

# Substrat-konsumierende metall-organische Schichten – Wachstumsverhalten und Nanolithographie

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Birgit Riedel  
aus Geislingen an der Steige

Tag der mündlichen Prüfung: 16.01.2009

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

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Claus Klingshirn





**Substrat-konsumierende metall-organische Schichten –  
Wachstumsverhalten und Nanolithographie**

In dieser Arbeit wurden Molekülsysteme untersucht, die selbstorganisierend mit Metallschichten eine metallorganische Schicht bilden. Organische Dithiolmoleküle verbinden sich dabei selbstorganisierend sukzessive mit Metallatomen und es entsteht eine metallorganische Schicht. Aufgrund dieser Eigenschaft wurden die so gebildeten Schichten „Substrate Consuming Metal Organic Layers“ (SCMOLs) genannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstumsverhalten zweier wasserlöslicher, SCMOL-bildender Moleküle untersucht. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass das Schichtwachstum durch Einbau von Molekülen an der Metall-SCMOL-Grenzfläche (Substrat) stattfindet. Erstmals konnte auch das Schichtwachstum auf gekrümmten bzw. sphärischen Oberflächen untersucht werden.

Aufgrund der substratkonsumierenden Eigenschaft wachsen die SCMOL-Schichten anisotrop senkrecht zur Oberfläche. Diese Eigenschaft wurde zu einer neuen Art der konstruktiven Lithographie eingesetzt, wobei flache Metallstrukturen in dreidimensionale SCMOL-Strukturen umgewandelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue Methoden der AFM-basierten Nanolithographie entwickelt. Es konnten dabei SCMOL-Strukturen mit einer Linienbreite im Bereich von 18 nm erzielt werden.

**Substrate-Consuming Metal Organic Layers –  
Growth Behaviour and Nanolithography**

The present thesis focuses on molecular systems that form metal organic layers from metal layers by self-organization. In these systems, organic dithiol molecules successively couple with metal atoms in a self-organizing manner, to form a metal organic layer. Due to the nature of this process, the layers formed are referred to as „substrate-consuming metal organic layers“ (SCMOLs).

Growth behaviour of two water-soluble SCMOL-forming molecules was studied. It was demonstrated that layer growth results from the incorporation of molecules at the metal-SCMOL interface (substrate). For the first time, SCMOL layer growth was studied on curved and spherical surfaces.

Due to their substrate-consuming properties, SCMOL grow anisotropically and perpendicular to the surface. This property was used for a new type of constructive lithography that converts flat metal structures into three-dimensional SCMOL structures. Two new AFM-based nanolithography methods were developed to produce SCMOL structures with a line width in the range of 18 nm.



WENN DIE MACHT DER LIEBE DIE LIEBE ZUR MACHT  
ÜBERSTEIGT, ERST DANN WIRD DIE WELT ENDLICH WISSEN  
WAS FRIEDEN HEISST.

- Jimi Hendrix -



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Einleitung . . . . .	3
2.2	Self-Assembled Monolayer (SAM) . . . . .	3
2.3	Thiolate und Dithiolate . . . . .	9
2.4	Einführung in die Substrate Consuming Metal Organic Layers (SCMOLs)	12
2.4.1	Selbstorganisierende Moleküle . . . . .	13
2.4.2	Schichtbildung . . . . .	14
2.4.3	Strukturuntersuchungen der Schicht . . . . .	15
2.4.4	Wachstumsmechanismus der Schicht . . . . .	16
2.4.5	»Bottom-Up«-Lithographie mittels dreidimensionaler Selbst- organisation und Tunnelbildung . . . . .	17
2.4.6	Strukturanalyse von SCMOLs auf Silberkolloiden mit Kleinwinkel- röntgendiffraktometrie (SAXS) . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>21</b>
3.1	Optische Mikroskopie . . . . .	21
3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	21
3.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	26
3.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	28
3.5	Focused Ion Beam (FIB) . . . . .	30
3.6	Schichtdickenbestimmung . . . . .	32
3.6.1	Reflektometrie . . . . .	32
3.6.2	AFM . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Präparative Methoden</b>	<b>35</b>
4.1	Substrate . . . . .	35
4.1.1	Siliziumsubstrate . . . . .	35
4.1.2	Glassubstrate . . . . .	36
4.2	Aufdampfen von dünnen Metallfilmen . . . . .	37
4.3	Lösungen und Probenpräparation . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Substrate Consuming Metal Organic Layer (SCMOL) von DTE und DDP</b>	<b>43</b>
5.1	Substrate . . . . .	43
5.2	SCMOL-bildende Moleküle . . . . .	43
5.3	SCMOL-Herstellung . . . . .	44

