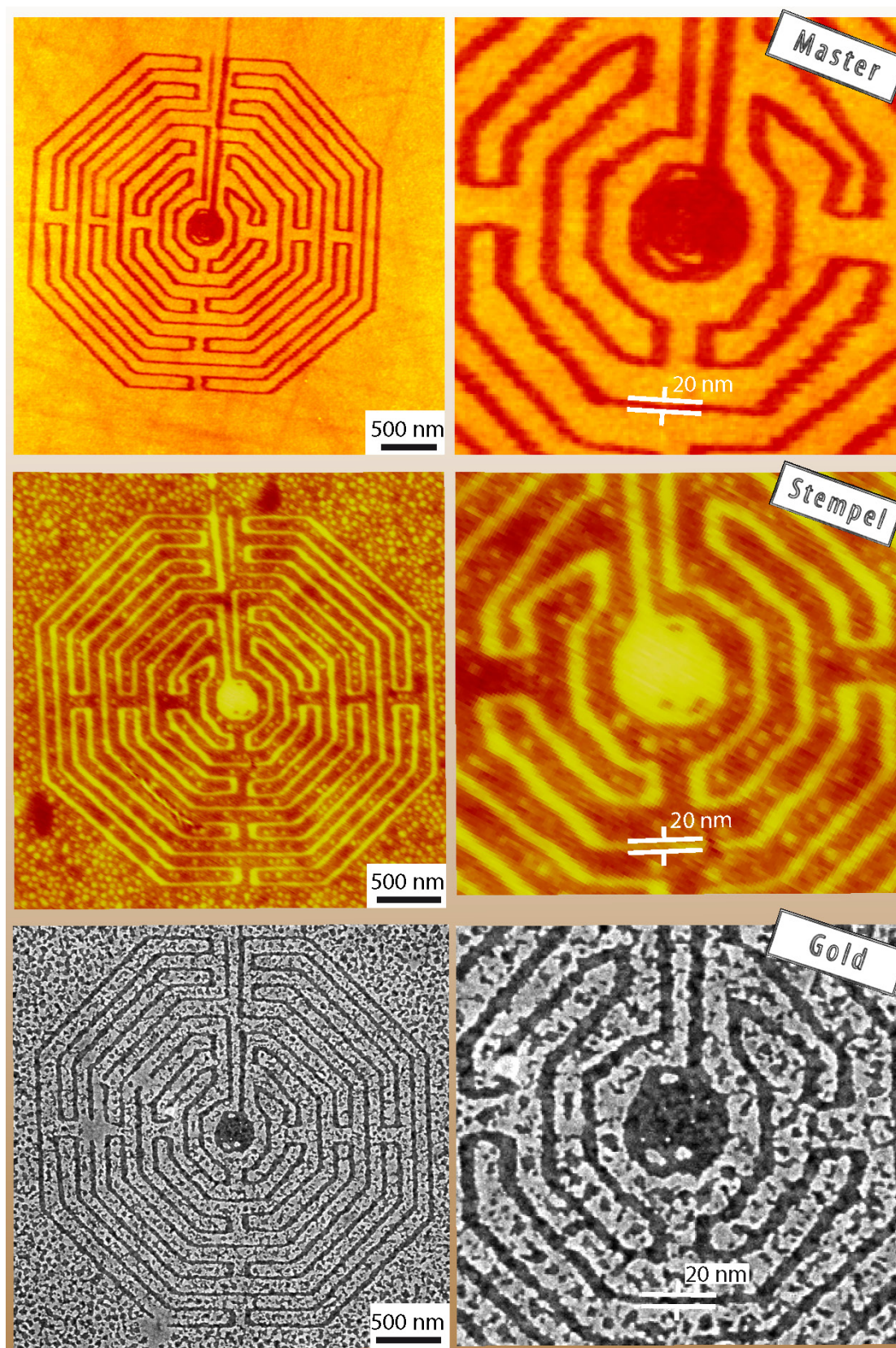


Abbildung 7.6: Master (oben), Stempelunterseite (Mitte) und geätztes Goldsubstrat (unten) eines vollständig durchgeführten Nanokontaktdruckvorganges.

blierung der ODT-Moleküle auf der Goldoberfläche wurde entlang des Musters von der PEO-Komponente gehemmt, weshalb das Metall an diesen Stellen während des Ätzens vollständig entfernt wurde. Die Übertragung des vorgegebenen Musters erfolgte ohne messbare Linienverbreiterung.

### 7.2.2 Erzielte Auflösung

Wie im letzten Abschnitt bereits beschrieben, wird das im Master vorgegebene Muster aufgrund der starken Affinität des PEO zu  $\text{SiO}_x$  unabhängig von der Linienbreite in den Blockcopolymerfilm übertragen. Die Auflösungsgrenze und das erreichbare Aspektverhältnis des Nanokontaktdruckverfahrens hängen somit im Wesentlichen davon ab, wie gut sich das verwendete Polymer als selektive Maske für die Tintenmoleküle eignet. Im Hinblick auf die erreichbare Auflösung des Verfahrens und deren experimenteller Bestimmung sind die folgenden Faktoren von Bedeutung:

Die Tintenabgabe des BCP an das Goldsubstrat während des Stempelns wird zwar innerhalb der PEO-Domäne gehemmt, es kann allerdings nicht davon ausgegangen werden, dass sie vollständig unterbunden wird. An den PEO-Gold-Grenzflächen bildet sich in diesem Fall auch eine Lage ODT-Moleküle auf dem Gold-Substrat, deren Belegungsdichte jedoch geringer ist als die an der PB-Gold-Grenzfläche und die damit dem nachfolgenden Ätzprozess kürzer standhält. Die Selektivität der Tintenaufnahme und damit auch der Tintenabgabe der beiden Komponenten ist somit ein Maß für das erreichbare Aspektverhältnis (Abbildung 7.7a).

Durch eine mögliche Diffusion der ODT-Moleküle während des Stempelns über die Domänengrenzen hinweg aus den PB-Bereichen in die PEO-Bereiche und dann an die PEO-Gold-Grenzfläche entsteht ein Gradient in der Belegungsdichte auf dem Gold. Dieser Konzentrationsgradient führt zu einer Verringerung der geätzten Bereiche. Ab einer gewissen Diffusionslänge ist es nicht mehr möglich, scharf begrenzte Kanten herzustellen. In Grafik 7.7b wird der Einfluss eines Konzentrationsgradienten der ODT-Moleküle innerhalb der PEO-Bereiche auf die geätzte Struktur verdeutlicht.

Für die experimentelle Bestimmung der Auflösung wurden sowohl Rasterkraftmikroskopie als auch Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Die Messungen der Höhenunterschiede im geätzten Gold erfolgten mittels AFM. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass die Topographieabbildung das Resultat einer Faltung von Spitze und Probenoberfläche ist, sobald die aufzulösenden Linienbreiten im Bereich des Spitzenradius der Cantileverspitze von zehn Nanometern liegen. Dieses Messartefakt muss bei der Interpretation der AFM-Aufnahmen berücksichtigt werden. Das AFM lässt in diesen Fällen nur indirekt eine Bestimmung der tatsächlichen Linienbreite und -tiefe zu. Prinzipbedingt sind mit dem REM keine genauen Topographiemessungen durchführbar. Allerdings liegt die laterale Auflösung bei den betrachteten stark topographisch strukturierten Proben über der des AFM, weshalb die gestempelten Goldproben überwiegend mit dem Rasterelektronenmikroskop abgebildet wurden.

Abbildung 7.8a zeigt ein AFM-Höhenbild eines Labyrinths der im letzten Abschnitt beschriebenen Matrix auf derselben Stempelunterseite. Die Linienbreiten des in den Polymerfilm übertragenen Musters betragen richtungsabhängig 20–60 nm. In Abbildung 7.8b ist ein AFM-Höhenbild der entsprechenden Stelle der gestempelten und geätzten Goldprobe gegenübergestellt.

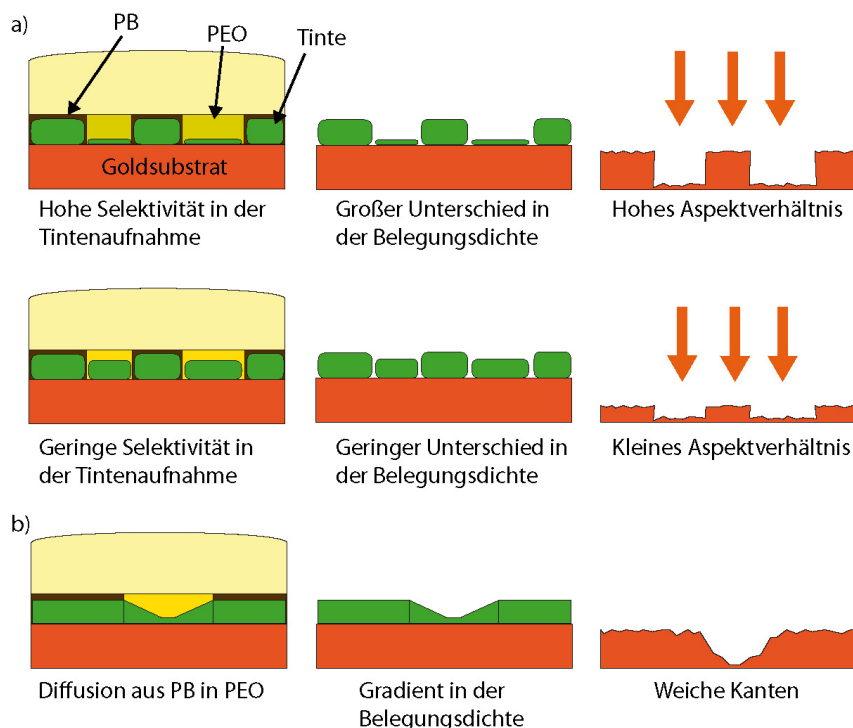


Abbildung 7.7: a) Die Selektivität der beiden Blöcke PB und PEO bezüglich der Tintenaufnahme wirkt sich auf das erreichbare Aspektverhältnis aus. b) Eine mögliche Diffusion von ODT-Molekülen aus den PB-Bereichen über die Domänengrenzen hinweg in die PEO-Bereiche während des Stempelvorgangs würde zu einem Konzentrationsgradienten in der PEO-Domäne führen, was sich dann auf die Belegungsdichte des ODT auf dem Gold auswirkt. Die Qualität der Kanten zwischen geätzten und geschützten Bereichen hängt daher von der Diffusionsrate ab.

Für die Betrachtung der Qualität des Mustertransfers vom Polymerfilm in die Goldprobe wurden exemplarisch jeweils zwei Bereiche durch Markierungen hervorgehoben. Die bogenförmig verlaufende PEO-Linie innerhalb des grünen Kreises schließt eine PB-Linie ein, deren Breite an der engsten Stelle 20 nm beträgt, während die Breite der Goldlinie an derselben Stelle 25 nm beträgt. Die Vergrößerung der blau umrandeten Bildausschnitte zeigt, dass selbst 10 nm große PB-Domänen als topographische Erhöhungen in die Goldprobe übertragen wurden. Ein Vergleich der AFM-Messungen ergibt ebenfalls jeweils eine Verbreiterung um 5 nm.

Auch bei weiteren AFM-Messungen von Stempelunterseiten und den dazugehörigen Goldproben wurde eine maximale Verbreiterung des aus den PB-Bereichen übertragenen Musters von 5 nm, unabhängig von der Linienbreite, festgestellt. Allerdings wurden für die Messungen der Stempelunterseite beziehungsweise der Goldprobe jeweils unterschiedliche Cantilever verwendet. Die gemessene Verbreiterung könnte daher von variierenden Spitzenradien herrühren.

Unter der Annahme, dass diese durch die Geometrie der Cantileverspitzen entstehenden Messartefakte vernachlässigbar sind, ergibt sich somit eine obere Diffusionsgrenze der zum Resist beitragenden Tintenmoleküle in die PEO-Domänen von 2,5 nm.

Die aus dem Höhenprofil (c) ermittelte Höhe der geschützten Goldbereiche beträgt 11 nm, was etwa der Hälfte der ursprünglich 20 nm dicken Goldschicht entspricht und



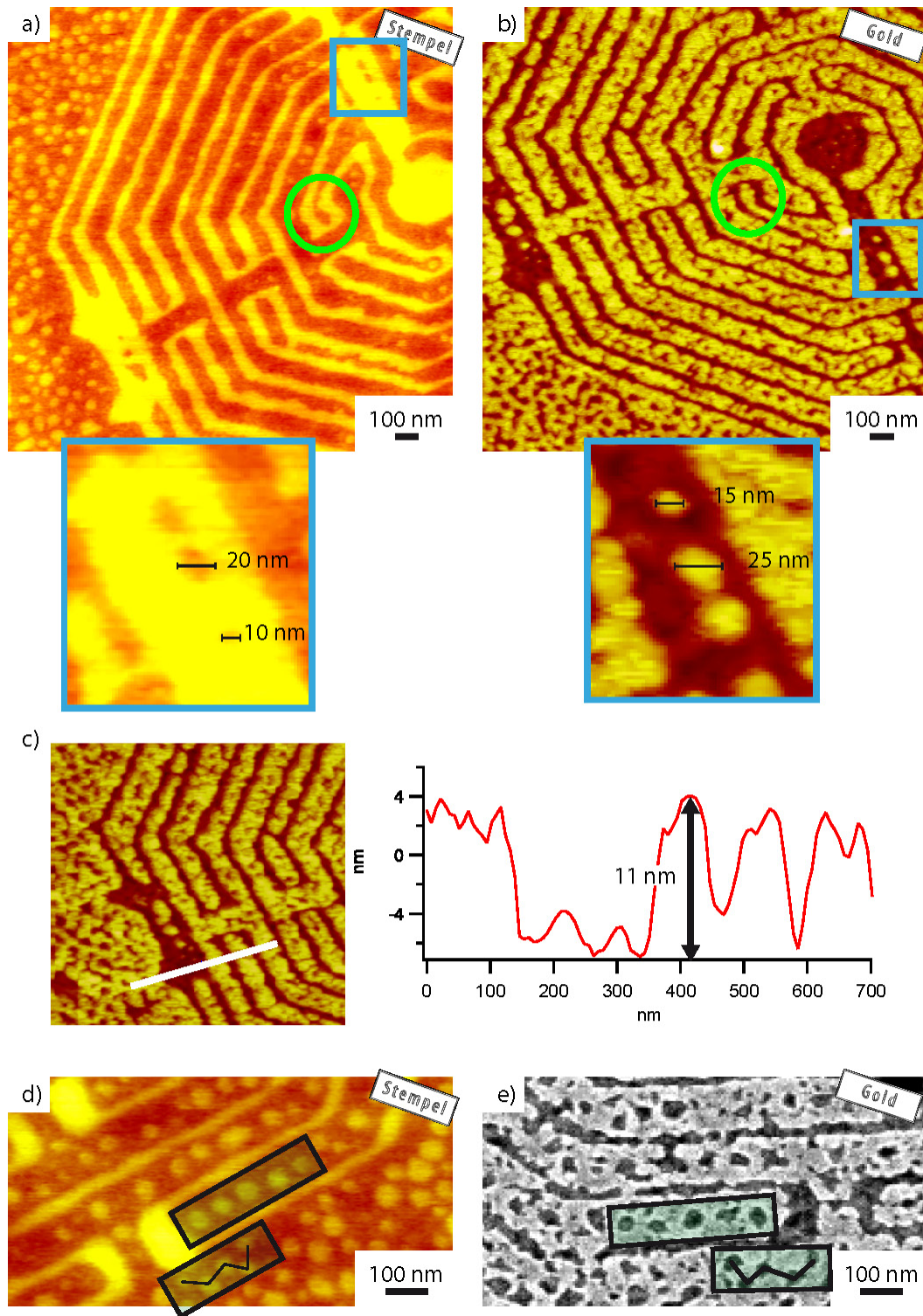


Abbildung 7.8: a) AFM-Phasenbild einer in den PB-PEO-Film übertragenen Labyrinthstruktur. b) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 20 nm) des entsprechenden Bereichs auf der gestempelten Gold-Probe. Die durch den Kreis bzw. das Quadrat gekennzeichneten Stellen wurden mit einer maximalen Verbreiterung von 5 nm übertragen. c) Durch die Auswertung des Höhenprofils ergibt sich ein Aspektverhältnis von etwa 11/15. d,e) Die PEO-Zylinder außerhalb der strukturierten Bereiche (Phasenbild) werden ebenfalls vollständig in das Gold in Form von Vertiefungen übertragen (REM-Aufnahme).

auf eine eher geringe Selektivität von PB und PEO bezüglich der Tintenspeicherung schließen lässt (Vergleich 7.7). Unter der Annahme von 15 nm breiten Linien ergibt sich somit für das Nanokontaktdruckverfahren bei Verwendung dieses Polymers ein Aspektverhältnis von etwa 11/15 bei der Strukturierung einer Goldoberfläche.

Eine nähere Betrachtung der Zylindermorphologie des Blockcopolymers, die sich an der Grenzfläche zum PS-Brush bildete, macht außerdem deutlich, dass diese mit gleicher Qualität in das gestempelte Gold übertragen wurde. In Abbildung 7.8d sind zur Verdeutlichung PEO-Zylinder auf der Stempelunterseite hervorgehoben, die sich in Form von Vertiefungen im Gold (e) an der gleichen Stelle befinden. Die zunächst zufällig erscheinende Topographie außerhalb der Labyrinthstruktur entspricht somit vollständig der übertragenen Zylindermorphologie, überlagert von Defekten in der granularen Goldschicht, die bereits nach der Präparation durch die Elektronenstrahlverdampfung vorhanden waren.

### 7.2.3 Symmetrische Strukturen unter Ausschluss der Zylindermorphologie

Da die Zylindermorphologie während der Mikrophasenseparation an der homogenen PS-Brush-Grenzfläche entsteht, kann in diesem Bereich nicht direkt Einfluss auf die Anordnung der PEO-Domänen und damit auf die in das Gold übertragene Struktur genommen werden. Eine Möglichkeit, die PEO-Zylinder innerhalb der im Master vorgegebenen Muster auszuschließen, besteht darin, die Abstände zwischen den hydrophilen Substratbereichen so weit zu reduzieren, dass es für das betrachtete asymmetrische PB-PEO energetisch günstiger wird, an der Substratgrenzfläche eine lamellare Morphologie auszubilden als eine Zylindermorphologie. In Abbildung 7.8a ist bereits zu erkennen, dass sich die Zylindermorphologie (linke Bildhälfte) durch Vorgabe eines Linienmusters mit einem Linienabstand von 120 nm vollständig unterdrücken lässt.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen des Nanokontaktdruckverfahrens werden hier zwei symmetrische Muster vorgestellt, innerhalb derer die PEO-Zylinder vollständig ausgeschlossen sind.

In Abbildung 7.9 sind strukturierter Master (AFM-Höhenbild), Stempelunterseite (AFM-Höhenbild) und gestempeltes Gold (REM-Aufnahme) eines Linienmusters (a) und eines Liniengitters (b) dargestellt. Die Linienabstände des in den PS-Brush geschriebenen Linienmusters innerhalb der in der Grafik markierten Bereiche 1, 2 und 3 betragen 180 nm, 120 nm und 90 nm bei einer Linienbreite von 60 nm. Zur optischen Abgrenzung sind die angrenzenden unstrukturierten Bereiche farblich unterlegt. Im Phasenbild der Stempelunterseite ist bereits zu erkennen, dass sich innerhalb dieser drei Bereiche keine PEO-Zylinder ausbilden konnten. Wird also ein maximaler PB-Bereich von 120 nm zwischen zwei PEO-Bereichen eingehalten, kann ein Linienmuster unter Ausschluss von PEO-Zylindern übertragen werden. Die durch das Schreiben senkrecht und waagrecht verlaufender Linien erzeugten Gitterpunkte (b) liegen ebenfalls jeweils 180 nm auseinander. Die Übertragung des Gitters in die Goldprobe erfolgte defektfrei.

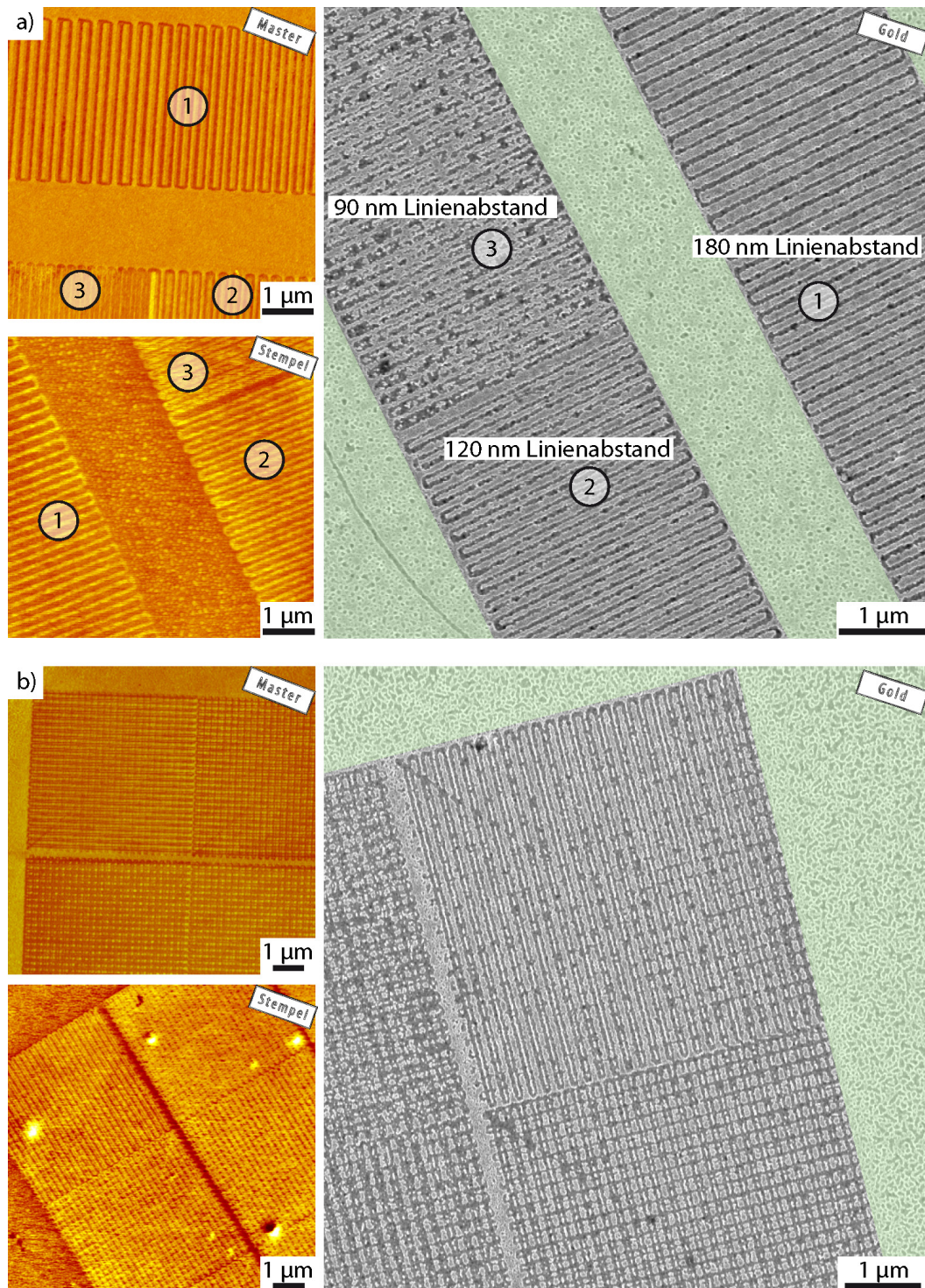


Abbildung 7.9: a) AFM-Höhenbild eines strukturierten Masters. Die Linienabstände in den Bereichen 1, 2 und 3 betragen jeweils 180 nm, 120 nm und 90 nm bei einer Linienbreite von 60 nm. AFM-Höhenbild des in den Blockcopolymerfilm übertragenen Masters (Stempel). REM-Aufnahme der gestempelten und anschließend geätzten Goldprobe. b) AFM-Höhenbild eines weiteren Masters. Strukturiert wurde hier ein Liniengitter. Der Abstand der Gitterpunkte beträgt 180 nm. AFM-Höhenbild des entsprechenden Bereichs auf der Stempelunterseite. REM-Aufnahme des gestempelten Goldes. Die durch die Zylindermorphologie des BCP erzeugte Struktur außerhalb der Muster wurde jeweils farblich unterlegt. Die Höhenskalen der AFM-Höhenbilder betragen jeweils 10 nm.

### 7.2.4 Alterung der Stempel

Nach Herstellung der Nanokontaktstempel (Abschnitt 5.1) wurden diese während jedes Stempelvorganges erneut mechanisch und chemisch beansprucht. Sowohl der aus Polyisopren bestehende Stempelkörper als auch der darunter liegende PB-PEO-Blockcopolymerfilm wurden dabei mehrfach für mehrere Minuten einer ODT/Ethanol-Lösung ausgesetzt und anschließend mit einem Stickstoffstrahl getrocknet. Danach wurden die Stempel auf die Goldproben aufgelegt. Um einen vollständigen Kontakt des BCP-Films mit der Goldoberfläche zu erreichen, wurden die Stempel mit leichtem Fingerdruck auf den Proben fixiert. Dabei kam es zu einer elastischen Verformung des vernetzten Polyisoprens. Die BCP-Filme wurden durch den Druck auf die Gold-Grenzflächen ebenfalls mechanisch beansprucht. Die Stempel lagerten außerdem nach ihrer Herstellung im Labor, wo sie Temperaturschwankungen, Sonnenlichteinstrahlung und Sauerstoff ausgesetzt waren.

Die Verwendung der Nanokontaktstempel als lithographisches Werkzeug unter den beschriebenen äußeren Einflüssen setzt eine Mindestanzahl von Stempelzyklen voraus. In Abbildung 7.10 sind die Ergebnisse einer Langzeitstudie zusammengefasst, bei der ein Nanokontaktstempel auf Alterungserscheinungen untersucht wurde. In die Morphologie des Polymerfilms wurde zunächst eine  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  große Linienstruktur übertragen. Der auf dem  $\text{SiO}_x$  präparierte PS-Brush (Vergleich Kapitel 4.2.1) wurde mit einer Auflagekraft von  $6 \mu\text{N}$  strukturiert, was eine Linienbreite von  $80 \text{ nm}$  ergab. Mittels Spincoating wurde ein  $30 \text{ nm}$  dicker PB-PEO-Film aus einer 1%igen PB-PEO/Toluol-Lösung auf dem Substrat präpariert und die Probe für  $12 \text{ h}$  in einer Toluol-Atmosphäre gelagert. Danach wurde der BCP-Film mit der 7%igen DCPO/PI-Mischung des Stempelkörpers bei  $155^\circ\text{C}$  vernetzt und der Stempel in warmem Zustand vom Master abgezogen. Insgesamt wurden mit diesem Stempel 13 Goldproben über einen Zeitraum von 10 Monaten gestempelt. Die REM-Aufnahmen zeigen jeweils zwei Ausschnitte der ersten, vierten und siebten gestempelten und anschließend geätzten Goldproben. Die Zeitspanne zwischen der Herstellung der ersten und vierten Probe betrug  $30 \text{ min}$ , die siebte Probe wurde, wie auch alle weiteren, zehn Monate später gestempelt.

Bei den gezeigten Stempelvorgängen wurde dieselbe 0,1%ige ODT/Ethanol-Lösung als Tinte verwendet. Diese wurde jeweils für  $2 \text{ min}$  auf die Stempelunterseite aufgetropft, die danach mit Ethanol gespült und mit einem Stickstoffstrahl getrocknet wurde. Anschließend wurde je  $2 \text{ min}$  gestempelt und die Goldproben so lange geätzt, bis das Gold an den ungeschützten Bereichen vollständig entfernt war. Ein Vergleich der REM-Bilder zeigt, dass das Linienmuster in alle drei gezeigten Proben defektfrei übertragen wurde. Die in den Aufnahmen des vierten und siebten Stempels zu sehenden schwarzen Bereiche sind wahrscheinlich auf organische Verunreinigungen zurückzuführen, die während des nasschemischen Ätzens oder der anschließenden Probenpräparation für die REM-Aufnahmen entstanden sind. Die in den Nahaufnahmen (rechte Seite) bestimmte Linienbreite der geätzten Linien betrug jeweils  $80 \text{ nm}$ , was im Rahmen der Messgenauigkeit exakt der Mastervorgabe entspricht. Bei genauerer Betrachtung ist deutlich zu erkennen, dass auch das durch die Morphologie des Blockcopolymerfilms, die sich während der Mikrophasenseparation auf dem unstrukturierten PS-Brush gebildet hat, erzeugte Muster in den drei gezeigten Bildausschnitten übereinstimmt.

Die Stempelunterseite zeigt somit auch nach zehntonatiger Lagerung keine sich auf das Stempelergebnis auswirkenden Alterungserscheinungen. Sowohl die durch das

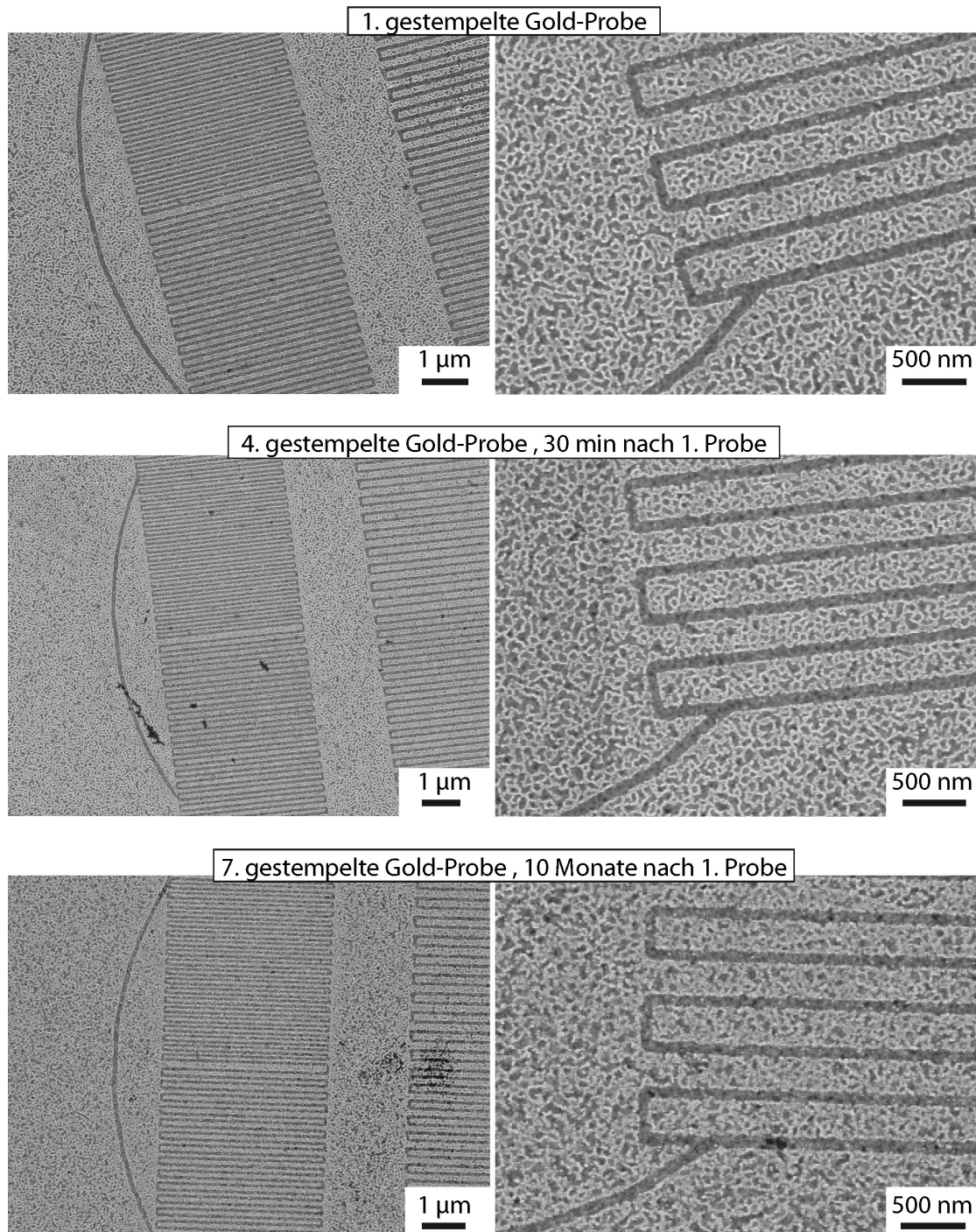


Abbildung 7.10: REM-Aufnahmen von drei mit demselben Stempel über einen Zeitraum von zehn Monaten hergestellten Goldproben. Wie der Vergleich der ersten (oben), vierten (Mitte) und siebten (unten) gestempelten Probenoberfläche zeigt, wurden auch nach zehnmönatiger Lagerung des Stempels sowohl die im Master definierte Linienstruktur als auch das durch die Morphologie des BCP erzeugte Muster identisch in das Gold übertragen.

vorgegebene hydrophile Linienmuster induzierte Morphologie, bestehend aus liegenden PEO-Zylindern oder -Lamellen, als auch die durch Volumenverhältnis und Mikrophasen-separation bestimmte Morphologie in den umliegenden Bereichen bleiben intakt. Einzig eine leichte Versprödung des Stempelkörpers konnte beobachtet werden, was jedoch keinen Einfluss auf die Qualität des Blockcopolymerfilms und die Tintenaufnahme zu haben scheint.

### 7.2.5 Grenzflächenmorphologie

#### Interpretation der AFM-Aufnahmen

Die Möglichkeit, den BCP-Film nach der Selbstassemblierung vom Substrat abzu-ziehen, lässt die Untersuchung der BCP-Morphologie, die sich unmittelbar an der Substrat/BCP-Grenzfläche ausgebildet hat, zu. Dies dient zum einen dem allgemeinen Studium der Grenzflächenmorphologie des BCP und deren Steuerung durch das Substrat. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können zum anderen für die Optimierung des Nanokontaktdruckverfahrens genutzt werden.

In den bisher betrachteten Fällen wurde an der Grenzfläche zu der nicht editierten Brush-Oberfläche eine Morphologie beobachtet, bestehend aus senkrecht zur Oberfläche stehenden Zylindern der einen Komponente, eingebettet in eine Matrix der anderen Komponente (Abbildung 7.11 blauer Pfeil). Das asymmetrische Volumenverhältnis des untersuchten PB-PEO lässt darauf schließen, dass die Zylinder aus den kürzeren PEO-Blöcken der Polymere bestehen, während die längeren PB-Blöcke die umgebende Matrix bilden (Vergleich Kapitel 2.1.3).

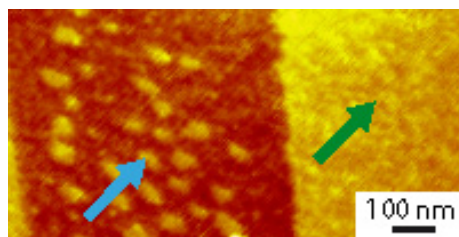


Abbildung 7.11: AFM-Phasenbild einer Stempelunterseite. An der PS-Brush/BCP-Grenzfläche entsteht eine Zylindermorphologie (blauer Pfeil). An der  $\text{SiO}_x$ /BCP-Grenzfläche bildet sich eine PEO-Lamelle (grüner Pfeil).

Auf den hydrophilen Substratbereichen wird die Grenzfläche von nur einer Domäne gebildet (Abbildung 7.11 grüner Pfeil). Die starke Affinität des polaren PEO zu hydrophilen Oberflächen lässt darauf schließen, dass es sich bei dieser Domäne um PEO handelt. Die bisherigen AFM-Höhen- und Phasenbilder zeigen außerdem, dass sich an der Grenzfläche zu den editierten hydrophilen Substratbereichen dieselbe Komponente befindet, die auch die Zylinder bildet. Die Farbe bzw. die AFM-Phasenlage stimmt jeweils in beiden Fällen überein.

Das durch die Zylindermorphologie vorgegebene Muster wird mit der gleichen Qualität in das Gold übertragen wie das vorgegebene Muster. Diese Beobachtung, kombiniert mit der Tatsache, dass in den AFM-Aufnahmen kein Farbunterschied zu erkennen ist, lässt den Schluss zu, dass die Zylinder bis an die PS-Brush/BCP-Grenzfläche reichen. Denkbar wäre nun eine dünne PB-Lamelle zwischen PEO-Zylinder und Grenzfläche, die in den AFM-Phasenbildern aufgrund starken Tappings unerkannt bleibt. Allerdings würde diese den Tintentransport zwischen Zylinder und Goldoberfläche begünstigen, wodurch sich Vertiefungen im Gold mit Durchmessern kleinerer als auf der Stempelun-

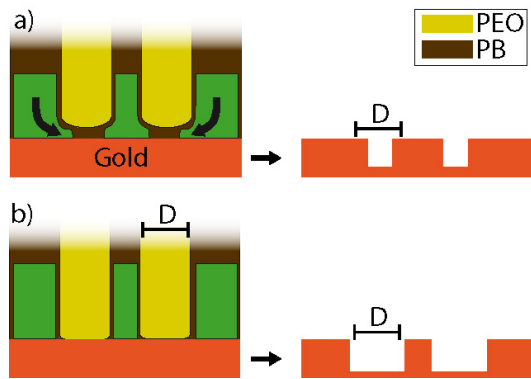


Abbildung 7.12: Schema möglicher Zylindermorphologien. a) Zwischen PEO-Zylinder und Gold befindet sich eine dünne PB-Schicht, die es den Tintenmolekülen ermöglicht, unter die Zylinder zu diffundieren. Beim Ätzen entstehen Vertiefungen mit einem Durchmesser kleiner der Zylinderdurchmesser  $d$ . b) Die Zylinder reichen bis zur Grenzfläche. Das Zylindermuster wird ohne Verkleinerung des Durchmessers in das Gold übertragen.

terseite gemessenen Zylinderdurchmesser ergäben (Abbildung 7.12). Ein Unterschied in der Phasenlage wurde außerdem auch bei schwächerem Tapping nie beobachtet.

### Auswirkungen der BCP-Filmdicke auf die Morphologie

Um ein genaueres Bild der Grenzflächenmorphologie zu bekommen, wurde eine Stempelreihe, bestehend aus vier Stempeln, präpariert, bei der die Filmdicke des BCP systematisch variiert wurde.

Die BCP-Filme wurden mittels Spincoating auf die Substrate aufgebracht. Um die Filmdicke zu variieren, wurden jeweils bei gleicher Drehzahl  $\omega$  PB-PEO/Toluol-Lösungen unterschiedlicher Konzentration  $c$  verwendet. Die dabei erzielten Filmdicken wurden über identisch präparierte Referenzproben durch Reflektometermessungen bestimmt. Somit konnte eine mögliche Kristallisation der weiter prozessierten Filme aufgrund von Temperaturschwankungen während und nach den Messungen ausgeschlossen werden. In Tabelle 7.1 sind die gemessenen konzentrationsabhängigen Filmdicken aufgeführt.

$c$ (%)	$\omega$ (U/min)	$d$ (nm)
1	2000	44
0,085	2000	36
0,75	2000	30
0,625	2000	21

Tabelle 7.1: Die Tabelle zeigt die mit einem Reflektometer gemessenen Schichtdicken  $d$  in Abhängigkeit zur Konzentration  $c$  des BCP in Toluol bei fester Drehzahl  $\omega$ .

In die Master der untersuchten Proben wurde zunächst jeweils eine Gitter- und eine Linienstruktur geschrieben. Nach der Präparation der Polymerfilme wurden die Proben für 12 h in Toluol annealt. Die Stempel wurden dann bei 160 °C für 30 min vulkanisiert, von der Heizplatte genommen und in erwärmtem Zustand vom Substrat abgezogen. Anschließend wurden die in die BCP-Filme übertragenen Strukturen mit dem AFM im Tapping Mode abgebildet. Auf die Stempel wurde eine 0,1 mmol ODT/Ethanol-Lösung aufgetropft. Nach 2 min wurden diese mit Ethanol gespült und mit einem Stickstoffstrahl trocken geblasen. Die Stempeldauer auf den 25 nm dicken Goldproben betrug 2 min. Das Gold wurde so lange geätzt, bis ein deutlicher optischer Kontrast zwischen geschützten und ungeschützten Bereichen zu erkennen war. Die Untersuchung der Oberflächen der geätzten Goldproben wurde mit dem REM

durchgeführt. In Abbildungen 7.13 sind die AFM-Aufnahmen der Stempelunterseiten und REM-Aufnahmen der gestempelten Goldproben der aus den Filmdicken 44 nm, 36 nm und 30 nm präparierten Stempel St<sub>44</sub>, St<sub>36</sub> und St<sub>30</sub> gezeigt. Die Ergebnisse des aus dem 21 nm dicken BCP-Films hergestellten Stempels entsprachen denen von St<sub>30</sub> und werden daher nicht gesondert diskutiert.

#### 44 nm Filmdicke

Im AFM-Höhenbild ist außerhalb der Gitterstruktur eine Morphologie, bestehend aus senkrecht zur Grenzfläche stehenden PEO-Zylindern in einer PB-Matrix, zu sehen. Die Korrelationslänge  $L_0$  beträgt etwa 60 nm. Eine Zylindermorphologie wurde bei allen weiteren hergestellten BCP-Filmen dicker als 44 nm beobachtet, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich hierbei um eine energetisch stabile Morphologie handelt. Mit der AFM-Analyse-Software Gwyddion wurde der prozentuale Anteil der PEO-Komponente an der PS-Brush/BCP-Grenzfläche auf 35 % bestimmt. Dies entspricht etwa dem Massenverhältnis zwischen dem PEO-Block und dem PB-Block von 0,4. PS-Brush verhält sich somit bezüglich der Benetzungseigenschaften der beiden Komponenten neutral. Ein Modell der beschriebenen Morphologie ist in Abbildung 7.18a dargestellt.

Die PEO-Komponente ordnete sich entlang des vorgegebenen Musters an, wodurch sich eine defektfreie Übertragung vom Stempel in das Gold ergab.

#### 36 nm Filmdicke

Die PEO-Komponente lagerte sich ebenfalls entlang des Musters an.

Bei dieser Filmdicke bildete sich jedoch keine regelmäßige Zylindermorphologie an der Grenzfläche zum unstrukturierten PS-Brush, sondern PEO-Lamellen mit Durchmessern von 60–100 nm. Eine mögliche Erklärung für die Entstehung der PEO-Lamellen ist die folgende:

Nach dem Spincoating des BCP-Films bildete sich zunächst eine Zylindermorphologie, die jedoch bei dieser geringen Filmdicke instabil war. Nach dem Auftropfen des PB-affinen Polyisoprens tendierte die PB-Komponente dazu, die PI/BCP-Grenzfläche zu benetzen. Durch das Erwärmen des Polymers wurde die Diffusion der Moleküle gesteigert und es fand ein Umordnungsprozess statt, in dem die zunächst senkrecht stehenden PEO-Zylinder von der PI/BCP-Grenzfläche in Richtung der PS-Brush/BCP-Grenzfläche verdrängt wurden, dort mit nächsten Nachbarn fusionierten und schließlich liegende Lamellen bildeten. Eine durchgehende liegende PEO-Lamelle an der PS-Brush/BCP-Grenzfläche wurde jedoch unabhängig von der Filmdicke bei keinem der hergestellten Stempel beobachtet. Sie wurde vermutlich aufgrund des fehlenden Attraktivitätsunterschieds zwischen PB und PEO zum PS-Brush aus energetischen Gründen nicht realisiert. Der prozentuale Flächenanteil der PEO-Komponente an der PS-Brush/BCP-Grenzfläche wurde ebenfalls bestimmt und blieb, verglichen mit St<sub>44</sub>, unverändert. Das BCP tendiert vermutlich aufgrund der neutralen Benetzungseigenschaften dazu, dieses Verhältnis zu realisieren. Die ursprünglich in den Zwischenräumen der PEO-Lamellen verbliebenen PEO-Zylinder hätten dementsprechend zu einer erhöhten und damit instabilen Oberflächenbelegung der PEO-Komponente geführt. Sie zogen sich daher in die PB-Matrix zurück und bildeten vollständig von PB umgebene PEO-Domänen. Die beschriebenen Umordnungsprozesse sind in Abbildung 7.18b durch die schwarzen Pfeile angedeutet.



Die Übertragung der Grenzflächenmorphologie in das Gold erfolgte defektfrei.

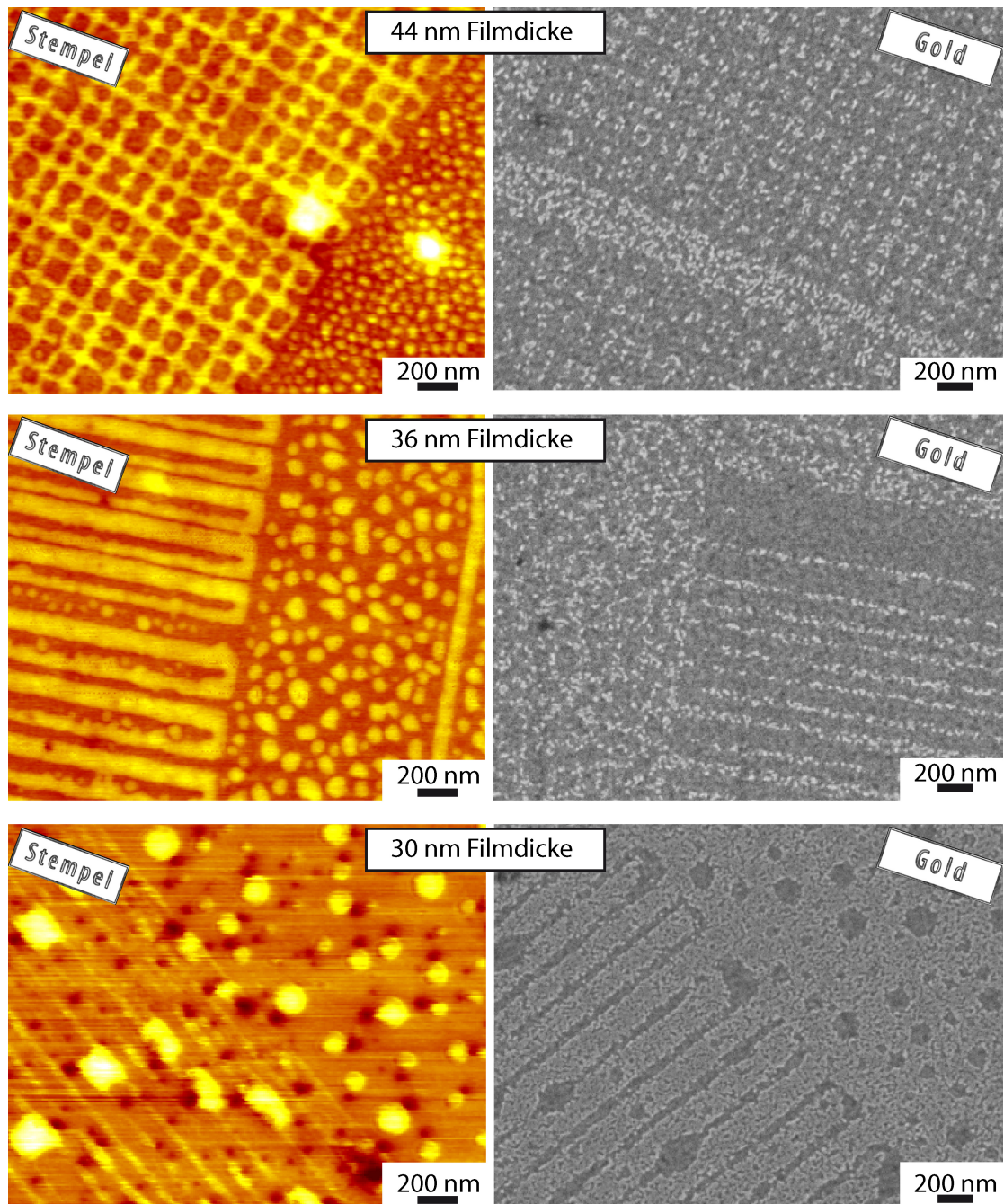


Abbildung 7.13: AFM-Höhenbilder der drei aus den BCP-Filmdicken 44 nm, 36 nm und 30 nm hergestellten Stempel und die dazugehörigen REM-Aufnahmen der gestempelten und geätzten Goldproben. Die Höhenskalen der Tapping-Mode-Aufnahmen betragen jeweils 20 nm.

### 30 nm Filmdicke

Das AFM-Höhenbild zeigt, dass sich die PEO-Komponente auf dem vorgegebenen Liniennmuster anlagerte.

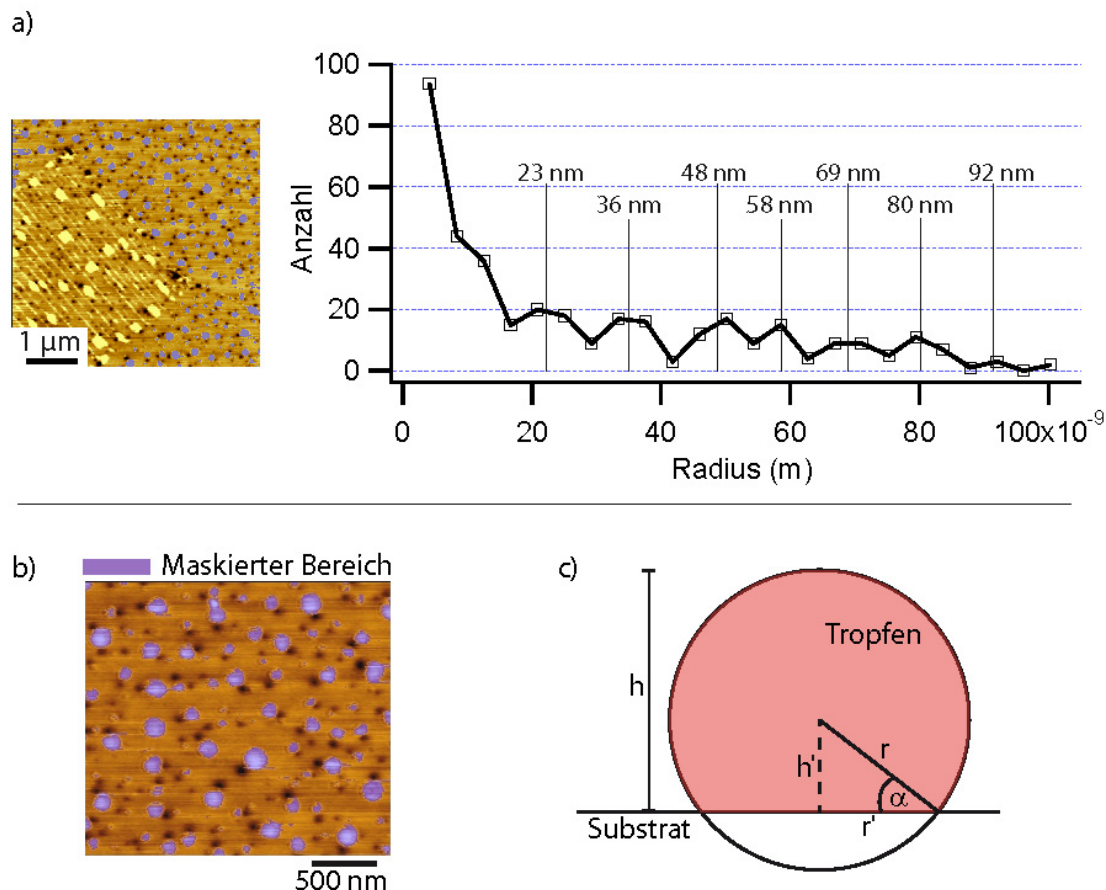


Abbildung 7.14: a) Größenverteilung der runden PEO-Bereiche (blau maskiert) an der Grenzfläche zum unstrukturierten PS-Brush. Im Diagramm sind die ermittelten Radien  $r'$  dieser maskierten Bereiche über ihre Anzahl aufgetragen. Es sind lokale Maxima zu erkennen, die jeweils etwa 10 nm auseinander liegen, was für eine Quantisierung von  $r'$  und damit der Tropfenvolumina spricht. b) Ausgehend von einem konstanten Benetzungswinkel lässt sich dieser bei einem bestimmten Polymergesamtvolume und der relativen Fläche der PEO-Bereiche über die gezeigten geometrischen Beziehungen berechnen.

Die tropfenförmigen PEO-Bereiche an der Grenzfläche zum unstrukturierten PS-Brush lassen darauf schließen, dass der BCP-Film aufgrund der geringen Filmdicke während der Probenpräparation entnetzte. Die Bereiche um die BCP-Tropfen bestehen demnach aus der DCPO/PI-Mischung. Die Entnetzung fand vermutlich während des Erwärms des Polymerfilms statt, da bis zum Zeitpunkt des Auftropfens der DCPO/PI-Mischung optisch keine Entnetzung festgestellt worden war. Während des Erwärms wurde dann dem System Energie zugeführt, wodurch der bereits metastabile Zustand instabil wurde und das BCP begann, Tropfen auf der PS-Brush-Oberfläche zu bilden. Auf dem strukturierten Bereich dienten die hydrophilen Linien als Pinningzentren für das BCP, weshalb sich dort die Tropfen immer zwischen zwei benachbarten Linien ausbreiteten. Die Oberflächenbelegung der PEO-Komponente wurde ebenfalls mit der Software Gwyddion bestimmt und ergab etwa 12,5%. Dieser verglichen mit den Werten bei 44 nm und 36 nm Filmdicke sehr kleine Wert spricht ebenfalls für eine Entnetzung des BCP.

Es wurde eine Bestimmung der Größenverteilung der runden PEO-Bereiche (blau markiert) an der Grenze zum unstrukturierten PS-Brush durchgeführt (Abbildung 7.14a). Im gezeigten Diagramm ist die jeweilige Anzahl der im AFM-Bild markierten kreisförmigen Bereiche über den dazugehörigen Radius aufgetragen. Bei der Markierung der entsprechenden Bereiche innerhalb des AFM-Bildes wurde darauf geachtet, dass nur die runden PEO-Bereiche berücksichtigt wurden. Allerdings konnte eine fälschliche Markierung einzelner Pixel oder mehrerer zusammenhängender Pixel nicht vermieden werden. Die Ergebnisse unterhalb eines Radius von  $r' = 17$  nm sind auf diesen Effekt zurückzuführen und werden daher bei der Interpretation der Daten nicht berücksichtigt. Über einem Radius von 17 nm sind lokale Maxima innerhalb der Kurve zu erkennen, die ab  $r' = 36$  nm mit einer Regelmäßigkeit von etwa 10 nm auftreten. Hierbei handelt es sich offensichtlich um eine Quantisierung der Tropfenradien. Die Tropfengröße bzw. die Größe deren Kontaktfläche folgt einem systematischen Verlauf, bei dem bestimmte Tropfendurchmesser bevorzugt werden. Um diese Quantisierung der Radien der PEO-Bereiche ( $r'$ ) in Beziehung zu den Tropfenradien  $r$  und Tropfenhöhen  $h$  setzen zu können, wurde über folgende Überlegungen ein mittlerer Benetzungswinkel  $\phi$  der BCP-Tropfen bestimmt:

Abbildung 7.14b zeigt einen Ausschnitt der in a gezeigten AFM-Aufnahme. Die Anzahl der entnetzten BCP-Tropfen in dem untersuchten Feld beträgt  $N_{Tropfen} = 131$ . Sie bilden 12,43% der untersuchten Oberfläche, was bei einer Gesamtfläche von  $V_{Ges} = 5,23 \mu\text{m}^2$  einem Flächenanteil von  $0,64 \mu\text{m}^2$  entspricht. Das Gesamtvolumen des betrachteten BCP-Films beträgt somit:

$$V_{Ges} = 5,23 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot 30 \cdot 10^{-9} \text{ m} . \quad (7.1)$$

Jeder Tropfen kann in erster Näherung durch eine Kugelkalotte (Kugelsegment) beschrieben werden. Die Formel dafür lautet (Abbildung 7.14c) [153]:

$$V_{KS} = \frac{h^2\pi}{3}(3r - h) . \quad (7.2)$$

Die Höhe  $h$  und der Radius  $r$  können nun durch  $r'$  und den Winkel  $\alpha$  ausgedrückt werden:

$$r = \frac{r'}{\cos\alpha} , \quad (7.3)$$

$$h = r + h' = \frac{r'}{\cos\alpha} + r'\tan\alpha . \quad (7.4)$$

Durch Einsetzen von Gl. 7.3 und Gl. 7.4 in Gl. 7.2 ergibt sich für  $V_{KS}$ :

$$V_{KS} = \frac{\pi}{3} \cdot \left(\frac{r'}{\cos\alpha} + r'\tan\alpha\right)^2 \cdot \left(\frac{2r'}{\cos\alpha} - r'\tan\alpha\right) . \quad (7.5)$$

Wird nun das Gesamtvolumen gleich der Summe der Einzelvolumina der Tropfen gesetzt, ergibt sich numerisch für den Winkel  $\alpha$  ein Wert von etwa

$$\alpha \approx 49^\circ \quad (7.6)$$

$r'$ (nm)	$r$ (nm)	Höhe der Tropfen (nm)
23	35	62
36	55	96
48	73	128
58	88	155
69	105	184
80	121	213
92	140	246

Tabelle 7.2: Tropfenradien  $r$  und -Höhen  $h$ , berechnet aus den Radien  $r'$  der Kontaktflächen der Tropfen.

und für den Benetzungswinkel entsprechend:

$$\phi \approx 139^\circ . \quad (7.7)$$

Unter der Annahme eines konstanten Benetzungswinkels können nun die Radien  $r$  und Höhen  $h$  der Tropfen in Abhängigkeit von den im Diagramm 7.14a bestimmten  $r'$  berechnet werden (Tabelle 7.2).

Die mittlere Differenz eines Radius zum nächstgrößeren beträgt  $\Delta = 15$  nm. Berücksichtigt werden muss hierbei jedoch, dass das Ergebnis von der Qualität der mittels der Software Gwyddion erzeugten Maskierung und den daraus ermittelten Werten abhängt. Zusätzlich wurde von einem konstanten Benetzungswinkel ausgegangen. Die ermittelten Werte ergeben somit eine erste Näherung für die tatsächlichen Tropfenradien  $r$ . Für die weitere Diskussion werden die aus den sieben Maxima bestimmten Radien der PEO-Bereiche  $r'$  durch den Index  $n$  ( $n = 1, 2, \dots, 7$ ) voneinander unterschieden. Unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten  $r'$  und der durch die unterschiedlichen Grenzflächen der Tropfen vorgegebenen Randbedingungen werden im Folgenden zwei Modelle vorgestellt, die eine Quantisierung der Volumina erklären. Beiden Modellen liegen folgende Randbedingungen zugrunde:

- Das Polyisopren umschließt die Tropfen annähernd vollständig. Aus energetischen Gründen bildet sich an den PI/BCP-Grenzflächen eine Lamellen-Morphologie, die nicht parallel zum Substrat ausgerichtet, sondern eine zwiebelschalenähnliche Hülle der Tropfen bildet. Aufgrund ihrer Affinität zu PI befindet sich die PB-Komponente an der PI/BCP-Grenzfläche.
- Die Auswertung der AFM-Aufnahmen zeigt, dass an der Grenzfläche zum Polystyrol-Brush immer eine parallel zum Substrat liegende PEO-Lamelle entsteht, die gewissermaßen den „Fuß“ des Tropfens bildet.
- Beide Modelle basieren auf den experimentell bestimmten  $r'$ .

Die nachfolgend beschriebenen Modelle sind schematisch in Abbildung 7.17 dargestellt.

- **Modell A**

Der Einfluss der PI-Grenzfläche auf die Morphologie im Innern der Tropfen ist möglicherweise so stark, dass sich die lamellare Morphologie bis in den Kern fortsetzt, sich also eine zwiebelschalenartige Struktur ausbildet. Die Tropfendurchmesser in horizontaler Richtung sind dann durch die Bedingung  $2r = nL_0$  (siehe Abschnitt 2.1.4) vorgegeben. Unter Berücksichtigung der jeweiligen  $r'_n$  ergeben sich dann unterschiedliche Benetzungswinkel, im Gegensatz zu der oben beschriebenen Rechnung, bei der der Winkel als konstant angenommen wurde.

Schematisch sind die Tropfenmorphologien für alle sieben  $r'_n$  in Abbildung 7.17a gezeigt. Bei  $r'_1$  besteht der Tropfen aus einem „PEO-Fuß“, umgeben von einer  $L_0/4$  dicken PB-Lamelle, die die PI/BCP-Grenzfläche bildet. Der vertikale Durchmesser beträgt  $L_0$ . Bei der nächsten stabilen Tropfengröße ( $r'_2$ ) entsteht innerhalb des PEO ein PB-Kern. Das PEO bildet also eine  $L_0/2$  dicke Schale, die den  $L_0$  dicken Kern umschließt, wodurch sich eine Gesamtbreite des Tropfens von  $2L_0$  ergibt. Diese Entwicklung lässt sich für alle weiteren  $r'_n$  fortsetzen.

Eine solche Zwiebelmorphologie wurde beispielsweise schon bei der Herstellung von Blockcopolymer-Nanopartikeln beobachtet [154–157]. In Abbildung 7.15 ist eine Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahme von 200–300 nm großen BCP-Kugeln gezeigt (Higuchi et al. [154]). Die Kugeln bestehen aus symmetrischem PS-PI. Für die TEM-Aufnahme wurde die PI-Komponente mit  $\text{OsO}_4$  eingefärbt (dunkel). Die Morphologie besteht aus Lamellen, die zwiebelschalenförmig (onion-like) um einen Kern angeordnet sind.

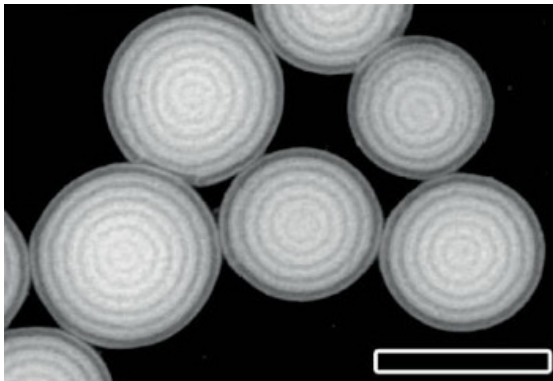


Abbildung 7.15: TEM-Aufnahme von Blockcopolymer-Nanopartikeln. Innerhalb der von Higuchi et al. untersuchten, aus symmetrischem PS-PI bestehenden Kugeln bildet sich eine zwiebelschalenförmige BCP-Morphologie aus. Für die Abbildung mit dem TEM wurde die PI-Komponente mit  $\text{OsO}_4$  eingefärbt. Die Länge des Messbalkens entspricht 300 nm (Grafik verwendet mit Erlaubnis von John Wiley and Sons: [Macromolecular Rapid Communications] [154], copyright (2010)).

Um diese zwiebelschalenförmige, lamellare Morphologie zu realisieren, müssen bei den gegebenen  $r'_n$  Benetzungswinkel gewählt werden, die mit  $r'_n$  zunehmend deutlich größer sind als der berechnete konstante Wert von  $\phi \approx 139^\circ$ . Die Volumenentwicklung der Kugelkalotten in Abhängigkeit von  $r'_n$  für dieses Modell ist in 7.17c dargestellt (rot). Wird die Volumenberechnung bei konstantem  $\phi = 139^\circ$  durchgeführt, was dem experimentell bestimmten Gesamtvolumen des Polymers entspricht, ergibt sich ein deutlich flacherer Verlauf (blau). Die Realisierung der beschriebenen Schalenmorphologie benötigt demnach wesentlich mehr Polymer, als dem System zur Verfügung steht, und ist deshalb mit den experimentellen Ergebnissen nicht vereinbar. Die Volumenzunahme des jeweils nächstgrößeren Tropfens lässt sich durch eine andere mögliche Morphologie im Innern der Tropfen reduzieren, die im folgenden Modell B beschrieben wird.

- **Modell B**

Ebenfalls denkbar wäre, dass der Einfluss der Grenzflächen nicht groß genug ist, um die Morphologie tiefer ins Innere des Tropfens zu steuern. Ausgehend von der PB-PEO-Schale an der PI/BCP-Grenzfläche, die sich aufgrund der hohen Affinität des PB zu PI bildet, entstehen im Innern zunächst eine PEO-Kugel ( $r'_3$ ), dann zwei PEO-Kugeln oder -Zylinder ( $r'_3$ ). Bei den nächsten Schritten wären drei, vier und fünf Zylinder denkbar, wodurch sich ebenfalls eine Quantisierung der Volumina ergeben würde. Die Volumenzunahme des nächstgrößeren Tropfens wäre hier allerdings nicht so groß wie in Modell A (siehe Abbildung 7.17b).

Jeon et al. haben die Morphologie von symmetrischem PS-PB, gemischt mit reinem Polystyrol, untersucht. Abhängig vom Mischungsverhältnis ergaben sich zwiebelschalenförmige, aber auch komplexe Kugel- und Torus-Morphologien. In Abbildung 7.16 sind TEM-Aufnahmen der hergestellten Nanokugeln gezeigt. Das Gewichtsverhältnis zwischen PS-PB ( $M_n = 85000$  amu) und PS ( $M_n = 9950$  amu) betrug hierbei 0,5. Durch die Beimengung von Homopolymer wurde ein asymmetrisches Volumenverhältnis zwischen PS und PB erzielt, weshalb sich in diesem Fall, abhängig vom Kugeldurchmesser, elliptisch verformte PB-Kugeln und PB-Toren, eingebettet in PS, bildeten. Dabei entsprach das Verhältnis von Kugeldurchmesser zu  $L_0$ , z.B. im Fall b, ungefähr 2,5 [158].

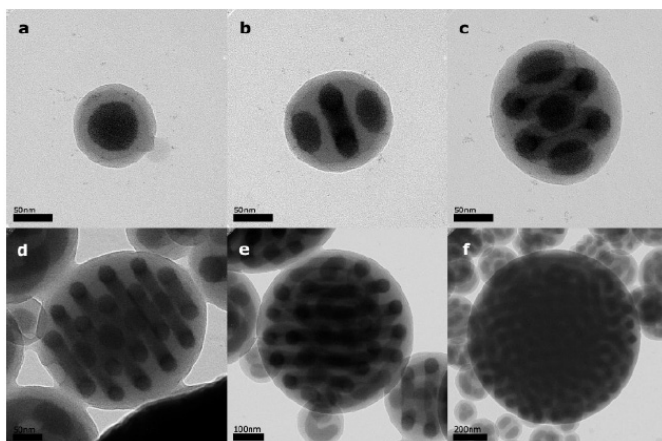


Abbildung 7.16: TEM-Aufnahme von Blockcopolymer-Nanopartikeln. Die Kugeln bestehen aus einer Mischung von symmetrischem PS-PB mit PS-Homopolymer, weshalb sich in diesem Fall, abhängig vom Kugeldurchmesser, komplexe Morphologien aus elliptisch verformten PB-Kugeln und -Toren gebildet haben (Grafik verwendet mit Erlaubnis von [158]. Copyright (2007) American Chemical Society).

Um dieses Ergebnis mit dem hier diskutierten Modell vergleichen zu können, muss zusätzlich die lamellare Schale berücksichtigt werden, wodurch ein Verhältnis von Durchmesser zu  $L_0$  von 4,5 entsteht. Auf dieser Grundlage ergibt sich für das hier beschriebene Modell für  $r'_6$ , das vergleichbar mit dem in Abbildung 7.16b gezeigten Fall ist, ein deutlich geringeres Volumen als im Modell A, bei dem das Verhältnis 5 betragen würde. Diese Volumendifferenz wirkt sich vor allem bei großen Tropfen aus, was wiederum eine hohe Gesamtvolumendifferenz der beiden Modelle bewirkt.

Die Höhen und Radien, die sich im Modell B ergeben, wurden auf Basis der Konstruktion des Schemas abgeschätzt und ergeben daher nur eine erste Näherung der Tropfenvolumen. Diese sind für das Modell B ebenfalls im Diagramm 7.17c aufgetragen (grün). Das Gesamtvolumen der Tropfen liegt hier deutlich näher am experimentell bestimmten Volumen als bei A, weshalb Modell B die experimentellen Beobachtungen besser beschreibt.

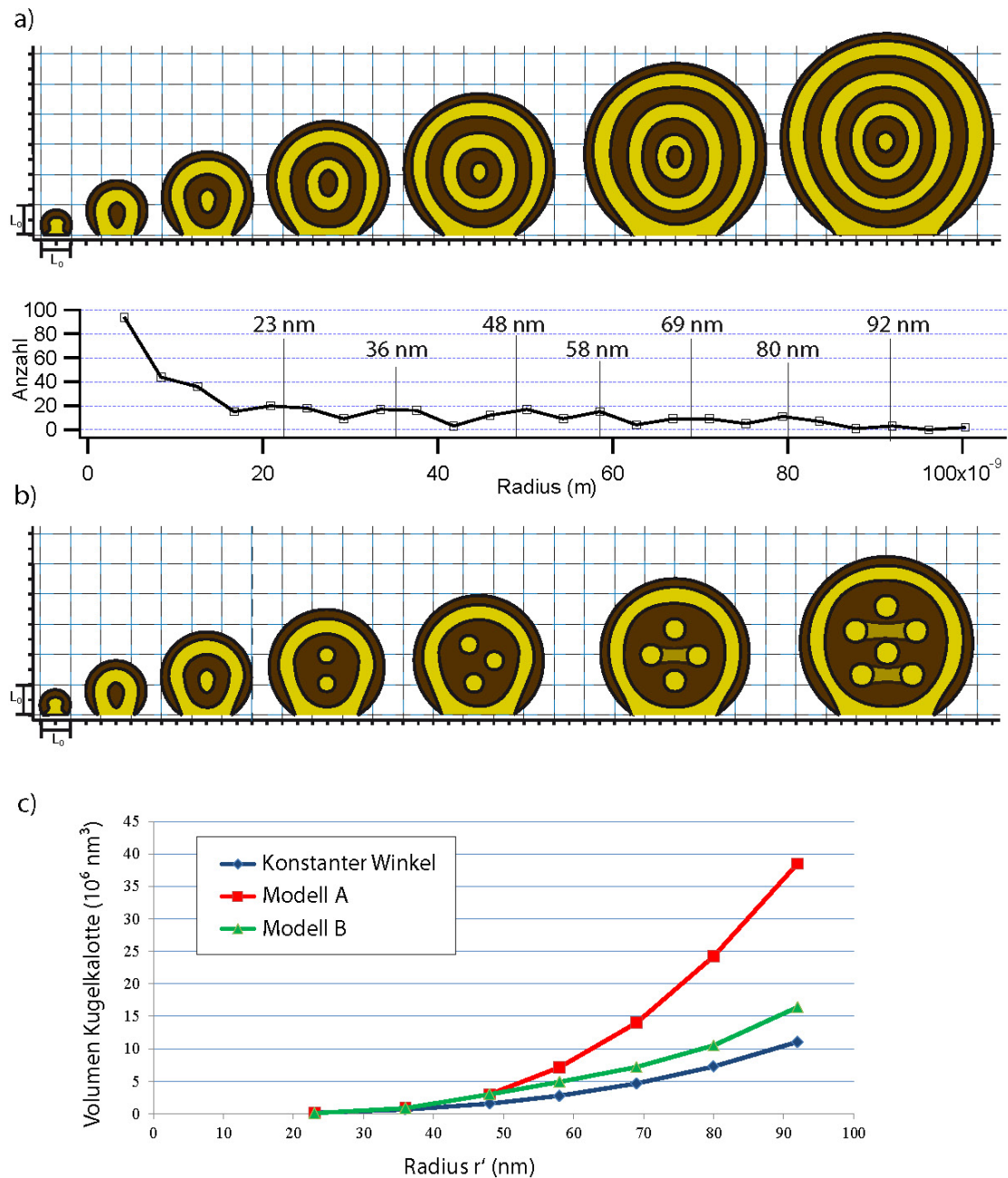


Abbildung 7.17: a) Modell A: Aufgrund der starken Affinität des PB-Blocks zu PI bildet sich an der Grenzfläche eine lamellare Morphologie. Der Einfluss dieser Grenzfläche ist so groß, dass die Tropfen vollständig aus zwiebel-schalenförmigen Lamellen aufgebaut sind. Die Breite der Tropfen ist dann durch  $2r = nL_0$  vorgegeben. b) Modell B: Der Einfluss der Grenzfläche ist nicht groß genug, um das Innere der Tropfen zu beeinflussen, weshalb sich hier die aus vorherigen Untersuchungen bekannten PEO-Zylinder bzw. -Kugeln bilden. Durch die Steigerung der Anzahl dieser Zylinder erfolgt ebenfalls eine Quantisierung. Das Volumen eines Tropfens ist ab  $r'_4$  jedoch geringer als im Modell A und liegt somit näher am experimentell bestimmten Gesamtvolumen. c) Im Diagramm sind die Volumina der Kugelkalotten in Abhängigkeit von  $r'_n$  für Modell A, Modell B und konstanten Benetzungswinkel  $\phi = 139^\circ$  aufgetragen.

Eine Betrachtung des gestempelten und geätzten Goldes zeigt, dass die Qualität der kreisförmigen, geätzten Stellen unabhängig vom Radius und damit der Tropfenhöhe war. Die Morphologie im Innern der Tropfen beeinflusst also das Stempelergebnis nicht. Demnach reicht eine  $L_0/4$  dicke PEO-Lamelle aus, um die Tintendiffusion effektiv zu hemmen.

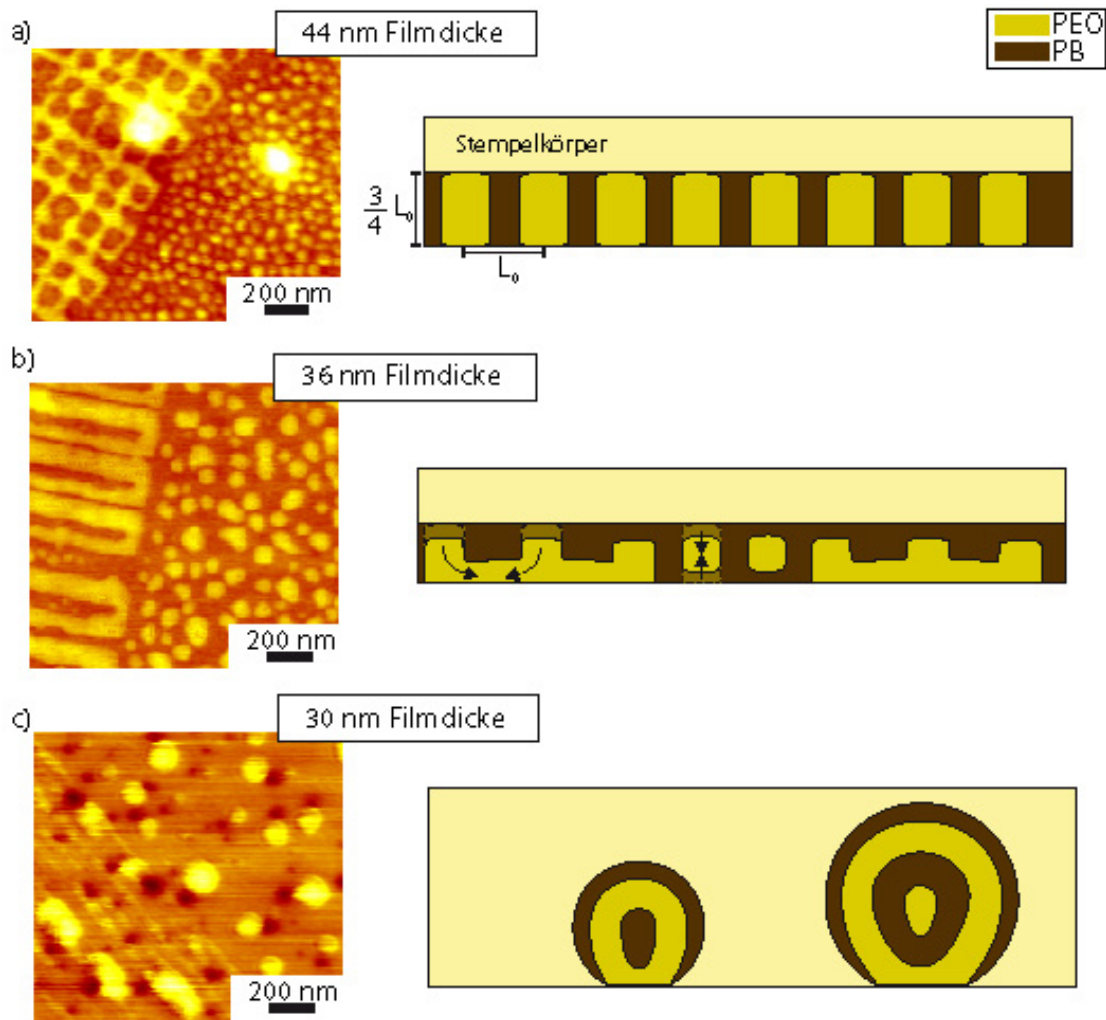


Abbildung 7.18: a) AFM-Höhenbild eines aus 44 nm dickem BCP-Film hergestellten Stempels. Das zugehörige Morphologie-Modell zeigt senkrecht stehende PEO-Zylinder (gelb) in einer PB-Matrix (braun). b) AFM-Höhenbild und Modell eines 36 nm dicken BCP-Films. Die Bildung der PEO-Lamellen bzw. Bildung der PB-Bereiche an der PB-Brush/BCP-Grenzfläche ist durch Pfeile angedeutet. c) AFM-Höhenbild und Modell eines entnetzten, ursprünglich 30 nm dicken Films. Das BCP bildet Tropfen auf dem PS-Brush, die in der AFM-Aufnahme als kreisförmige Bereiche zu sehen sind. An der Grenzfläche befindet sich eine PEO-Lamelle. Im Innern der Tropfen bildet das PB-PEO aufgrund der Affinität des PB zum PI (Stempelkörper) wahrscheinlich für kleine Tropfen eine Zwiebelmorphologie aus. Ab einer bestimmten Tropfengröße entstehen dann, umschlossen von einer PB-PEO-Schale, PEO-Zylinder bzw. -Kugeln. Das Tropfenvolumen und damit die Tropfenkontaktfläche sind durch die diskontinuierliche Zunahme der Anzahl dieser Zylinder bzw. Kugeln quantisiert.



Wird ein aus dem Volumenverhältnis abgeleitetes Flächenverhältnis der beiden Blöcke von 0,35 angenommen, ergibt sich für diese erste PEO-Lamelle eine Dicke von  $d = L_0/4 = 10,5$  nm, die ausreicht, um die Tinte zu blockieren.

Die aus der Betrachtung der drei Filmdicken hervorgegangenen Modelle sind noch einmal in Abbildung 7.18 zusammengestellt. Im Hinblick auf das Nanokontaktdruckverfahren ist ein BCP-Film, der zur Entnetzung neigt, weniger gut geeignet, da im unstrukturierten Bereich kein direkter Einfluss auf die Tropfenbildung genommen werden kann. Daher wurden bei der Herstellung von Stempeln BCP-Filme mit Dicken größer 30 nm verwendet.

### **Einfluss des Annealings auf die Morphologie**

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss des Vapour-Annealings auf die Qualität des vom Master gesteuerten Selbstassemblierungsprozesses untersucht. Dazu wurde ein Stempel hergestellt, ohne den durch Spincoating präparierten PB-PEO-Film einer Lösungsmittelatmosphäre auszusetzen. Die DCPO/PI-Mischung wurde direkt nach dem Spincoating aufgetropft und die Probe innerhalb von 15 min auf 165 °C erhitzt.

Nach weiteren 15 min bei 165 °C war die Stempelmasse vollständig vernetzt und der Stempel wurde von der Heizplatte genommen. Bei einer DCPO-Konzentration von 10 % findet die Vulkanisation bei etwa 155 °C statt [159]. Die maximale thermische Annealingdauer betrug somit 15 min. In Abbildung 7.19 sind AFM-Höhenbilder von zwei strukturierten Mustern in PS-Brush (a,b) und die dazugehörigen AFM-Aufnahmen (c,d) der Stempelunterseite gezeigt. Sowohl das vorgegebene Linienmuster als auch die strukturierten Portraits wurden ohne erkennbare Defekte in die Morphologie übertragen.

Die templatgesteuerte Phasenseparation wurde bisher hauptsächlich mit PS-PMMA untersucht, was sich aufgrund seines bei Raumtemperatur glasartig erstarrten Zustands nicht für das Nanokontaktdruckverfahren eignet. Um eine vollständige Übertragung des vorgegebenen Musters zu erzielen, wurden die PS-PMMA-Filme gewöhnlich für mehrere Stunden thermisch annealt. Eine aktuelle Untersuchung von Welander et al. ergab für eine defektfreie Anordnung des Blockcopolymers eine Annealingzeit von 50 min [18].

Im Vergleich dazu konnte diese also unter Verwendung von PB-PEO noch einmal deutlich verkürzt werden, was vermutlich auf die hohe Polarität des PEO und der damit verbundenen starken Affinität zu hydrophilen Grenzflächen zurückzuführen ist. Die benötigte Zeit für die Herstellung eines Stempels kann so deutlich verkürzt werden. Vor allem in der perfekten Abbildung des Portraits zeigt sich das Potential des verwendeten PB-PEO als BCP für das Nanokontaktdruckverfahren.

### **7.2.6 Zusammenfassung**

Der verwendete editierte PS-Brush eignete sich sehr gut, um die Grenzflächenmorphologie von PB-PEO zu beeinflussen. Aufgrund der Selektivität des PB-PEO bezüglich der Tintenaufnahme eignete sich dieses BCP wiederum, um das zunächst vom Master in den Stempel übertragene Muster in Form eines ODT-SAM auf flache Goldoberflächen zu stempeln. Die Übertragung des Musters erfolgte dabei mit einer maximalen Linienverbreiterung von 5 nm, was einer Diffusion der Tinte von etwa 2,5 nm entspricht. Die

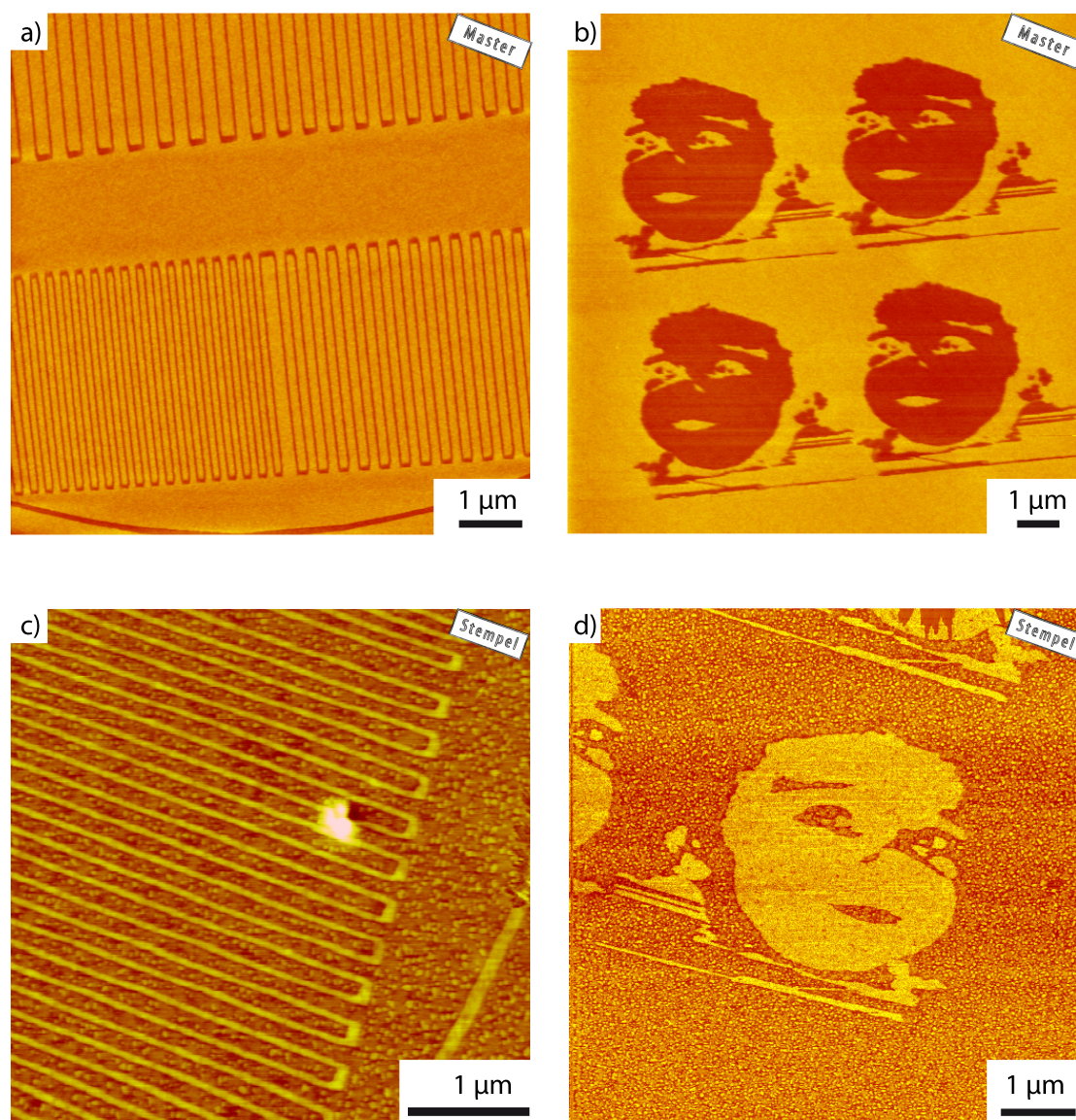


Abbildung 7.19: a,b) AFM-Höhenbilder (Tapping Mode; Höhenskalen jeweils 10 nm) eines strukturierten PS-Brush. Bei der Herstellung des Stempels wurde der Vapour-Annealing-Schritt ausgelassen. Der BCP-Film wurde somit nur während des Erwärmens für etwa 15 min thermisch annealt. c,d) Sowohl die Linienstruktur (AFM-Höhenbild; Höhenskala 20 nm) als auch die vorgegebenen Portraits (AFM-Phasenbild) wurden defektfrei in die Morphologie des BCP an der Stempelunterseite übertragen.

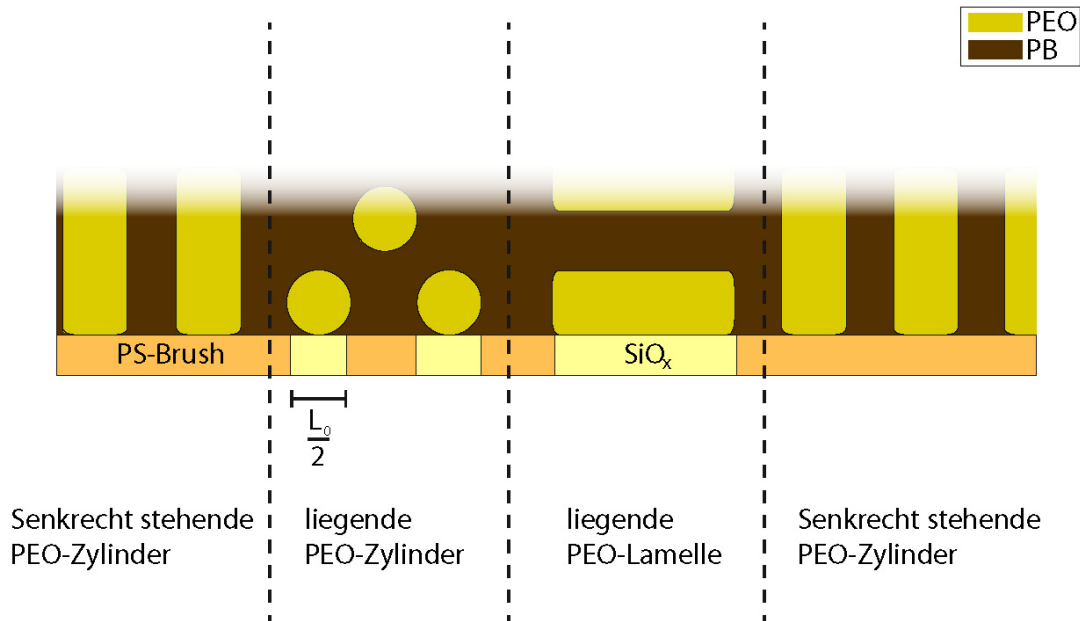


Abbildung 7.20: Modell der PB-PEO-Morphologie eines Films der Dicke  $d \geq 44$  nm an der Grenzfläche zu hydrophilen ( $\text{SiO}_x$ ) und neutralen (PS-Brush) Substratbereichen. Auf dem PS-Brush bilden sich senkrecht stehende PEO-Zylinder in einer PB-Matrix. Entspricht die Breite der  $\text{SiO}_x$ -Grenzfläche etwa  $L_0$ , bilden sich wahrscheinlich liegende PEO-Zylinder. Größere zusammenhängende  $\text{SiO}_x$ -Bereiche werden von liegenden PEO-Lamellen bedeckt.

kleinsten beobachteten Strukturen hatten einen Durchmesser von etwa 15 nm.

Die Auswertung des Höhenprofils einer geätzten Goldprobe ergab ein Aspektverhältnis von 11/15. Durch die Einhaltung eines bestimmten Maximalabstandes zwischen den PB-Domänen lassen sich mit diesem Polymer quasi beliebig große symmetrische Muster unter Ausschluss der Zylindermorphologie herstellen. In einer Langzeitstudie über zehn Monate hinweg konnten keine sich auf das Stempelergebnis auswirkenden Alterungserscheinungen festgestellt werden. Die Untersuchung unterschiedlicher BCP-Filmdicken ergab, dass sich vor allem PB-PEO-Filme der Dicke  $d \geq 36$  nm für das Nanokontaktdruckverfahren eignen. Bei dieser systematischen Untersuchung wurde ein Quantisierungseffekt bei der Entnetzung des etwa 30 nm dicken Films entdeckt. Mögliche Erklärungen liefern zwei diskutierte Schalenmodelle, die die Morphologie der Tropfen beschreiben.

Aus den Betrachtungen der letzten Abschnitte ergibt sich eine Grenzflächenmorphologie des PB-PEO für Filmdicken größer als 44 nm auf hydrophilen und hydrophoben Substratbereichen, die in dem Modell 7.20 zusammengefasst ist.

Aufgrund der starken Affinität der PEO-Komponente zum Siliziumoxid lassen sich bei einer maximalen thermischen Annealingdauer von 15 min beliebige Muster in den Polymerfilm übertragen. Ein zusätzliches Vapour-Annealing ist bei dieser Vorgehensweise nicht notwendig.



# 8 Inversion des Stempelergebnisses

## 8.1 Positiv-Stempel

Abbildung 8.1 zeigt die einzelnen Stadien eines weiteren Nanokontaktstempelvorgangs. Im AFM-Höhenbild (oben) ist ein  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  großer Ausschnitt eines strukturierten PS-Brush zu sehen. Die gesamte Struktur besteht aus einer  $3 \times 3$ -Matrix von  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  großen Feldern, die sowohl Linien als auch Flächen beinhalten. Auf dieses Muster wurde mittels Spincoating ein 65 nm dicker PB-PEO-Film präpariert. Die Probe wurde danach für etwa 2 h in einer Toluol-Atmosphäre annealt. Nach dem Vapour-Annealing wurde eine 10 %ige DCPO/PI-Mischung aufgetropft und das Polymer bei  $165^\circ\text{C}$  vulkanisiert. Das AFM-Phasenbild (Mitte) zeigt einen  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt der Stempelunterseite mit dem vollständig in den BCP-Film übertragenen Muster. In der REM-Aufnahme (unten) ist ein Ausschnitt einer für 2 min gestempelten und danach geätzten Goldprobe zu sehen.

Im Unterschied zu den in Abschnitt 7.2 vorgestellten Stempeln wurde bei diesem Stempel das auf dem Master vorgegebene Muster nicht als topographische Vertiefung, sondern als Erhebung in das Gold übertragen. Die Goldbereiche an der Kontaktfläche zum Muster wurden während des Ätzens von einem ODT-SAM geschützt, die umliegenden ungeschützten Bereiche geätzt. Daraus resultierte eine Inversion des Stempelergebnisses. Für die weitere Diskussion werden die in Abschnitt 7.2 behandelten Stempel als Negativ-Stempel und die in diesem Kapitel untersuchten Stempel als Positiv-Stempel bezeichnet.

## 8.2 Erzielte Auflösung

Analog zu dem in Abschnitt 7.2.2 betrachteten Beispiel wurde die Qualität des Positiv-Stempels ebenfalls anhand ausgewählter Strukturbereiche untersucht. In Abbildung 8.2a–d werden AFM-Phasenbilder der Stempelunterseite (a,c) mit einem AFM-Höhenbild (b) und einer REM-Aufnahme (d) der jeweiligen Bereiche auf der gestempelten und geätzten Goldprobe verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die vorgegebenen Flächen, beispielsweise das Rechteck um den Pfeil, als auch die Linienmuster als erhabene Bereiche mit einer sehr hohen Güte übertragen wurden. Zur Verdeutlichung wurden markante Bereiche auf der Stempelunterseite und der Goldprobe farblich umrahmt. Die Breite des grün eingekreisten Defektes beträgt im Phasenbild der Stempelunterseite 20 nm und in der AFM-Aufnahme der Goldprobe 30 nm. Diese Größenordnung der Verbreiterung lässt sich auch bei den beiden Defekten innerhalb der blau umrandeten Pfeilspitze feststellen. Hierbei muss jedoch wieder beachtet werden, dass sich diese einzelnen Goldcluster in der Größenordnung des Spitzenradius befinden, wodurch die gemessene Breite größer ist als die tatsächliche Breite. Beim Vergleich der in 8.2c markierten Defekte mit der in 8.2d gezeigten REM-Aufnahme

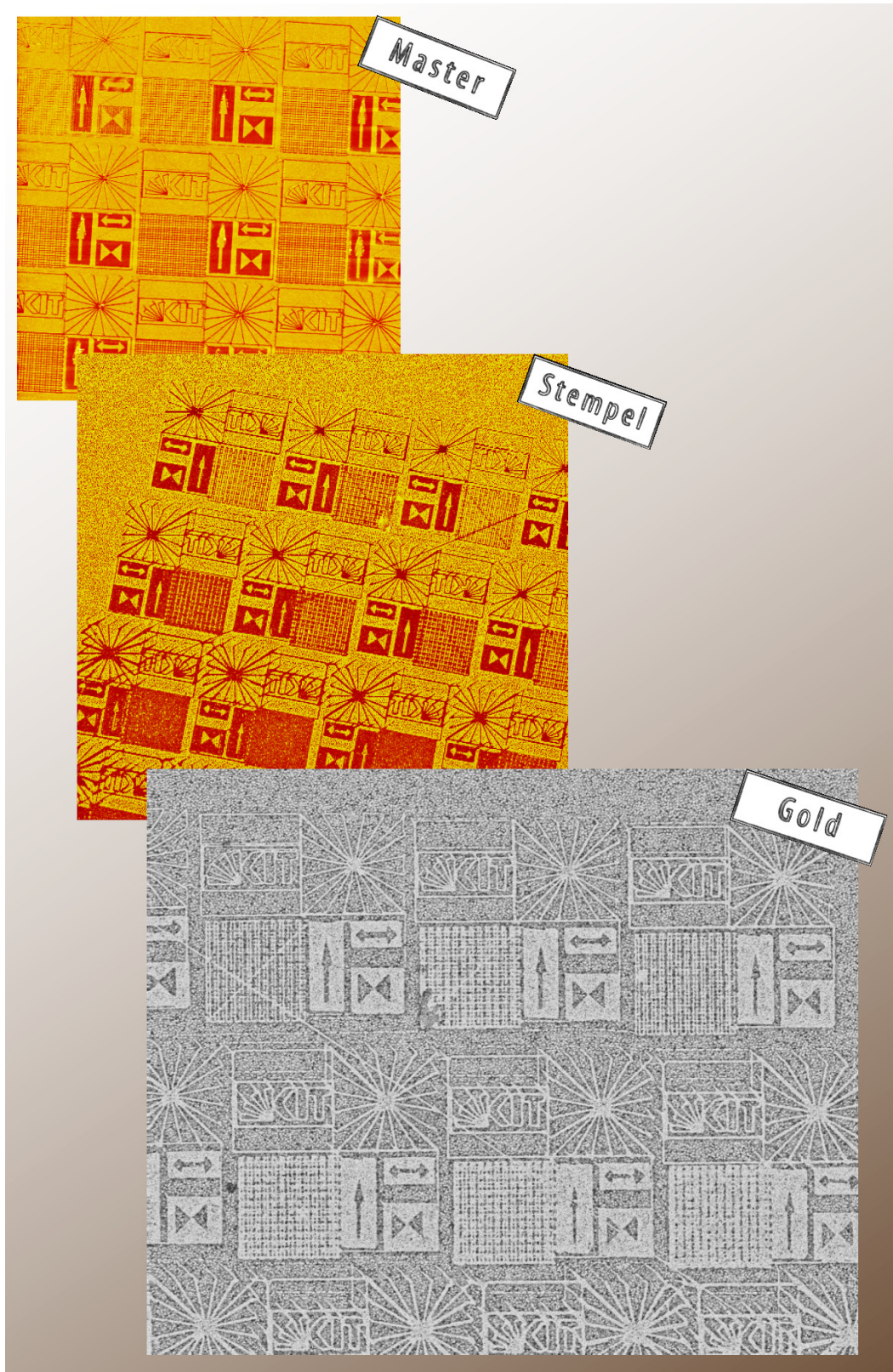


Abbildung 8.1: Nanokontaktdruckvorgang eines Positiv-Stempels. a) AFM-Höhenbild ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ; Höhenskala 10 nm) des strukturierten PS-Brush/SiO<sub>x</sub>-Masters. b) AFM-Phasenbild ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) des PB-PEO-Films an der Stempelunterseite. c) REM-Aufnahme einer gestempelten und geätzten Goldprobe.

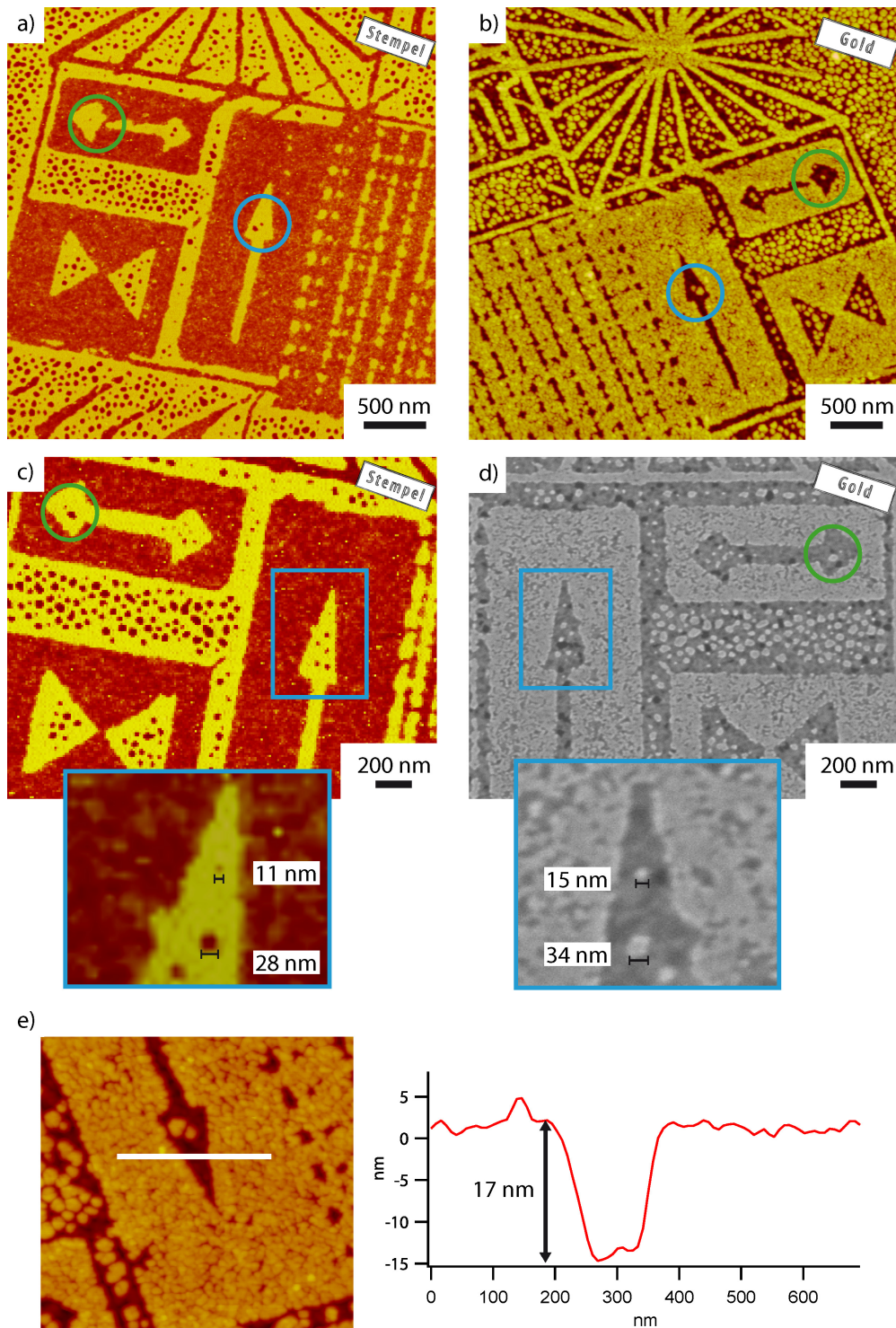


Abbildung 8.2: a,c) AFM-Phasenbilder unterschiedlicher Ausschnitte auf der Stempelunterseite. Das vom Master vorgegebene Muster wurde in die Morphologie des PB-PEO-Films übertragen. Zur Verdeutlichung der erreichbaren Auflösung wurden jeweils Bereiche mit charakteristischen Merkmalen farblich umrahmt, die sich dann mit einer Verbreiterung von bis zu 6 nm in dem gestempelten und anschließend geätzten Gold wiederfinden. b) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 30 nm) der Goldprobe. d) REM-Aufnahme der Goldprobe. e) Die Auswertung des Höhenprofils entlang der weißen Linie ergab einen Höhenunterschied von 17 nm.

wurde eine Verbreiterung von bis zu 6 nm beobachtet. Aufgrund der höheren lateralen Auflösung des Rasterelektronenmikroskops kann davon ausgegangen werden, dass die Faltung der AFM-Spitze mit der Topographie der Goldcluster, wie in Abschnitt 7.2.2 bereits beschrieben, eine laterale Vergrößerung von mehreren Nanometern bewirkt. Der Höhenunterschied zwischen geschützten und geätzten Goldbereichen wurde über ein Höhenprofil (e) ermittelt und ergab einen Wert von 17 nm bei einer ursprünglichen Dicke des Goldes von 20 nm. Das Aspektverhältnis ist somit deutlich höher als bei den bisher betrachteten Negativ-Stempeln.

## 8.3 Beschreibung der Inversion

In diesem Abschnitt wird zunächst ein Modell für die Positiv-Stempel vorgestellt, welches eine Erklärung für die Inversion des Stempelergebnisses liefert. Die experimentellen Ergebnisse, die die Grundlage für dieses Modell bilden, werden im Anschluss diskutiert.

### 8.3.1 Modell

Das Schema in Abbildung 8.3 zeigt die einzelnen Stadien, die zur Inversion des Stempelergebnisses führen.

- a) Mittels Spincoating wird zunächst ein PB-PEO-Film auf dem editierten PS-Brush/SiO<sub>x</sub>-Master präpariert. Während oder nach diesem Prozess bildet sich, im Gegensatz zu den Negativ-Stempeln, an der Master/BCP-Grenzfläche eine kristalline PEO-Lamelle innerhalb des BCP-Films. Auf den SiO<sub>x</sub>-Bereichen ist diese Lamelle aufgrund der Affinität des PEO zu SiO<sub>x</sub> bereits vor der Kristallisation geschlossen. Auf dem PS-Brush bildet sich eine poröse PEO-Lamelle mit PB-Einschlüssen aus.
- b) Nach der Vulkanisation des Stempels wird dieser vom Substrat abgezogen. Dabei bleiben die Teile der PEO-Lamelle, die sich an der Grenzfläche zum SiO<sub>x</sub> befinden, am Master haften.
- c) Während des Stempelvorgangs werden nun ODT-Moleküle sowohl über die PB-Poren als auch direkt über die freigelegte PB-Lamelle an die Goldoberfläche abgegeben.
- d) Die ursprünglich im Master vorgegebene Struktur wird während des Ätzens vom gebildeten ODT-SAM geschützt und ist somit nach dem Ätzen erhaben.

Die Ursache der Kontrastinversion beruht damit in diesem Modell auf zwei Voraussetzungen: der Bildung einer kristallinen PEO-Lamelle und der Entfernung der PEO-Lamelle entlang des vorgegebenen Musters. Auf den freigelegten SiO<sub>x</sub>-Bereichen der Master der präparierten Positiv-Stempel sollten sich daher nach dem Abziehen der Stempel organische Rückstände finden lassen.



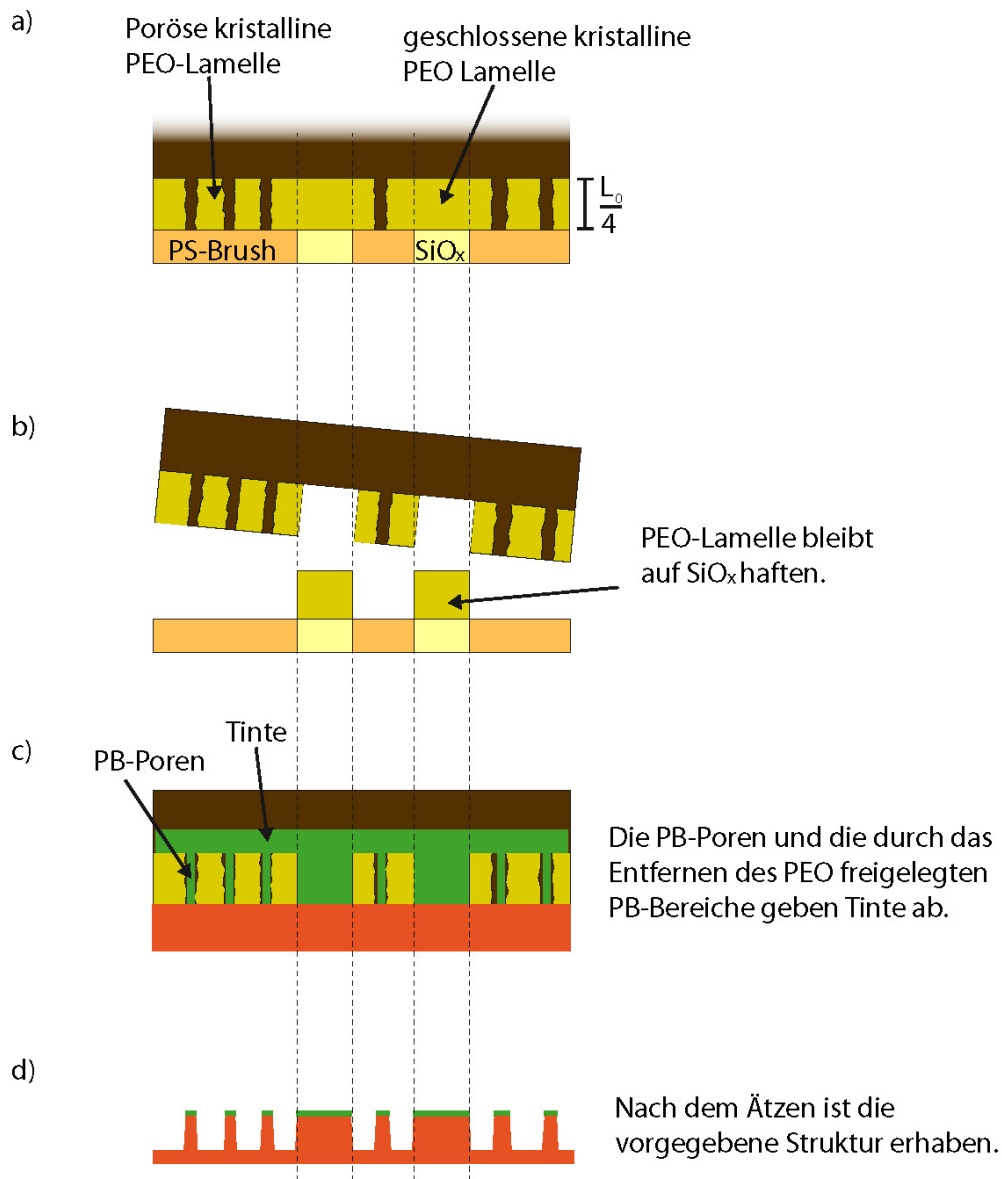


Abbildung 8.3: Schematische Beschreibung der Inversion des Stempelergebnisses beim Positiv-Stempel. a) Bildung einer kristallinen PEO-Lamelle an der Grenzfläche zum Master. b) Die Teile der PEO-Lamelle an der Grenzfläche zum SiO<sub>x</sub> bleiben auf dem Master haften. c) Während des Stempelns erfolgt der Tintentransport durch PB-Poren innerhalb der unvollständigen PEO-Lamelle und durch die freigelegten PB-Bereiche. d) Die durch den Master vorgegebene Struktur ist im geätzten Gold erhaben.

### 8.3.2 Indizien

Die Master aller hergestellten Positiv-Stempel wurden nach dem Abziehen der Stempel mit dem AFM abgebildet und auf Rückstände auf den strukturierten Bereichen untersucht. In Abbildung 8.4 ist der strukturierte Oberflächenbereich vor (a) und nach (b) der Präparation eines Positiv-Stempels gezeigt. Der Vergleich der beiden AFM-Höhenbilder macht deutlich, dass sich nach dem Abziehen des Stempels auf dem gesamten Muster Polymerrückstände befanden. Die Linientiefe direkt nach dem Strukturieren des PS-Brush betrug 1,7 nm. Die Auswertung des Höhenprofils (c) ergab eine Höhe von 6 nm, wobei eine exakte Höhenmessung im Tapping Mode durch die elastischen Eigenschaften des Polymers erschwert wird [160]. Die Gesamthöhe des Polymers ergab somit 7,7 nm.

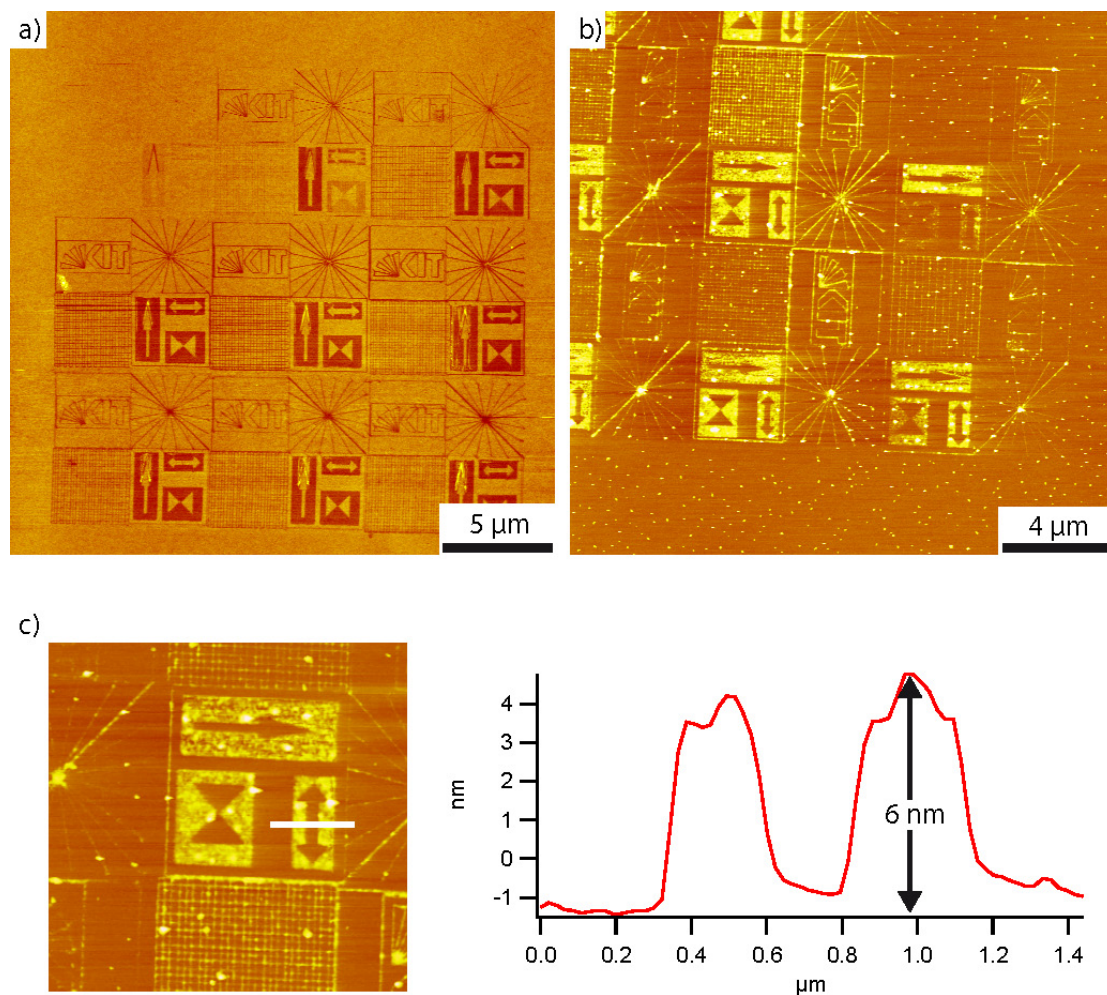


Abbildung 8.4: a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm) eines strukturierten PS-Brush vor der Präparation des PB-PEO-Films. Die Tiefe der geschriebenen Bereiche beträgt etwa 1,7 nm. b) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 20 nm) desselben Masters nach dem Abziehen des Stempels. Auf der zuvor editierten Oberfläche sind deutlich Stempelrückstände zu erkennen. c) Unter Berücksichtigung der ursprünglichen Tiefe ergibt sich eine Gesamthöhe des Polymers von 7,7 nm.

Wie in Abschnitt 7.2.5 dargestellt wurde, beträgt die Dicke einer intakten PEO-Lamelle an der PS-Brush/BCP-Grenzfläche etwa 10 nm. Durch das Anhaften des Polymers am Substrat wird also ein Großteil der PEO-Lamelle aus dem BCP-Film entfernt und somit die PB-Lamelle, wie im Modell 8.3 beschrieben, freigelegt. Ausgehend von der Annahme, dass die Höhe der Polymerrückstände exakt bestimmt werden konnte, lässt sich daraus schließen, dass eine bis zu 3 nm dicke PEO-Schicht im Gegensatz zu einer vollständigen, 10 nm dicken Lamelle nicht ausreicht, um die Diffusion der ODT-Moleküle auf die Goldoberfläche so weit einzuschränken, dass nach dem Ätzen ein Topographiekontrast entsteht.

Das Stempelergebnis hängt somit entscheidend von der Dicke der PEO-Lamelle ab. Ein unvollständiges Entfernen des PEO aus dem BCP-Film führt demnach zu einer unvollständigen Übertragung des vorgegebenen Musters in das geätzte Gold. In Abbildung 8.5 ist ein solcher Fall dargestellt. Beim Abziehen dieses Positiv-Stempels vom Master war die Bindung der PEO-Lamelle mit den strukturierten Substratbereichen nur in Teilbereichen stark genug, um sie vollständig aus dem BCP-Film zu entfernen. In 8.5a ist ein AFM-Höhenbild der Stempelunterseite dargestellt. Die rechteckigen Bereiche (dunkel), die die Pfeile umgeben, weisen topographische Inhomogenitäten auf, die deutliche Auswirkungen auf das Stempelergebnis (8.5c, REM-Aufnahme) hatten. Aufgrund der Einflüsse der jeweiligen Materialeigenschaften auf die gemessene Topographie lässt das Höhenbild der Stempelunterseite hier keine quantitative Bestimmung der Höhenunterschiede zu [160].

Bei einer genaueren Betrachtung des Phasenbildes des Musters auf der Stempelunterseite (Abbildung 8.5b) ergeben sich drei Fälle, die durch nummerierte Pfeile gekennzeichnet sind:

1) **Kristalline PEO-Lamelle**

Die kristalline PEO-Lamelle ist im Phasenbild hell dargestellt. Nach dem Abziehen des Stempels vom Master ist diese Lamelle nur an den Oberflächenbereichen vollständig intakt, die in Kontakt mit dem unstrukturierten PS-Brush waren.

2) **PB-Komponente**

Zum einen bestehen die Einschlüsse innerhalb der kristallinen PEO-Lamelle aus PB, zum anderen werden PB-Bereiche auch durch vollständiges Entfernen der PEO-Lamelle freigelegt. Im Phasenbild werden beide Oberflächen dunkel dargestellt.

3) **Teilweise entfernte PEO-Lamelle**

Wird die PEO-Lamelle beim Abziehen des Stempels nur teilweise entfernt, befindet sich über der PB-Lamelle noch ein dünner PEO-Film mit einer Dicke kleiner als 10 nm. Das gemessene Phasensignal in diesen Oberflächenbereichen wird sowohl von dieser dünnen PEO-Schicht als auch von der darunter liegenden PB-Lamelle beeinflusst und kann somit farblich von den beiden vorherigen Fällen unterschieden werden.

Zur Verdeutlichung ist in 8.5c eine Profillinie über einen Bereich dargestellt, der alle drei Fälle beinhaltet. Das entsprechende Phasensignal kann jeweils über die eingezeichneten nummerierten Linien den durch die Pfeile markierten Bereichen zugeordnet werden. Entsprechend der beschriebenen Materialzusammensetzung sind drei Niveaus zu erkennen.

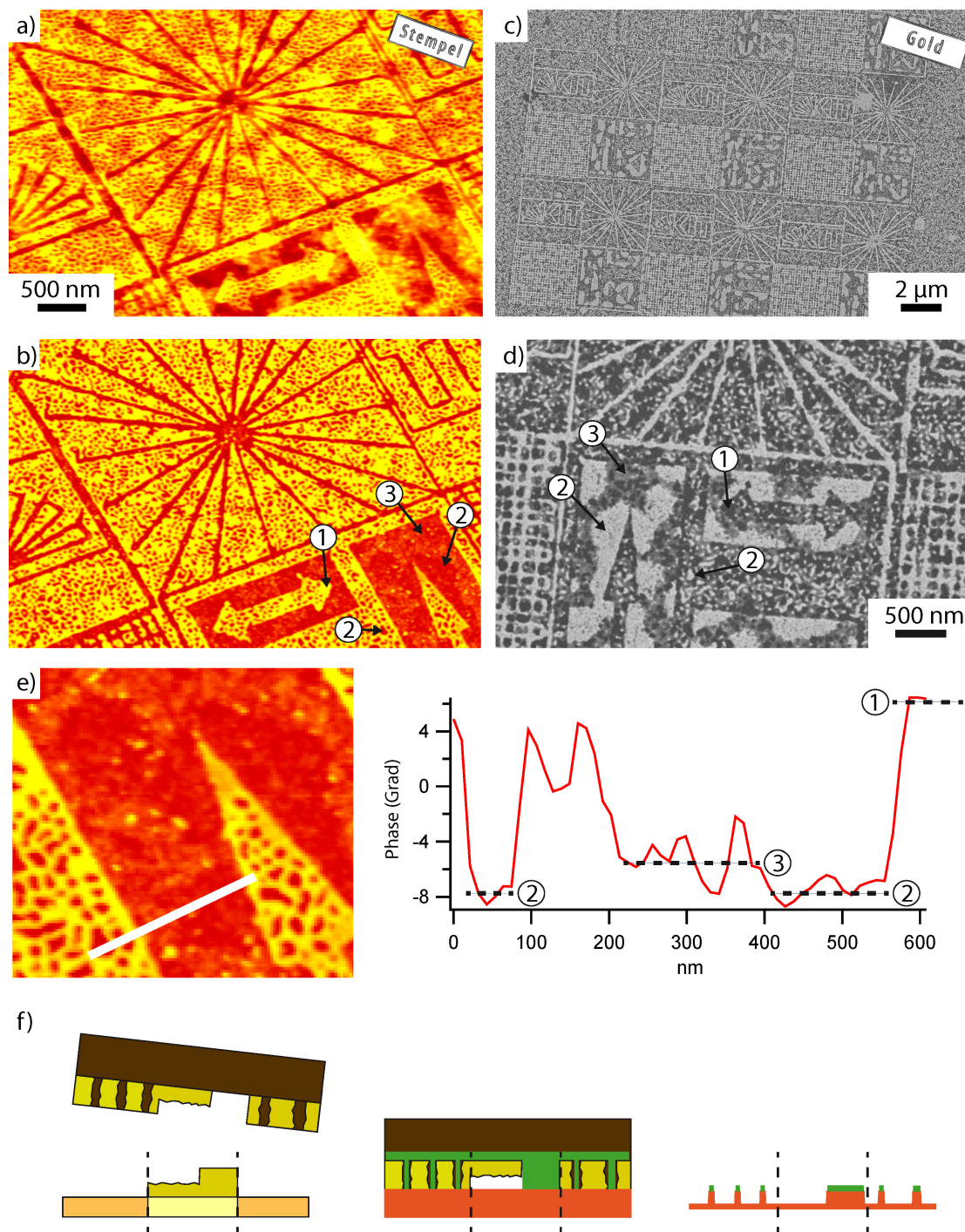


Abbildung 8.5: Unvollständige Übertragung des Musters in das Gold. a) AFM-Höhenbild (Tapping Mode; Höhenskala 20 nm) einer Stempelunterseite. c) REM-Aufnahme des gestempelten und anschließend geätzten Goldes. Das Muster wurde innerhalb der rechteckigen Flächen um die Pfeile vom Stempel unvollständig in das Gold übertragen. Ein Vergleich des AFM-Phasenbildes (b) mit der entsprechenden Stelle auf der Goldprobe (d) zeigt, dass ausschließlich reine PB-Bereiche ausreichend Tinte abgeben. e) Das Phasensignal entlang der weißen Linie macht deutlich, dass zwischen drei Niveaus unterschieden werden kann. f) Schema, welches die drei gemessenen Phasenniveaus und das damit verbundene Stempelergebnis erklärt.

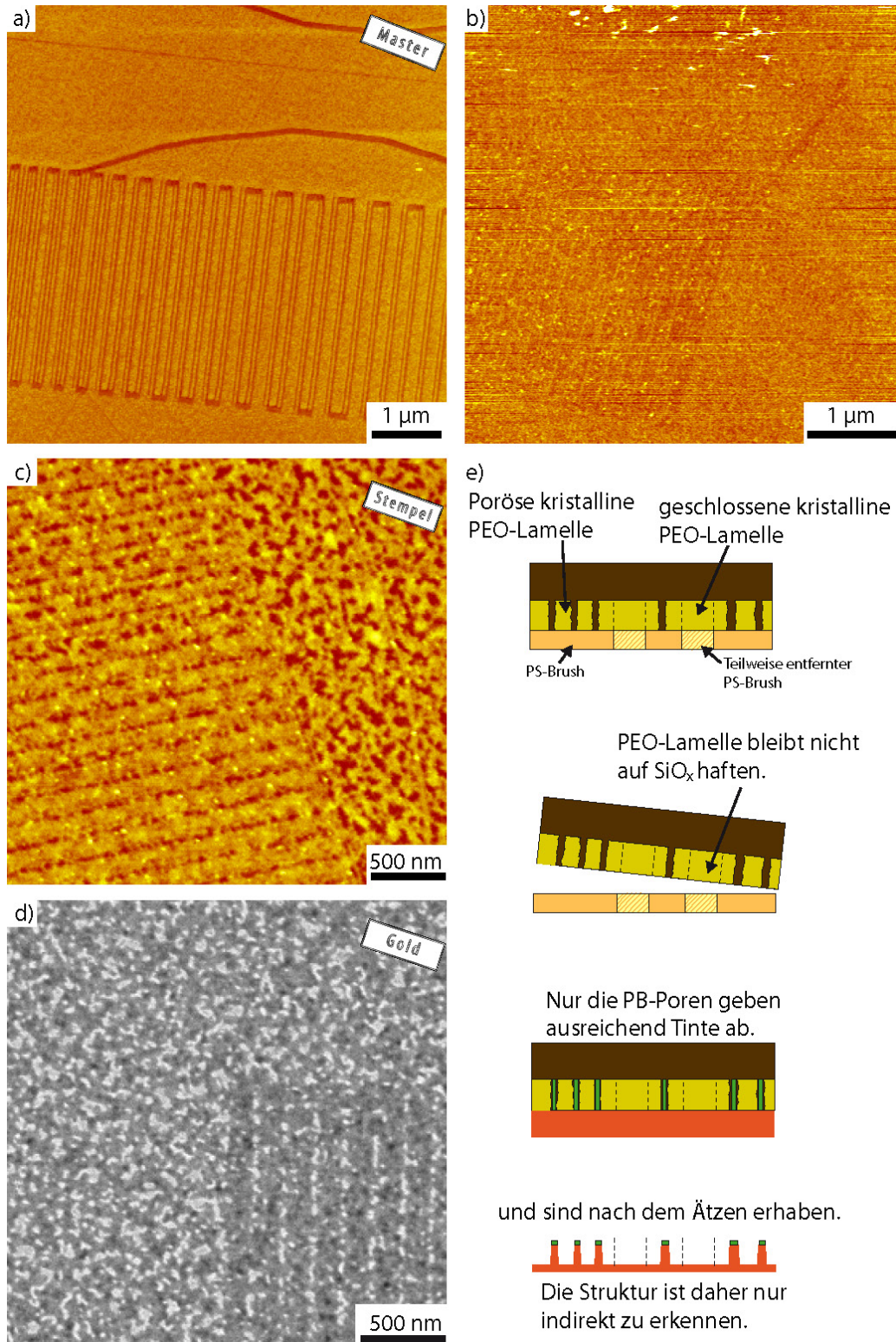


Abbildung 8.6: a) AFM-Höhenbild eines strukturierten PS-Brush. Die 0,7 nm tiefen Linien reichen nicht bis auf das  $\text{SiO}_x$ , weshalb die Haftung der PEO-Lamelle auf den strukturierten Bereichen zu gering ist, um diese aus dem BCP-Film herauszulösen. b) Das AFM-Höhenbild des Masters nach dem Abziehen des Stempels zeigt keine Polymerrückstände. c) Das AFM-Phasenbild der Stempelunterseite zeigt die intakte PEO-Lamelle. d) REM-Aufnahme der gestempelten Goldprobe. e) Schematische Erklärung des Stempelresultates.

Ein direkter Vergleich des Phasenbildes mit der entsprechenden Stelle auf der Goldprobe (8.5d, REM-Aufnahme) macht deutlich, dass nur diejenigen Bereiche des Stempels einen ausreichenden ODT-SAM auf dem Gold bildeten, an denen sich die PB-Komponente an der Grenzfläche befand (Fall 2). An den mit „3“ markierten Stellen war die PEO-Schicht dick genug, um die Diffusion der ODT-Moleküle auf die Goldoberfläche zu hemmen und damit die Bildung eines geschlossenen SAM zu verhindern. In Abbildung 8.5f ist dies schematisch dargestellt.

Die Haftungseigenschaften des Polymers hängen vermutlich davon ab, ob der PS-Brush während des Strukturierens vollständig bis auf das  $\text{SiO}_x$ -Substrat entfernt wurde. Befinden sich noch Brush-Moleküle auf dem Substrat, ist diese Haftung nicht ausreichend, um das Polymer aus der Stempelunterseite zu entfernen. Die PEO-Lamelle, die sich an der Grenzfläche zu den strukturierten Bereichen bildet, bleibt in diesem Fall auch nach dem Abziehen des Stempels intakt.

In Abbildung 8.6 ist ein solcher Fall dokumentiert. Das AFM-Höhenbild 8.6a (Tapping Mode; Höhenskala 10 nm) zeigt ein in PS-Brush strukturiertes Linienmuster, dessen Linientiefe nur etwa 0,7 nm beträgt. Die Brush-Moleküle waren somit nicht vollständig entfernt worden, wodurch sich keine Bindung zwischen der PEO-Lamelle und dem  $\text{SiO}_x$  ausbilden konnte. In dem AFM-Höhenbild des Masters nach dem Ablösen des Stempels (8.6b) (Höhenskala 5 nm) ist zu sehen, dass sich keine Polymerrückstände auf den strukturierten Bereichen befanden. Abbildung 8.6c zeigt ein AFM-Phasenbild der Stempelunterseite. Das zu übertragende Muster ist nur indirekt durch die bei der Kristallisation des PEO an der Grenzfläche zum PS-Brush entstandenen PB-Einschlüsse (dunkel) zu erkennen. Da nur diese PB-Einschlüsse während des Stempelns Tinte abgegeben haben, ist die geätzte Linienstruktur nur aufgrund der erhabenen Goldbereiche, die in Kontakt mit der PB-Komponente waren, sichtbar. In der Schemazeichnung 8.6e ist die Entstehung des Stempelergebnisses verdeutlicht.

Die Qualität, mit der die PEO-Lamelle durch die Bindung mit dem  $\text{SiO}_x$ -Substrat aus dem BCP-Film entfernt wird, ist somit entscheidend für das Stempelergebnis eines Positiv-Stempels. Bei allen weiteren hergestellten Positiv-Stempeln wurden Polymerrückstände auf den Mastern nachgewiesen. Im Gegensatz dazu wurden auf den Mastern der Negativ-Stempel keine Rückstände gefunden.

### 8.3.3 Grenzflächenmorphologie und Wege zum Positiv-Stempel

Die Einflüsse des Alters und der Konzentration der zum Stempeln verwendeten ODT/Ethanol-Lösung sowie der Einfluss der Stempeldauer auf das invertierende Stempelverhalten wurden durch Variation der jeweiligen Parameter ausgeschlossen.

Die Experimente wurden sowohl mit Negativ- als auch mit Positiv-Stempeln durchgeführt. Dabei war es nicht möglich, das Stempelergebnis der einzelnen Stempel parameterabhängig zu invertieren. Ein Einfluss der DCPO-Konzentration in der DCPO/PI-Mischung auf die PB-PEO-Filme wurde ebenfalls untersucht. Die Konzentration wurde dazu zwischen 7% und 15% variiert. Die damit hergestellten Stempel zeigten jedoch gleiches Stempelverhalten.

Der entscheidende Unterschied zwischen Negativ- und Positiv-Stempeln liegt vielmehr in der chronologischen Reihenfolge der Präparationen der PB-PEO/Toluol-Lösungen und damit dem Alter des Polymers begründet. Die Lösungen, aus denen die

Negativ-Stempel hervorgingen, wurden jeweils in den ersten Tagen nach Erhalt des Polymers (Polymer Source Inc.) hergestellt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Spezifikationen des Polymers zu diesen Zeitpunkten den Angaben des Herstellers entsprachen. Ab einem bestimmten Alter des Polymers (mehrere Monate) wurden ausschließlich Lösungen hergestellt, aus denen Positiv-Stempel hervorgingen.

Das in dieser Arbeit entwickelte Rezept für die systematische Herstellung von Stempeln für das Nanokontaktdrucken ist somit gültig, solange die verwendeten Materialien, insbesondere das verwendete Polymer, den Angaben entsprechen. Durch die Lagerung des Polymers über mehrere Monate kann davon nicht mehr ausgegangen werden. Die im vorherigen Abschnitt 8.3.2 diskutierten Beispiele zeigen, dass die Ursache für die Inversion des Stempelresultats auf eine im Vergleich zu den Negativ-Stempeln veränderte Grenzflächenmorphologie innerhalb des PB-PEO-Films zurückzuführen ist. Das Verständnis der Entstehung dieser Morphologien liefert daher Ansätze zur systematischen Herstellung von Positiv-Stempeln.

Wie in Abschnitt 7.2.5 beschrieben, besteht die Grenzflächenmorphologie der Negativ-Stempel ab einer Filmdicke von 44 nm aus senkrecht zur Grenzfläche stehenden PEO-Zylindern auf den unstrukturierten PS-Brush-Bereichen, umgeben von einer PB-Matrix und liegenden PEO-Zylindern bzw. PEO-Lamellen auf den  $\text{SiO}_x$ -Bereichen. Das verwendete PB-PEO hat ein Gesamtmolekulargewicht von  $M_n = 81000$  amu. Rohadi et al. haben die Abhängigkeit der Morphologie eines mit PB-PEO vergleichbaren asymmetrischen BCP, Poly( $\epsilon$ -caprolacton-*b*-butadien), von  $M_n$  untersucht. Der Polycaprolacton-Block tendiert ähnlich dem PEO stark zur Kristallisation. Bei  $M_n \leq 19000$  amu wurde hauptsächlich eine teilkristalline lamellare Morphologie beobachtet. Der Polymerisationsgrad ist dann so gering, dass sich das System im Weak-Segregation-Limit (WSL) befindet und die Kristallisation die Mikrophasenseparation dominiert. Bei  $M_n \geq 44000$  amu wurde eine Kristallisation nur innerhalb der durch die Mikrophasenseparation vorgegebenen Domänen beobachtet (SSL) [57]. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich das für die Negativ-Stempel verwendete PB-PEO bei einem Gesamtmolekulargewicht von  $M_n = 81000$  amu nach der Mikrophasenseparation im SSL befindet (siehe Abschnitt 2.1.5). Während des Spincoatings kühlt der BCP-Film schnell ab, was ebenfalls dazu beiträgt, dass die Kristallisation der PEO-Komponente unterdrückt oder in den PEO-Domänen eingeschlossen wird. Nach dem Vernetzen des PI mit dem BCP-Film und der Butadien-Blöcke untereinander ist die durch die Mikrophasenseparation vorgegebene Morphologie zusätzlich stabilisiert.

Nach dem in Abschnitt 8.3.1 aufgestellten Modell bildet sich bei den Positiv-Stempeln innerhalb des BCP-Films an der Grenzfläche zum Master eine kristalline PEO-Lamelle aus, deren Realisierungswahrscheinlichkeit trotz der starken Tendenz des PEO zur Kristallbildung nach den vorherigen Überlegungen gering ist. Im Folgenden werden zwei wahrscheinliche Szenarien für die Kristallisation des PEO diskutiert:

- **Alterung des PB-PEO**

Die Negativ-Stempel wurden jeweils in den ersten Wochen, nachdem das Polymer von der Firma Polymer Source bezogen worden war, hergestellt. Dazu wurden direkt nach Erhalt des Polymers PB-PEO/Toluol-Lösungen hergestellt und

über mehrere Wochen verwendet. Nachdem diese aufgebraucht waren, wurden nach einigen Monaten der Lagerung des BCP unter Umgebungsbedingungen neue Lösungen hergestellt, aus denen die Positiv-Stempel hervorgingen. Das Polymer war während dieser Zeitspanne degenerativen Einflüssen wie Lichteinstrahlung und Oxidation ausgesetzt, wodurch sich durch das Aufbrechen von Bindungsstellen innerhalb der Polymerketten der Polymerisationsgrad und das Volumenverhältnis zwischen PB-Block und PEO-Block verändert haben könnten. Durch die Verringerung des Polymerisationsgrades befindet sich das System näher am WSL, in dem die Kristallisation dominiert.

Die beobachtete Grenzflächenmorphologie lässt darauf schließen, dass nach der Präparation der PB-PEO-Filme an der PS-Brush/BCP-Grenzfläche anfänglich die durch die Mikrophasenseparation vorgegebene Zylinder-Morphologie vorherrschte. Das Kristallwachstum des PEO fand zunächst innerhalb der PEO-Domänen statt („Confined“-Stadium). Ausgehend von den Zylindern setzte es sich dann bis zu den jeweils nächsten Nachbarzylindern fort („Templated“-Stadium). Die Ausbreitung der PEO-Domäne erfolgte dabei nicht isotrop. Die Querschnitte der Zylinder verformten sich an der Grenzfläche zunächst elliptisch (siehe Abschnitt 2.1.5), was die PB-Einschlüsse bzw. PB-Poren erklärt. Die  $\text{SiO}_x$ /BCP-Grenzfläche war zum Zeitpunkt der Kristallisation bereits vollständig von einer amorphen PEO-Lamelle bedeckt, weshalb in diesen Bereichen eine geschlossene kristalline Lamelle und keine poröse kristalline Lamelle entstand.

- **Wassergehalt im PB-PEO**

Ein zu hoher Wassergehalt in der PB-PEO/Toluol-Lösung könnte ebenfalls die Tendenz der PEO-Komponente zur Kristallisation gesteigert haben. Das Wasser könnte sich bereits während der Lagerung des Polymers unter Umgebungsbedingungen aus der Luft an das Polymer angelagert haben.

Im Gegensatz zu PB ist Wasser für PEO ein gutes Lösungsmittel, weshalb sich die Wassermoleküle hauptsächlich an die PEO-Komponente anlagern und somit das Volumenverhältnis der beiden Blöcke zugunsten des PEO verschieben. Das PEO bildet dann nicht mehr die Minoritätsphase, sondern schließt bei gegenteiligem Volumenverhältnis PB-Kugeln oder PB-Zylinder in einer Matrix ein, wodurch das Kristallwachstum innerhalb dieser Matrix erleichtert wird. Nach der Kristallisation dieser PEO-Matrix entspricht diese Morphologie ebenfalls den beobachteten Morphologien.

Folgende Beobachtungen sprechen für diese These:

Durch das Anhauchen dünner PB-PEO-Filme konnte reproduzierbar eine Kristallisation innerhalb der Filme induziert werden. Die PB-PEO-Filme quollen durch die Aufnahme des Wassers aus der Atemluft für einige Sekunden auf. Innerhalb dieser Zeit bildeten sich, ausgehend von Kristallisationskeimen, Kristallisationsfronten, die sich mit einer Geschwindigkeit von mehreren Mikrometern pro Sekunde lateral ausbreiteten, bis der komplette BCP-Film mit einer kristallinen Lamelle durchzogen war. Das Voranschreiten der Kristallisation wurde mit dem Lichtmikroskop beobachtet.

Um den Einfluss des Wassergehaltes zu untersuchen, wurde eine PB-PEO-Lösung aus dem mehrere Monate alten Polymer hergestellt. Die daraus präparierten



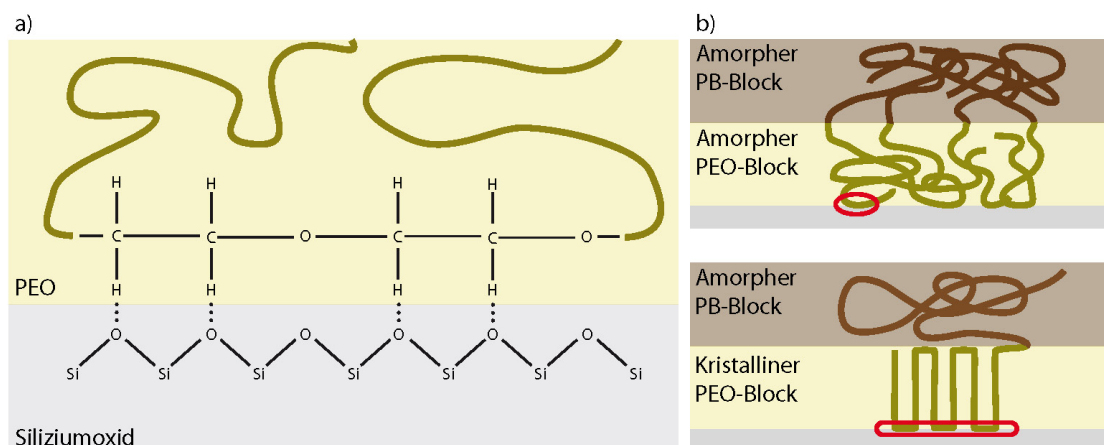


Abbildung 8.7: Schemazeichnung der Bindung amorpher bzw. kristalliner PEO-Lamellen mit Siliziumoxid. a) Bindung einer PEO-Kette (gelb) über Wasserstoffbrücken mit dem Substrat. b) Im Gegensatz zu einer amorphen Kette, die zusätzlich durch Verschlingung stabilisiert wird, bildet eine kristalline Kette viele Bindungen (rot umrandet) aus, wodurch die Wechselwirkung zwischen PEO und Substrat so hoch wird, dass die PEO-Lamelle aus dem BCP-Film herausgelöst wird.

„wässrigen“ BCP-Filme kristallisierten direkt nach dem Spincoating. Dieser Lösung wurde in einem Volumenverhältnis von 1 : 1 Kaliumchlorid in einer Stickstoffatmosphäre (Glovebox) hinzugegeben und die Lösung dort bei 40 °C für zwei Wochen gelagert. Das Salz wurde beigemischt, um die Wassermoleküle aus der Lösung zu ziehen und zu binden. Nach der Entnahme aus der Glovebox wurden zeitgleich zwei Stempel aus dieser Lösung hergestellt, die sich als Negativ-Stempel herausstellten. Diese Lösung wurde anschließend unter gewöhnlichen Laborbedingungen gelagert. Zwei Wochen danach wurden aus dieser Lösung drei Positiv-Stempel hergestellt. Diese Beobachtung spricht dafür, dass der Lösung durch das Salz und die Lagerung unter Stickstoff zunächst Wasser entzogen wurde (Negativ-Stempel) und dann der Wassergehalt nach dem Herausnehmen aus der Glovebox und durch das Öffnen des Lösungsbehälters erneut zunahm (Positiv-Stempel). Da die Präparation der BCP-Filme und der Stempel unter Umgebungsbedingungen erfolgte und dabei die weiteren Präparationsparameter nicht exakt kontrolliert werden konnten, liefert dieses Experiment noch keinen vollständigen Beweis, aber ein starkes Indiz für den Einfluss des Wassers.

In beiden Szenarien bilden sich an den  $\text{SiO}_x/\text{BCP}$ -Grenzflächen geschlossene kristalline PEO-Lamellen, die beim Abziehen der Stempel am Substrat haften bleiben. Die folgende These liefert eine Erklärung für das Anhaften:

Das PEO bildet Wasserstoffbrücken mit dem Substrat aus. In Abbildung 8.7a ist schematisch die Bindung eines PEO-Moleküls (gelb) über Wasserstoffbrücken der Wasserstoffatome mit den Sauerstoffatomen des  $\text{SiO}_x$  dargestellt. Für die Haftungseigenschaften der PEO-Lamelle ist entscheidend, ob das PEO amorph, wie es vermutlich bei den Negativ-Stempeln der Fall ist, oder kristallin vorliegt.

Die Polymerketten innerhalb eines amorphen PEO-Blocks sind ineinander verschlung-

en. Einzelne Ketten kommen deshalb nur an wenigen Stellen in Kontakt mit dem Substrat. Die Anzahl der Bindungsstellen und damit die Stärke der Wechselwirkung einer Kette mit dem Substrat ist daher so gering, dass diese nicht ausreicht, um Polymerketten aus dem BCP-Film herauszulösen. Ein Herauslösen wird zusätzlich durch die Verschlingungen zwischen den einzelnen Molekülen erschwert.

Im Gegensatz dazu bilden sich bei einer kristallinen PEO-Kette viele Wasserstoffbrücken aus, was die attraktive Wechselwirkung zwischen einer einzelnen Kette und dem Substrat erhöht. Die Stabilität der kristallinen Lamelle ist außerdem geringer als die der amorphen Lamelle, da die geordneten PEO-Ketten nicht durch Verschlingung mit weiteren PEO-Ketten innerhalb des Blockcopolymerfilms stabilisiert werden (Abbildung 8.7b).

Die amorphen PB-Ketten werden bei der Vulkanisation miteinander vernetzt. Das Herauslösen muss daher durch das Aufbrechen kovalenter Bindungen innerhalb des PEO-Blocks oder zwischen PB- und PEO-Block erfolgen.

## 8.4 Zusammenfassung

Der im Rahmen dieser Arbeit entdeckte invertierende Nanokontakt-Druck eröffnet eine Vielzahl neuer Einsatzmöglichkeiten und stellt somit eine Erweiterung des Nanokontakt-Druckverfahrens dar. Die Auflösung der Positiv-Stempel lag dabei ebenfalls im Bereich der Auflösungsgrenze der verwendeten Mikroskope. Auf Basis der vorgestellten Indizien wurde ein Modell entwickelt, welches das invertierende Verhalten erklärt. Es beruht auf zwei Eigenschaften: der Bildung einer kristallinen PEO-Lamelle an der Grenzfläche zum Master und dem Herauslösen des PEO aus dem BCP-Film entlang des zu übertragenden Musters.

Zur Erklärung der Kristallisation des PEO wurden zwei Thesen aufgestellt, die zum einen auf der Verringerung des Polymerisationsgrades aufgrund degenerativer Effekte, zum anderen auf dem Einfluss von Wasser innerhalb des BCP-Films beruhen. Die beschriebenen Beobachtungen deuten vor allem auf den Einfluss des Wassergehalts auf die Morphologie hin.

Im Gegensatz zu den Negativ-Stempeln wurden auf allen Mastern der Positiv-Stempel Polymerrückstände gefunden, die durch die unterschiedliche Morphologie und die Stärke der Wechselwirkung einzelner Polymerketten mit dem Substrat erklärt werden konnten.

Im Folgenden sind die wesentlichen experimentellen Unterscheidungsmerkmale von Negativ- und Positiv-Stempel gegenübergestellt (vgl. Abbildung 8.8):

- **Negativ-Stempel**

Die Morphologie des PB-PEO ist an der PS-Brush/BCP-Grenzfläche durch die Mikrophasenseparation vorgegeben; an der  $\text{SiO}_x$ /BCP-Grenzfläche bilden sich liegende PEO-Zylinder oder eine horizontale PEO-Lamelle. Das PEO liegt vermutlich in amorphem Zustand vor, da nach dem Ablösen des Stempels keine Rückstände auf dem Master beobachtet werden. Entlang des vorgegebenen Musters wird die Diffusion der Tintenmoleküle auf die Goldoberfläche durch das PEO gehemmt. Das Muster ist nach dem Ätzen des Goldes topographisch tief.

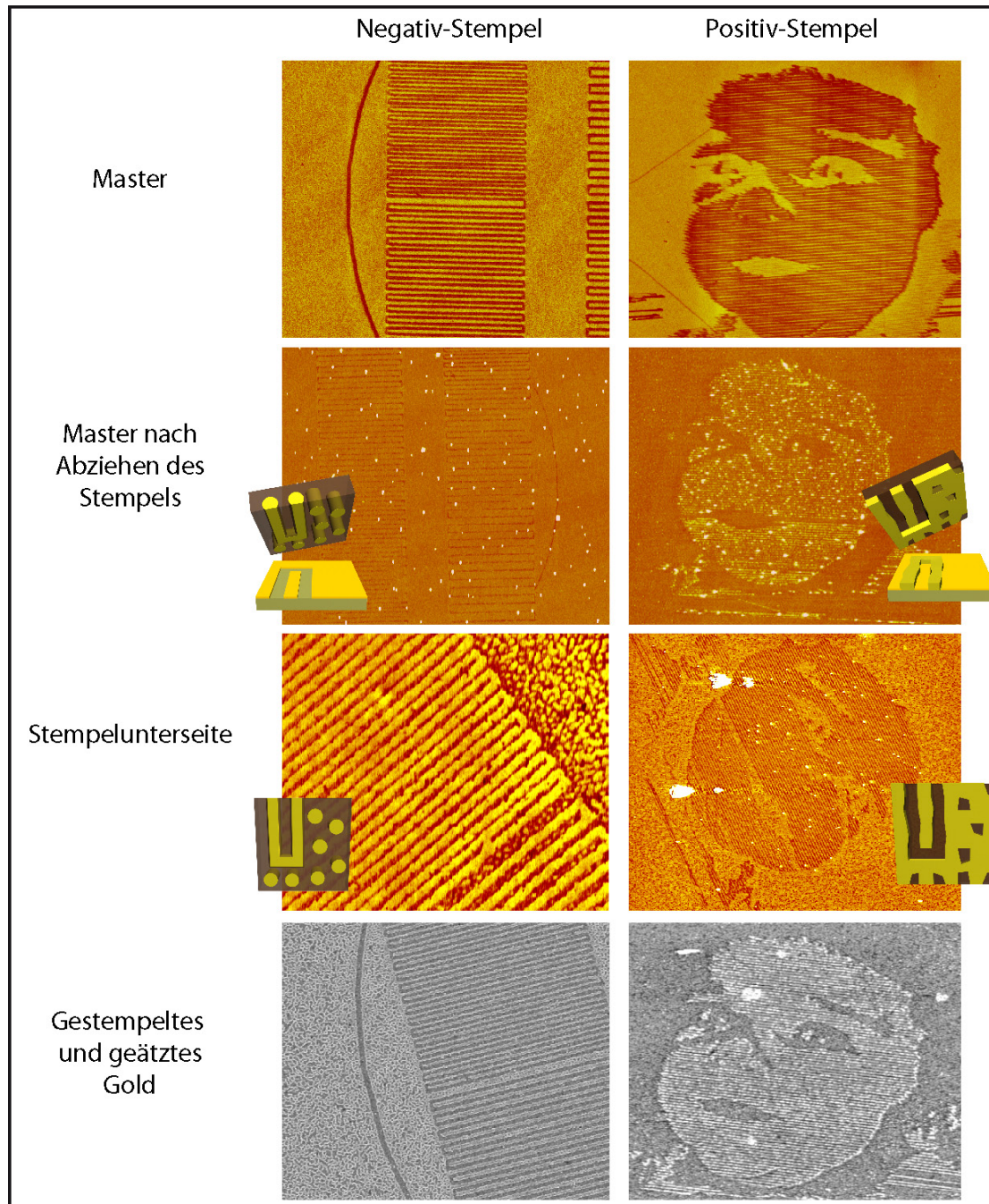


Abbildung 8.8: Zusammenfassung der wesentlichen experimentellen Unterscheidungsmerkmale von Negativ- und Positiv-Stempel. Die oberen drei Aufnahmen der Negativ-Stempel-Reihe sind AFM-Höhenbilder, das geätzte Gold eine REM-Aufnahme. Bei den beiden Master-Bildern der Positiv-Stempel-Reihe handelt es sich um AFM-Höhenbilder, bei der Stempelunterseite um ein AFM-Phasenbild und bei dem geätzten Gold um ein AFM-Höhenbild. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, wurde beim letzten AFM-Bild eine Graustufen-Skala gewählt. Die Linienbreite der Linienstruktur beträgt etwa 60 nm, die des Portraits 50 nm.

- **Positiv-Stempel**

An der PS-Brush/BCP-Grenzfläche bildet sich eine poröse kristalline PEO-Lamelle. Die PEO-Lamelle an der  $\text{SiO}_x$ /BCP-Grenzfläche bleibt beim Abziehen des Stempels auf dem Master haften, wodurch in diesen Bereichen PB an der Stempelunterseite freigelegt wird. Die Tintenmoleküle diffundieren daher entlang des Musters und über die PB-Poren auf die Goldoberfläche. Die Bildung eines SAM auf den umliegenden Bereichen wird durch die kristalline PEO-Lamelle gehemmt. Nach dem Ätzen des gestempelten Goldes ist das zu übertragende Muster topographisch hoch.

Während in dieser Arbeit ein Rezept zur Herstellung der Negativ-Stempel entwickelt werden konnte, bedarf die vollständige Entschlüsselung des Positiv-Rezepts weiterer Untersuchungen. Dabei stehen vor allem die Verwendung eines PB-PEO-Diblockcopolymers mit geringerem Molekulargewicht und die kontrollierte Zugabe von Wasser in die Polymerlösung im Vordergrund.

# 9 Zusammenfassung und Ausblick

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die einzelnen Prozessschritte eines neuartigen Nanolithographieverfahrens systematisch untersucht und weiterentwickelt. Das sogenannte Nanokontaktdruckverfahren basiert auf der templatinduzierten Selbstorganisation eines amphiphilen Blockcopolymeres. Dieser kontrollierte Selbstorganisationsprozess wird ausgenutzt, um ein definiertes Muster in die Grenzflächenmorphologie des Blockcopolymerfilms zu übertragen.

Dieses Muster wird zunächst in Form eines chemischen Kontrastes durch gezieltes Entfernen von etwa 1 nm dicken Molekülmonolagen auf dem Master erzeugt. Die Domänen der beiden Blöcke des auf den Master präparierten Blockcopolymerfilms richten sich entlang des vorgegebenen Musters aus, wodurch das Layout in die Morphologie des Polymerfilms übertragen wird.

Der Blockcopolymerfilm wird dann mit einer Gummimasse vernetzt und bildet die Unterseite eines Stempels, mit dem eine parallele Übertragung des in der Grenzflächenmorphologie gespeicherten Musters auf quasi beliebig viele weitere Oberflächen möglich ist.

Die Selektivität der Komponenten des Blockcopolymeres bezüglich der Aufnahme und Abgabe bestimmter „Tinten“-Moleküle wird ausgenutzt, um das Muster in Form von selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) auf Münzmetalloberflächen zu übertragen. Die auf dem Metall assemblierten „Tinten“-Moleküle dienen in einem nachfolgenden nasschemischen Ätzschritt als Resist, wodurch metallische topographische Nanostrukturen erzeugt werden.

Eine vollständige Übertragung des vorgegebenen Musters vom Master in den Blockcopolymerfilm spielt dabei für die Qualität dieser Metallstrukturen eine wesentliche Rolle, weshalb vor allem dieser Schritt eingehend betrachtet wurde. Folgende Probensysteme wurden auf ihre Eignung als Master untersucht:

Neben thiol- und silanbasierenden selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) wurden erstmals ultradünne, vinylterminierte Polystyrol-Bürsten (PS-Brushes) auf Silizium mit einem Rasterkraftmikroskop strukturiert. Aufgrund der verglichen mit einem SAM geringeren Ordnung und Belegungsdichte dieser PS-Brushes war es damit möglich, ohne messbaren Verschleiß der zum Schreiben verwendeten Spitze großflächige hydrophile Muster zu erzeugen. Die minimale Linienbreite betrug etwa 15 nm.

Mittels einer dafür entwickelten Polymer-Blend-Lithographie wurden Modell-Oberflächen, bestehend aus PS-Brush-Bereichen, umgeben von silanbasierenden Monolagen, präpariert, was den direkten Vergleich von Strukturierungs- und Reibungseigenschaften dieser beiden Systeme ermöglichte. Die sehr guten Strukturierungseigenschaften in Kombination mit einer vergleichsweise einfachen Präparation machen ultradünne Polymer-Brushes zu einer ausgezeichneten Alternative zu den bekannten selbstorgani-

sierenden Monolagen.

Weiterhin wurden Hydrophobin-Monolagen auf chemisch heterogenen Oberflächen untersucht. Diese auf bestimmten Schimmelpilz-Sporen vorkommenden Protein-Lagen sind dafür bekannt, das Benetzungsverhalten von Oberflächen zu beeinflussen. Durch die Beschichtungsversuche und die ebenfalls durchgeführten AFM-Messungen der natürlichen Sporenoberflächen konnte ein erster experimenteller Einblick in die geometrischen Abmessungen dieser Proteine gewonnen werden.

Auf Basis dieser AFM-lithographisch hergestellten Oberflächenenergiemuster wurde das templatinduzierte Grenzflächenverhalten verschiedener amphiphiler Blockcopolymere untersucht. Durch die Verwendung von Poly(butadien-b-ethylenoxid) (PB-PEO), dessen Komponenten einen hohen Polaritätsunterschied aufweisen, konnte eine vollständige Übertragung beliebiger, durch die hydrophilen Substratbereiche vorgegebene Muster in die Blockcopolymermorphologie erzielt werden. Eine defektfreie Übertragung der Master-Strukturen konnte mit diesem Blockcopolymer innerhalb weniger Minuten erreicht werden, was verglichen mit anderen Ordnungsuntersuchungen von Blockcopolymeren auf nanolithographisch vorstrukturierten Substraten, bei denen die thermischen Annealingzeiten im Bereich von einigen Stunden bis einigen Tagen lagen, einen deutlichen Fortschritt bedeutet.

Bei einer systematischen Untersuchung der Grenzflächenmorphologie dünner PB-PEO-Filme wurde eine Bestimmung der Kontaktflächen zuvor entnetzter PB-PEO-Tropfen zum Substrat durchgeführt. Dabei konnte ein systematischer Verlauf der Größe dieser Flächen in Abhängigkeit ihrer Anzahl beobachtet werden, der auf eine Quantisierung der Tropfenradien und damit der Tropfenvolumina hindeutet. Auf Basis früherer Untersuchungen der Morphologie von Blockcopolymerkugeln, die aus Polymer-suspensionen hergestellt wurden, konnte ein Modell entwickelt werden, das die beobachtete Quantisierung der Volumina durch die Kombination einer lamellaren Tropfenhülle mit dem schrittweisen, volumenabhängigen Einbau von PEO-Zylindern bzw. -Toren im Innern der Tropfen erklärt.

Durch die Kombination von PS-Brush (Master) und PB-PEO-Blockcopolymer (Stempel) war es möglich, systematisch langlebige Stempel herzustellen, mit denen bis zu 15 nm kleine Metallstrukturen realisiert werden konnten.

Das verwendete PB-PEO tendiert aufgrund der hohen Polarität seiner PEO-Komponente zur Kristallbildung, was unter gewissen Bedingungen zu einer Inversion der Grenzflächenmorphologie und damit des Stempelergebnisses führen kann. Dieser invertierende Nanokontaktdruck wurde im Rahmen dieser Arbeit entdeckt. Gestützt durch die experimentellen Ergebnisse konnte ein Modell zur Beschreibung dieses Effekts erstellt werden.

Bei gleicher Strukturauflösung war es damit erstmals möglich, großflächig zusammenhängende Metallbereiche zu erzeugen, was die Herstellung z.B. metallischer Elektroden ermöglicht und so die Anwendungsmöglichkeiten des Nanokontaktdruckverfahrens deutlich erweitert.

### **Ausblick**

In dieser Arbeit wurde ein Rezept für das Nanokontaktdruckverfahren entwickelt, das die routinemäßige Herstellung von Stempeln ermöglicht, mit denen nach dem Ätzen beliebi-

---

ge, vorgegebene Muster in Form von topographisch tiefen Substratbereichen, umgeben von einem Metallfilm, realisiert werden können.

In den das Muster umgebenden Bereichen bildet das verwendete Blockcopolymer aufgrund des asymmetrischen Volumenverhältnisses der beiden Blöcke eine zusätzliche hexagonal geordnete Zylindermorphologie, die beim Stempeln in das Metall übertragen wird. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese Zylinder bei bestimmten Strukturen erst außerhalb einer Verarmungszone von ca. 90 nm bilden, also bei einem Linienabstand von 180 nm vollständig unterdrückt werden können. Durch Variation des Volumenverhältnisses der beiden Blöcke könnte in weiteren Untersuchungen die Morphologie dahingehend optimiert werden, dass sich hier keine Zylinder, sondern eine vollständige liegende Lamelle bildet, womit sich wahrscheinlich großflächige Metallbereiche erzeugen lassen.

Der invertierende Nanokontaktdruck bietet bereits jetzt diese Möglichkeit. Mit diesen ebenfalls langlebigen Stempeln ließen sich jeweils ohne erkennbaren Qualitätsverlust flächenhaft hohe Metallbereiche realisieren. Die vollständige Entschlüsselung des Rezepts zur Präparation der dafür notwendigen Stempel bedarf weiterer Untersuchungen. In dieser Arbeit wurden bereits vielversprechende Ansätze dafür diskutiert. Durch die Interpretation der experimentellen Daten konnte gezeigt werden, dass der invertierende Nanokontaktdruck auf der Bildung einer kristallinen Lamelle an der Grenzfläche zum Substrat basiert. Die Verwendung eines PB-PEO-Blockcopolymer mit geringerem Molekulargewicht und die kontrollierte Erhöhung des Wassergehalts in der Polymerlösung könnten hierzu erprobt werden, da in beiden Fällen eine Kristallisation begünstigt wird.





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Polymerkonfigurationen . . . . .	6
2.2	Verwendete Polymere . . . . .	7
2.3	Morphologien eines Diblockcopolymers . . . . .	9
2.4	Grenzflächenmorphologien eines symmetrischen Blockcopolymers . . . . .	11
2.5	Templatinduzierte Mikrophasenseparation . . . . .	13
2.6	Schematische Darstellung des Kristallisationsprozesses teilkristalliner Polymere . . . . .	14
2.7	Morphologische Entwicklung eines kristallin-amorphen Diblockcopolymers beim Abkühlen aus der Schmelze . . . . .	17
2.8	Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses eines Thiol-SAM . . . . .	19
2.9	Strukturformel von vinylterminiertem Polystyrol . . . . .	21
2.10	AFM-Amplitudenbild einer Sporenoberfläche des Pilzes <i>Aspergillus nidulans</i> . . . . .	22
3.1	Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops . . . . .	26
3.2	Lennard-Jones-Potential . . . . .	28
3.3	Idealisierte Kraft-Abstands-Kurve . . . . .	29
3.4	Schematische Darstellung des Lateral Force Mode . . . . .	31
3.5	Abbildung von Polymerfilmen im Tapping Mode . . . . .	34
3.6	Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops . . . . .	35
3.7	Optische Mikroskopie . . . . .	37
3.8	Prinzipieller Aufbau des Reflektometers . . . . .	38
3.9	Prinzipieller Aufbau des Ellipsometers . . . . .	39
3.10	Schematische Beschreibung des Wasserkontaktwinkels . . . . .	40
4.1	Aufbau der Elektronenstrahlverdampfungsanlage . . . . .	42
4.2	Schematische Darstellung des Snowjet-Verfahrens . . . . .	43
4.3	Spincoating-Prozess . . . . .	44
4.4	Schematische Darstellung der Vernetzung eines Polymers . . . . .	47
4.5	Reaktionsprozesse bei der Vulkanisation mit DCPO . . . . .	47
4.6	Schematischer Aufbau zur Vulkanisation . . . . .	48
4.7	Präparation eines SAM aus der Gasphase . . . . .	51
4.8	Prozessschritte der Polymer-Blend-Lithographie . . . . .	54
4.9	Schematische Darstellung des Molecular Editing . . . . .	56
4.10	Markierung des lithographisch erzeugten Musters . . . . .	58
5.1	Prinzip des Nanokontaktdruckverfahrens . . . . .	63
6.1	AFM-Aufnahmen eines strukturierten ODT-SAM . . . . .	68
6.2	AFM-Aufnahmen eines editierten MUD-SAM . . . . .	69

6.3	AFM-Aufnahmen eines strukturierten OTS-SAM . . . . .	70
6.4	AFM-Aufnahmen eines strukturierten FDTS-SAM . . . . .	71
6.5	Hydrophobine auf APTES/FDTS-Oberfläche . . . . .	74
6.6	Höhenprofil einer Hydrophobinschicht . . . . .	75
6.7	Foto eines prozessierten PMMA/Silizium-Wafers . . . . .	76
6.8	Hydrophobine auf vorstrukturiertem Substrat . . . . .	77
6.9	Geometrischer Aufbau eines Hydrophobins . . . . .	78
6.10	AFM-Aufnahmen eines strukturierten Polystyrol-Brush . . . . .	79
6.11	AFM-Aufnahmen eines in PS-Brush strukturierten KIT-Logos . . . . .	80
6.12	REM-Aufnahme eines Olympus OMCL-AC160 . . . . .	80
6.13	AFM-Höhenbild und Schemazeichnung einer strukturierten FDTS-SAM/PS-Brush-Oberfläche . . . . .	83
6.14	16 Linienfelder strukturiert in PS-Brush/FDTS-SAM . . . . .	84
6.15	Diagramm: Linienbreiten eines strukturierten PS-Brush in Abhängigkeit von der Auflagekraft . . . . .	85
6.16	Schematische Darstellung des Strukturierungsvorgangs für PS-Brush und FDTS-SAM . . . . .	86
6.17	Diagramm: Lateralkraft über Auflagekraft jeweils für PS-Brush- und FDTS-Bereich . . . . .	88
6.18	Diagramm: Lateralkraft über Auflagekraft für PS-Brush . . . . .	89
6.19	Lateralkräfte für PS-Brush und FDTS-SAM, aufgetragen über Auflagekraft 90	
7.1	PI-PVP-Morphologie an der Grenzflächen zum strukturierten OTS-SAM	95
7.2	PI-PVP-Morphologie an Grenzflächen zum strukturierten OTS-SAM, bei geringer Linienbreite . . . . .	98
7.3	PI-PVP-Morphologie an Grenzflächen zum strukturierten ODT-SAM . .	100
7.4	PI-PVP-Modell . . . . .	101
7.5	Schema des Stempelvorgangs . . . . .	103
7.6	Nanokontakt drucken mit PB-PEO . . . . .	104
7.7	Auflösungsbegrenzende Faktoren beim Nanokontakt druckverfahren . .	106
7.8	Auflösung des Nanokontakt drucks unter Verwendung von PB-PEO . . .	107
7.9	Symmetrische Strukturen unter Ausschluss der Zylindermorphologie . .	109
7.10	Alterung der Stempel . . . . .	111
7.11	Grenzflächenmorphologie von PB-PEO . . . . .	112
7.12	Schema möglicher Zylindermorphologien . . . . .	113
7.13	Filmdickenvariation des BCP . . . . .	115
7.14	Entnetzungsphänomene eines dünnen BCP-Films . . . . .	116
7.15	Zwiebelschalenmorphologie von PS-PI-Nanopartikeln . . . . .	119
7.16	Zwiebelschalenmorphologie von PS-PB-Nanopartikeln . . . . .	120
7.17	Modelle der Grenzflächenmorphologien eines entnetzten PB-PEO-Films	121
7.18	Modelle der filmdickenabhängigen Grenzflächenmorphologien . . . . .	122
7.19	Einfluss des Vapour-Annealings auf die Selbstorganisation des BCP . . .	124
7.20	Modell der PB-PEO-Morphologie für Filme $d \geq 44$ nm . . . . .	125
8.1	Nanokontakt druckvorgang eines Positiv-Stempels . . . . .	128
8.2	Auflösung eines Positiv-Stempels . . . . .	129
8.3	Schematische Beschreibung der Inversion des Stempelergebnisses . . . .	131

---

8.4	PEO-Rückstände auf dem Master . . . . .	132
8.5	Unvollständige Übertragung des Musters in das Gold . . . . .	134
8.6	Stempel mit intakter PEO-Lamelle . . . . .	135
8.7	Schematische Darstellung der Bindung amorpher bzw. kristalliner PEO-Lamellen mit dem Substrat . . . . .	139
8.8	Gegenüberstellung der Negativ- und Positiv-Stempel . . . . .	141



# Tabellenverzeichnis

6.1	Experimentell bestimmte Gleitreibungskoeffizienten . . . . .	90
7.1	Schichtdickenvariation der PB-PEO-Filme in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Lösung . . . . .	113
7.2	Tropfenradien und -Höhen in Abhängigkeit von der Kontaktfläche zum Substrat . . . . .	118



# Literaturverzeichnis

- [1] F. S. Bates. Polymer-polymer phase behavior. *Science*, 251:898–905, 1991.
- [2] H. R. Thomas and J. J. O'Malley. Surface studies on multicomponent polymer systems by x-ray photoelectron spectroscopy. polystyrene/poly(ethylene oxide) diblock copolymers. *Macromolecules*, 12:323–329, 1979.
- [3] R. L. Schmitt, J. A. Gardella, J. H. Magill, L. Salvati, and R. L. Chin. Study of surface composition and morphology of block copolymers of bisphenol a polycarbonate and poly(dimethylsiloxane) by x-ray photoelectron spectroscopy and ion scattering spectroscopy. *Macromolecules*, 18:2675–2679, 1985.
- [4] G. Coulon, T. P. Russell, V. R. Deline, and P. F. Green. Surface-induced orientation of symmetric, diblock copolymers: A secondary ion mass spectrometry study. *Macromolecules*, 22:2581–2589, 1989.
- [5] T. P. Russell, G. Coulon, V. R. Deline, and D. C. Miller. Characteristics of the surface-induced orientation for symmetric diblock ps/pmma copolymers. *Macromolecules*, 22:4600–4606, 1989.
- [6] P. Mansky, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and N. Yao. Nanolithographic templates from diblock copolymer thin films. *Applied Physics Letters*, 68(18):2586–2588, 1996.
- [7] C. T. Black, K. W. Guarini, Y. Zhang, H. Kim, J. Benedict, E. Sikorski, I. V. Babich, and K. R. Milkove. High-capacity, self-assembled metal–oxide–semiconductor decoupling capacitors. *IEEE Electron Device Letters*, 25:622–624, 2004.
- [8] C. T. Black, K. W. Guarini, G. Breyta, M. C. Colburn, R. Ruiz, R. L. Sandstrom, E. M. Sikorski, and Y. Zhang. Highly porous silicon membrane fabrication using polymer self-assembly. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 24(6):3188–3191, 2006.
- [9] C. T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J. Y. Cheng, M. E. Colburn, K. W. Guarini, H.-C. Kim, and Y. Zhang. Polymer self assembly in semiconductor microelectronics. *IBM Journal of Research and Development*, 51:605–633, 2007.
- [10] J. Heier, E.J. Kramer, S. Walheim, and G. Krausch. Thin diblock copolymer films on chemically heterogeneous surfaces. *Macromolecules*, 30:6610–6614, 1997.
- [11] L. Rockford, Y. Liu, P. Mansky, T.P. Russell, M. Yoon, and S.G.J. Mochrie. Polymers on nanoperiodic, heterogenous surfaces. *Physical Review Letters*, 82(12):2602–2605, 1999.

- [12] X. M. Yang, R. D. Peters, P. F. Nealey, H. H. Solak, and Franco Cerrina. Guided self-assembly of symmetric diblock copolymer films on chemically nanopatterned substrates. *Macromolecules*, 33:9575–9582, 2000.
- [13] S.O. Kim, H.H. Solak, M.P. Stoykovich, N.J. Ferrier, J.J. de Pablo, and P.F. Nealey. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned structures. *Nature*, 424:411–414, 2003.
- [14] E. W. Edwards, M. F. Montague, H. H. Solak, C. J. Hawker, and P. F. Nealey. Precise control over molecular dimensions of block-copolymer domains using the interfacial energy of chemically nanopatterned substrates. *Advanced Materials*, 16:1315–1319, 2004.
- [15] M.P. Stoykovich, M. Müller, S.O. Kim, H.H. Solak, E.W. Edwards, J.J. de Pablo, and P.F. Nealey. Direct assembly of block copolymer blends into nonregular device-oriented structures. *Science*, 308:1442–1446, 2005.
- [16] G. M. Wilmes, D. A. Durkee, N. P. Balsara, and J. A. Liddle. Bending soft block copolymer nanostructures by lithographically directed assembly. *Macromolecules*, 39:2435–2437, 2006.
- [17] J. Y. Cheng, C. T. Rettner, D. P. Sanders, H.-C. Kim, and W. D. Hinsberg. Dense self-assembly on sparse chemical patterns: Rectifying and multiplying lithographic patterns using block copolymers. *Advanced Materials*, 20:3155–3158, 2008.
- [18] A. M. Welander, H. Kang, K. O. Stuen, H. H. Solak, M. Müller, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey. Rapid directed assembly of block copolymer films at elevated temperatures. *Macromolecules*, 41:2759–2761, 2008.
- [19] 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.
- [20] 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 patterning. *IBM Journal of Research and Development*, 45:697–719, 2001.
- [21] E. Delamarche, M. Geissler, H. Wolf, and B. Michel. Positive microcontact printing. *Journal of the American Chemical Society*, 124:3834–3835, 2002.
- [22] C.Y. Hui, A. Jagota, Y.Y. Lin, and E. J. Kramer. Constraints on microcontact printing imposed by stamp deformation. *Langmuir*, 18:1394–1407, 2002.
- [23] M.-T. Dai, K.-Y. Lam, H. J. H. Chen, and F.-S. Huanga. Nanocontact printing using a hydrogen silsesquioxane stamp with low e-beam dose. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(7):636–641, 2007.
- [24] R. Gröger. *Nanokontakt drucken mit AFM-gesteuert phasenseparierten Blockcopolymer-schichten*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2007.



- [25] J. M. G. Cowie. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. Vieweg Friedr. + Sohn Verlag, Wiesbaden, 2000.
- [26] R. Hölzle. *Physik der Polymere*. Forschungszentrum Jülich, 1991.
- [27] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*, chapter 23.2. VCH, Weinheim, 1996.
- [28] Römpp-Lexikon der Chemie, Online-Version, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [29] P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [30] M. Fixman and J. Kovac. Polymer conformational statistics iii: Modified gaussian models of the stiff chains. *Journal of Chemical Physics*, 58:1564–1568, 1973.
- [31] J. Kovac and C.C. Crabb. Modified gaussian model for rubber elasticity. 2: The wormlike chain. *Macromolecules*, 15:537–541, 1982.
- [32] P.J. Flory. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, 87(9):1833–1838, 1965.
- [33] M. Rubinstein and R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press Inc., New York, 2003.
- [34] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, and L. J. Fetters. The gyroid: A new equilibrium morphology in weakly segregated diblock copolymers. *Macromolecules*, 27:4063–4075, 1994.
- [35] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, E. L. Thomas, and L. J. Fetters. A reevaluation of bicontinuous cubic phases in starblock copolymers. *Macromolecules*, 28:2570–2573, 1995.
- [36] M. E. Vigild, K. Almdal, K. Mortensen, I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, and A. J. Ryan. Transformations to and from the gyroid phase in a diblock copolymer. *Macromolecules*, 31:5702–5716, 1998.
- [37] H. Elbs. *Mikrophasenseparation von ABC-Dreiblockcopolymeren in dünnen Filmen*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 2001.
- [38] G.H. Frederickson and F.S. Bates. Dynamics of block copolymers: Theory and experiment. *Annual Review of Materials Science*, 26:501–550, 1996.
- [39] Ludwik Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 1:221–225, 1980.
- [40] P. G. De Gennes. Thermodynamics of polymer compatibility. *Macromolecules*, 68:96–103, 1979.
- [41] E. Helfand and A. M. Sapse. Theory of unsymmetric polymer-polymer interfaces. *Journal of Chemical Physics*, 62:1327–1331, 1975.
- [42] E. Helfand and Z. R. Wasserman. Block copolymer theory. 4. narrow interphase approximation. *Macromolecules*, 9:879–888, 1976.

- [43] E. Helfand and Z. R. Wasserman. Block copolymer theory. 5. spherical domains. *Macromolecules*, 11:960–966, 1978.
- [44] M. W. Matsen and F. S. Bates. Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *Journal of Chemical Physics*, 106:2436–2448, 1997.
- [45] M.W. Matsen and M. Schick. Microphase separation in starblock copolymer melts. *Macromolecules*, 27:6761–6767, 1994.
- [46] K. Ishizu and T. Fukuyama. Horizontally oriented microdomains of block copolymers by means of segment-segment interactions. *Macromolecules*, 22:244–248, 1989.
- [47] J. Coutandin, D. Ehrlich, H. Sillescu, and C.-H. Wang. Morphology of block polymers near a free surface. *Macromolecules*, 18:589–590, 1985.
- [48] A. Turturro, E. Gattiglia, and P. Vacca. Free surface morphology of block copolymers: 1. styrene-butadiene diblock copolymers. *Polymer*, 36:3987–3996, 1995.
- [49] G. Kim and M. Libera. Morphological development in solvent-cast polystyrene-polybutadiene- polystyrene (sbs) triblock copolymer thin films. *Macromolecules*, 31:2569–2577, 1998.
- [50] P. Mansky, O.K.C. Tsui, T.P. Russell, and Y. Gallot. Phase coherence and microphase separation transitions in diblock copolymer thin films. *Macromolecules*, 32:4832–4837, 1999.
- [51] L.H. Radzilowski, B.L. Carvalho, and E.L. Thomas. Structure of minimum thickness and terraced free-standing films of block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34:3081–3093, 1996.
- [52] E. Huang, S. Pruzinsky, T.P. Russell, J. Mays, and C.J. Hawker. Neutrality conditions for block copolymer systems on random copolymer brush surface. *Macromolecules*, 32:5299–5303, 1999.
- [53] E. A. DiMarzio, C. M. Guttman, and J. D. Hoffman. Calculation of lamellar thickness in a diblock copolymer, one of whose components is crystalline. *Macromolecules*, 13:1194–1198, 1980.
- [54] B. Nandana, J.-Y. Hsua, and H.-L. Chena. Crystallization behavior of crystalline-amorphous diblock copolymers consisting of a rubbery amorphous block. *Polymer Reviews*, 46:143–172, 2006.
- [55] M. D. Whitmore and J. Noolandi. Theory of crystallizable block copolymer blends. *Macromolecules*, 21:No. 5, 1988.
- [56] Y. Loo and R. A. Register. Crystallization within block copolymer mesophases. *In Development in Block Copolymer Science and Technology*, page 213–243, 2004.

- [57] A. Rohadi, R. Endo, S. Tanimoto, S. Sasaki, and S. Nojima. Effects of molecular weight and crystallization temperature on the morphology formation in asymmetric diblock copolymers with a highly crystalline block. *Polymer Journal*, 32:602–609, 2000.
- [58] S. Nojima, K. Kato, S. Yamamoto, and T. Ashida. Crystallization of block copolymers. 1. small angle x-ray scattering study of 1-caprolactone-butadiene diblock copolymers. *Macromolecules*, 25:2237–2242, 1992.
- [59] S. Nojima, S. Yamamoto, and T. Ashida. Crystallization of block copolymers. 4. molecularweight dependence of the morphology formed in 1-caprolactone-butadiene diblock copolymers. *Polymer Journal*, 27:673–682, 1995.
- [60] D. J. Quiram, R. A. Register, G.R. Marchand, and A. J. Ryan. Dynamics of structure formation and crystallization in asymmetric diblock copolymers. *Macromolecules*, 30:8338–8343, 1997.
- [61] S. Nojima, K. Hashizume, A. Rohadi, and S. Sasaki. Crystallization of 1-caprolactone blocks within a crosslinked microdomain structure of poly(1-caprolactone)-block-polybutadiene. *Polymer*, 38:2711–2718, 1997.
- [62] Y.-L. Loo, R. A. Register, and A. J. Ryan. Modes of crystallization in block copolymer microdomains: Breakout, templated, and confined. *Macromolecules*, 35:2365–2374, 2002.
- [63] D. M. Lambreva, R. Opitz, G. Reiter, P. M. Frederik, and W. H. de Jeu. Morphology of an asymmetric ethyleneoxide-butadiene di-block copolymer in bulk and thin films. *Polymer*, 46:4868–4875, 2005.
- [64] H.-L. Chen, S.-Y. Lin, Y.-Y. Huang, F.-C. Chiu, W. Liou, and J. S. Lin. Crystallization in the vesicle walls templated by dry-brush block copolymer/homopolymer blend. *Macromolecules*, 35:9434–9440, 2002.
- [65] G. Floudas, R. Ulrich, and U. Wiesner. Microphase separation in polyisoprene-b-ethylene oxide. diblock copolymer melts. i. phase state and kinetics of the order-to-order transitions. *Journal of Chemical Physics*, 110:652–663, 1999.
- [66] G. Reiter, G. Castelein, P. Hoerner, G. Riess, J.-U. Sommer, and G. Floudas. Morphologies of diblock copolymer thin films before and after crystallization. *European Physical Journal E*, 2:319–334, 2000.
- [67] F. Röthemeyer and F. Sommer. *Kautschuk Technologie*. Carl Hanser Verlag, München, 2006.
- [68] F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65:151–256, 2000.
- [69] F. Cecchet, A. Duwez, C. Jérôme S. Gabriel, R. Jérôme, K. Glinel, S. Demoustier-Champagne, A. M. Jonas, and B. Nysten. Atomic force microscopy investigation of the morphology and the biological activity of protein-modified surfaces for bio- and immunosensors. *Analytical Chemistry*, 79:6488–6495, 2007.

- [70] M. Geissler, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel, and E. Delamarche. Defect-tolerant and directional wet-etch systems for using monolayers as resists. *Langmuir*, 18:2374–2377, 2002.
- [71] Y. Xia, X.-M. Zhao, and G.M. Whitesides. Pattern transfer: Self-assembled monolayers as ultrathin resists. *Microelectronic Engineering*, 32:255–268, 1996.
- [72] E. Barena, C. Ocal, and M. Salmeron. Evolution of the structure and mechanical stability of self-assembled alkanethiol islands on au.111. due to diffusion and ripening. *Journal of Chemical Physics*, 111:9797–9802, 1999.
- [73] K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp, and H. Fuchs. Growth of self-assembled n-alkyltrichlorosilane films on si( 100) investigated by atomic force microscopy. *Langmuir*, 11:2143–2150, 1995.
- [74] R. Banga, J. Yarwood, A. M. Morgan, B. Evans, and J. Kells. Ftir and afm studies of the kinetics and self-assembly of alkyltrichlorosilanes and (perfluoroalkyl)trichlorosilanes onto glass and silicon. *Langmuir*, 11:4393–4399, 1995.
- [75] T. Komeda, K. Namba, and Y. Nishioka. Octadecyltrichlorosilane self-assembled-monolayer islands as a self-patterned-mask for hf etching of sio<sub>2</sub> on si. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 16:1680–1685, 1998.
- [76] S. R. Wasserman, Y. Tao, and G. M. Whitesides. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir*, 5:1074–1087, 1989.
- [77] R. Resch, M. Grasserbauer, G. Friedbacher, Th. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, and H. Hoffmann. In situ and ex situ afm investigation of the formation of octadecylsiloxane monolayers. *Applied Surface Science*, 140:168–175, 1999.
- [78] M. Reiniger, B. Basnar, G. Friedbacher, and M. Schleberger. Atomic force microscopy of thin organic films on silicon in ultrahigh vacuum and under ambient conditions. *Surface and Interface Analysis*, 33:85–88, 2002.
- [79] T. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann, and E. Hasselbrink. An afm study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon. *Surface Science*, 532-535:963–969, 2003.
- [80] J. Li, K. S. Liang, N. Camillone III, T. Y. B. Leung, and G. Scoles. The structure of n-octadecane thiol monolayers self-assembled on au(001) studied by synchrotron x-ray and helium atom diffraction. *Journal of Chemical Physics*, 102:5012–5028, 1995.
- [81] I.M. Tidswell, B.M. Ocko, P.S. Pershan, S.R. Wasserman, G.M. Whitesides, and J.D. Axe. X-ray specular reflection studies of silicon coated by organic monolayers (alkylsiloxanes). *Physical Review B*, 41:1111–1128, 1990.
- [82] M. J. Stevens. Thoughts on the structure of alkylsilane monolayers. *Langmuir*, 15:2773–2778, 1999.

- [83] Y. X. Zhuang, O. Hansen, T. Knieling, C. Wang, P. Rombach, W. Lang, W. Ben-ecke, M. Kehlenbeck, and J. Koblitz. Thermal stability of vapor phase deposited self-assembled monolayers for mems anti-stiction. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16:2259–2264, 2006.
- [84] EK. Seo and MM. Sung. Thermal decomposition of perfluorodecylsiloxane self-assembled monolayers in air. *Ultramicroscopy*, 107:995–999, 2007.
- [85] B. Zhao. Polymer brushes: surface immobilized macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 25:677–710, 2000.
- [86] R. R. Bhat. Surface-grafted polymer gradients: Formation, characterization, and applications. *Advanced Polymer Science*, 198:51–124, 2006.
- [87] G. Reiter, G. Castelein, P. Hoerner, G. Riess, A. Blumen, and J.-U. Sommer. Nanometer-scale surface patterns with long-range order created by crystallization of diblock copolymers. *Physical Review Letters*, 83(19):3844–3847, 1999.
- [88] O. Prucker and J. Rühle. Polymer layers through self-assembled monolayers of initiators. *Langmuir*, 14:6893–6898, 1998.
- [89] O. Prucker and J. Rühle. Synthesis of poly(styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators. *Macromolecules*, 31:592–601, 1998.
- [90] O. Prucker and J. Rühle. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles. *Macromolecules*, 31:602–613, 1998.
- [91] M.O. Geke. *Polymer Brushes on Flat Surfaces: A Model System*. PhD thesis, Universität Konstanz, 1997.
- [92] V. Koutsos. *Physical Properties of Grafted Polymer Monolayers by Scanning Force Microscopy*. PhD thesis, Reichsuniversität Groningen, 1997.
- [93] J.H. Maas, M.A. Cohen Stuart, A.B. Sieval, H. Zuilhof, and E.J.R. Sudhölter. Preparation of polystyrene brushes by reaction of terminal vinyl groups on silicon and silica surfaces. *Thin Solid Films*, 426:135–139, 2003.
- [94] M. B. Linder, G. R. Szilvay, T. Nakari-Setälä, and M. E. Penttilä. Hydrophobins: the protein-amphiphiles of filamentous fungi. *FEMS microbiology reviews*, 29:877–896, 2005.
- [95] T. Throm. *Charakterisierung der Hydrophobine in Aspergillus nidulans und deren Anwendung zur Oberflächenbeschichtung und -funktionalisierung*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011.
- [96] W. Wohlleben, T. Subkowski, C. Bollschweiler, B. von Vacano, Y. Liu, and W. Schrepp. Recombinantly produced hydrophobins from fungal analogues as highly surface-active performance proteins. *European biophysics journal : EBJ*, 39:457–468, 2010.

- [97] J. G. H. Wessels, O. M. de Vries, S. A. Asgeirsdóttir, and J. Springer. The thn mutation of *schizophyllum commune*, which suppresses formation of aerial hyphae, affects expression of the *sc3* hydrophobin gene. *Journal of general microbiology*, 137(10):2439–2445, 1991.
- [98] J. G. H. Wessels, O. M. de Vries, S. A. Asgeirsdóttir, and F. Schuren. Hydrophobin genes involved in formation of aerial hyphae and fruit bodies in *schizophyllum*. *The Plant cell*, 3(8):793–799, 1991.
- [99] J. G. H. Wessels. Developmental regulation of fungal cell-wall formation. *Annual Review of Phytopathology*, 32:413–437, 1994.
- [100] J. G. H. Wessels. Hydrophobins: proteins that change the nature of the fungal surface. *Advances in microbial physiology*, 38:1–45, 1997.
- [101] H. A. Wösten and M. L. de Vocht. Hydrophobins, the fungal coat unravelled. *Biochimica et biophysica acta*, 1469(2):79–86, 2000.
- [102] H. J. Hektor and K. Scholtmeijer. Hydrophobins: proteins with potential. *Current opinion in biotechnology*, 16(4):434–439, 2005.
- [103] H. A. Wösten. Hydrophobins: multipurpose proteins. *Annual review of microbiology*, 55:625–646, 2001.
- [104] H. A. Wösten, S. A. Asgeirsdóttir, J. H. Krook, J. H. Drenth, and J. G. H. Wessels. The fungal hydrophobin *sc3p* self-assembles at the surface of aerial hyphae as a protein membrane constituting the hydrophobic rodlet layer. *European journal of cell biology*, 63(1):122–129, 1994.
- [105] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49:57–61, 1982.
- [106] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [107] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, Z. Gritsch, H. Höfer, and R. J. Behm. Atomic-resolution imaging of close-packed metal surfaces by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 62:59–63, 1989.
- [108] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- [109] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Elastizitätstheorie*, 4th ed.
- [110] G. Bar. 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*, 13:373–377, 1997.
- [111] R. M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, and H.-JG. Güntherodt. Force microscopy study of friction and elastic compliance of phase-separated organic thin films. *Langmuir*, 10:1281–1286, 1994.

- [112] O Marti, J Colchero, and J Mlynek. Combined scanning force and friction microscopy of mica. *Nanotechnology*, 1:141–144, 1990.
- [113] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. Ellings. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping atomic force microscope. *Surface Science Letters*, 290(1-2):L688–L692, 1993.
- [114] J. Tamayo and R. García. Deformation, contact time, and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy. *Langmuir*, 12:4430–4435, 1996.
- [115] F.J. Giessibl and H. Bielefeldt. Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy. *Physical Review B*, 61(15):9968–9971, 2000.
- [116] J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A.E. Schmid, and V.B. Elings. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 72(20):2613–2615, 1997.
- [117] G. Krausch, M. Hipp, M. Böltau, O. Marti, and J. Mlynek. High-resolution imaging of polymer surfaces with chemical sensitivity. *Macromolecules*, 28:260–263, 1995.
- [118] S.N. Magonov, V. Elings, and M.-H. Whangbo. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. *Surface Science*, 375:385–391, 1996.
- [119] H. Hertz. Über die berührung fester elastischer körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 92:156–171, 1882.
- [120] M. Hemmleb. *Photogrammetrische Auswertung elektronenmikroskopischer Bild-daten*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2002.
- [121] M. Barczewski. *Konstruktive Lithographie mit selbstorganisierenden metall-organischen Systemen*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2004.
- [122] H. G. Tompkins and W. A. McGahan. *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*. John Wiley & Sons Inc., 1999.
- [123] B. Riedel. *Substrat-Konsumierende Metall-Organische Schichten – Wachstumsverhalten und Nanolithographie*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2009.
- [124] J. M. Bennett. How to clean surfaces, laser-induced damage in optical materials. *Book Series: Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers (SPIE)*, 5273:195–206, 2003.
- [125] R. Sherman, D. Hirt, and R. Vane. Surface cleaning with the carbon dioxide snow jet. *Journal of Vacuum Science and Technology, A* 12(4):1876–1881, 1994.
- [126] R. Sherman. Carbon dioxide snow cleaning. *Particulate Science and Technology*, 25:37–57, 2007.
- [127] C.W. Extrand. Spin coating of very thin polymer films. *Polymer Engineering and Science*, 34(5):390–394, 1994.

- [128] S. Walheim. *Micrometer and Sub-Micrometer Structure Formation of Phase Separating Polymer Films*. PhD thesis, Universität Konstanz, 2000.
- [129] M. J. Kelly and C. Weisbuch. *The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1986.
- [130] S.J. Oh and J.L. Koenig. Solid-state NMR-studies of cis-1,4-polyisoprene cross-linked with dicumyl peroxide in the presence of triallyl cyanurate. *Journal of Polymer Science: B Polymer Physics*, 38:1417–1423, 2000.
- [131] A. Kumar, H. Biebuyck, and G.M. Whitesides. Patterning self-assembled monolayers - applications in materials science. *Langmuir*, 10:1498–1511, 1994.
- [132] Y.N. Xia, X.M. Zhao, E. Kim, and G.M. Whitesides. A selective etching solution for use with patterned self-assembled monolayers of alkanethiols on gold. *Chemistry of Materials*, 7(12):2332–2337, 1995.
- [133] T. Ishizaki S. Lee, N. Saito, and O. Takai. Effects of humidity and solution age on growth of organosilane self-assembled monolayers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47:6416–6421, 2008.
- [134] S.A. Mirji. Octadecyltrichlorosilane adsorption kinetics on si(100)/sio<sub>2</sub> surface: contact angle, afm, ftir and xps analysis. *Surface and Interface Analysis*, 38:158–165, 2006.
- [135] T. Manifar, A. Rezaee, M. Sheikhzadeh, and S. Mittler. Formation of uniform self-assembly monolayers by choosing the right solvent: Ots on silicon wafer, a case study. *Applied Surface Science*, 254:4611–4619, 2008.
- [136] A. Glaser, J. Foisner, G. Friedbacher, and H. Hoffmann. Low-temperature investigation of the growth mechanism of alkylsiloxane self-assembled monolayers. *Anal Bioanal Chem*, 379:653–657, 2004.
- [137] A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann, and G. Friedbacher. Investigation of the role of the interplay between water and temperature on the growth of alkylsiloxane submonolayers on silicon. *Langmuir*, 20:5599–5604, 2004.
- [138] C. Rill, A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann, and G. Friedbacher. Temperature-dependent formation of octadecylsiloxane self-assembled monolayers on mica as studied by atomic force microscopy. *Langmuir*, 21:6289–6295, 2005.
- [139] G.-Y. Liu, S. Xu, and Y. Qian. Nanofabrication of self-assembled monolayers using scanning probe lithography. *Accounts of Chemical Research*, 33(7):457–466, 2000.
- [140] J.-F. Liu, S. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, J. Frommer, and G.-Y. Liu. Dimensional nanostructure construction via nanografting: Positive and negative pattern transfer. *Nano Letters*, 2(9):937–940, 2002.
- [141] S. Xu and G.-Y. Liu. Nanometer-scale fabrication by simultaneous nanoshaving and molecular self-assembly. *Langmuir*, 13:127–129, 1997.



- [142] S. Xu, S. Miller, P.E. Laibinis, and G.-Y. Liu. Fabrication of nanometer scale patterns within self-assembled monolayers by nanografting. *Langmuir*, 15:7244–7251, 1999.
- [143] M. Hirtz, M. K. Brinks, S. Miele, A. Studer, H. Fuchs, and L. Chi. Structured polymer brushes by afm lithography. *small*, 5:919–923, 2009.
- [144] A. Tessa ten Cate, Susan A.F. Reinders, Daniël H. Turkenburg, Anouk Bruin, Fraddy D’Souza, Glen T. Donnelly, Peter R. Willemsen, Joost H. Maas, and Kjeld J.C. van Bommel. High density hydrophilic and hydrophobic brush coatings using a polymeric primer layer. *Progress in Organic Coatings*, 64:221–224, 2009.
- [145] M. Himmelhaus, T. Bastuck, S. Tokumitsu, M. Grunze, L. Livadaru, and H.J. Kreuzer. Growth of a dense polymer brush layer from solution. *Europhysics Letters*, 64(3):378–384, 2003.
- [146] U. D. Schwarz, P. Köster, and R. Wiesendanger. Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments. *Review of Scientific Instruments*, 67:2560–2567, 1996.
- [147] P. Hess. Laser diagnostics of mechanical and elastic properties of silicon and carbon films. *Applied Surface Science*, 106:429–437, 1995.
- [148] F. P. Browden and D. Tabor. *Friction and Lubrication of Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1964.
- [149] B. D. Beake, G. J. Leggett, and P. H. Shipway. Frictional, adhesive and mechanical properties of polyester films probed by scanning force microscopy. *Surface and Interface Analysis*, 27:1084–1091, 1999.
- [150] V. V. Tsukruk and V. N. Bliznyuk. Adhesive and friction forces between chemically modified silicon and silicon nitride surfaces. *Langmuir*, 14:446–455, 1998.
- [151] F. T. Limpoco, R. C. Advincula, and S. S. Perry. Solvent dependent friction force response of polystyrene brushes prepared by surface initiated polymerization. *Langmuir*, 23:12196–12201, 2007.
- [152] S. O. Kim, B. H. Kim, D. Meng, D. O. Shin, C. M. Koo, H. H. Solak, and Q. Wang. Novel complex nanostructure from directed assembly of block copolymers on incommensurate surface patterns. *Advanced Materials*, 19:3271–3275, 2007.
- [153] Bronstein und Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1989.
- [154] T. Higuchi, K. Motoyoshi, H. Sugimori, H. Jinnai, H. Yabu, and M. Shimomura. Phase transition and phase transformation in block copolymer nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications*, 31:1773–1778, 2010.
- [155] A. C. Arsenault, D. A. Rider, N. Te´treault, J. I.-L. Chen, N. Coombs, G. A. Ozin, and I. Manners. Block copolymers under periodic, strong three-dimensional confinement. *Journal of the American Chemical Society*, 127:9954–9955, 2005.

- [156] T. Tanaka, N. Saito, and M. Okubo. Control of layer thickness of onionlike multi-layered composite polymer particles prepared by the solvent evaporation method. *Macromolecules*, 42:7423–7429, 2009.
- [157] T. Higuchi, A. Tajima, H. Yabub, and Masatsugu Shimomura. Spontaneous formation of polymer nanoparticles with inner micro-phase separation structures. *Soft Matter*, 4:1302–1305, 2008.
- [158] S.-J. Jeon, G.-R. Yi, C. M. Koo, and S.-M. Yang. Nanostructures inside colloidal particles of block copolymer/ homopolymer blends. *Macromolecules*, 40:8430–8439, 2007.
- [159] K. Hummel. Die vernetzung des naturkautschuks durch dicumylperoxid. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymers*, 182:104–110, 1962.
- [160] D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, and T. Nishi. True surface topography and nanomechanical mapping measurements on block copolymers with atomic force microscopy. *Macromolecules*, 43:3169–3172, 2003.