5.4	Eigenschaften und Wachstumsparameter der DTE- und DDP-SCMOL . . . . .	45
5.4.1	Optische Eigenschaften, Bestimmung des Schichtdicke und element- spezifische Röntgenanalyse (EDX) . . . . .	45
5.4.2	Nachweis des Schichtwachstums von unten nach oben . . . . .	55
5.4.3	Wachstumsdauer und Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	57
5.4.4	Beeinflussung der Wachstumsdauer durch elektrochemische Methoden . . . . .	58
5.4.5	Oberflächenrauigkeit von DDP-SCMOL . . . . .	67
5.4.6	Verminderung der Oberflächenrauigkeit von DDP-SCMOL . . . . .	76
5.5	Zusammenfassung . . . . .	80
<b>6</b>	<b>SCMOL-Wachstum auf gekrümmten Oberflächen</b>	<b>83</b>
6.1	Kupferkugeln . . . . .	83
6.2	SCMOL-Bildung auf Kugeln . . . . .	87
6.3	Zusammenfassung . . . . .	99
<b>7</b>	<b>SCMOL-Nanolithographie mit dem AFM</b>	<b>101</b>
7.1	Strukturierung von Kupferfilmen mit dem AFM . . . . .	101
7.2	Schichtbildung auf in Kupfer und Silber geschriebenen Strukturen . . . . .	103
7.3	Schichtbildung auf in SCMOL geschriebenen Strukturen . . . . .	110
7.4	Zusammenfassung . . . . .	115
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>

# Abkürzungen

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscope
<b>APS</b>	Ammoniumperoxodisulfat
<b>CD</b>	Coumarinderivat
<b>DTE</b>	1,4-Dithioerytritol
<b>DDP</b>	4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidine
<b>EC</b>	Elektrochemie
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>HAR</b>	Heliumatomreflektometrie
<b>FIB</b>	Focused Ion Beam
<b>HV</b>	Hochvakuum
<b>HS-PEO</b>	Thiolterminiertes Polyethylenoxid
<b>µCP</b>	Micro-Contact Printing
<b>ODT</b>	1-Octadecanthiol
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PSD</b>	Position Sensitive Detector
<b>RBS</b>	Rutherford Back-Scattering
<b>RE</b>	Rückstreuelektronen
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RIE</b>	Reactive Ion Etching
<b>RMS</b>	Root Mean Square
<b>RT</b>	Raumtemperatur; ca. 20 °C
<b>RTEM</b>	Rastertransmissionselektronenmikroskop
<b>SAM</b>	Self-Assembled Monolayer
<b>SAXS</b>	Small Angle X-Ray Scattering
<b>SCMOL</b>	Substrat Consuming Metal Organic Layer
<b>SE</b>	Sekundärelektronen
<b>SPM</b>	Scanning Probe Microscopy
<b>STM</b>	Scanning Tunneling Microscope
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>vdW</b>	van der Waals
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction





# 1 Einleitung

In unserer Arbeitsgruppe wurde die Entdeckung gemacht, dass zwei- oder mehrfach thiolterminierte organische Moleküle mit Kupfer- oder Silberoberflächen spontan mehrere hundert Nanometer dicke metallorganische Schichten bilden. Bei der Schichtbildung werden die Metallatome der Oberfläche sukzessive verbraucht und bilden mit den organischen Molekülen der Lösung selbstorganisierend eine metallorganische Schicht. Aufgrund dieses Wachstumsprozesses werden die Schichten „Substrate Consuming Metal Organic Layers“ (SCMOLs) genannt. Zu diesem Thema wurde bisher eine Dissertation von Barczewski [1] und die Diplomarbeit der Autorin [2] verfasst. Des Weiteren wurde ein Patent von Walheim et al. angemeldet [3].

Diese selbstorganisierte Ausbildung eines geordneten metallorganischen Multilagensystems unterscheidet sich grundlegend von der bisher beobachteten Selbstorganisation thiolterminierter organischer Moleküle auf Oberflächen. Bei einfach thiolterminierten Alkanketten auf Gold-, Silber- oder Kupferoberflächen ist die Ausbildung einer selbstorganisierenden zweidimensionalen Monolage, Self-Assembled Monolayer (SAM), ein bekanntes Phänomen [4]. Die Dicke der Monolage ist dabei von der Moleküllänge abhängig und kann zwischen einem und drei Nanometer betragen. Teilweise konnte die Schichtbildung einer nur wenige Monolagen dicken Schicht mit zweifach thiolterminierten Alkanketten, so genannte Alkandithiole, beobachtet werden, wobei sich die Schicht durch die Anlagerung weiterer Alkandithiole bildet und das Metallsubstrat unbeeinflusst bleibt [5]. In der Literatur wurde bisher jedoch nicht von einer Schichtbildung mit Alkandithiolen berichtet, bei der sich durch den Einbau von Atomen des Metallsubstrats und den organischen Molekülen selbstorganisierend eine metallorganische Schicht bildet. Wir beobachten, dass sich innerhalb weniger Stunden in einer Dithiol-Lösung aus einer dünnen Silber- oder Kupferschicht eine mehrere hundert Monolagen dicke metallorganische Schicht bildet.

Auf den bisherigen Ergebnissen und Erkenntnissen der zu diesem Thema verfassten Arbeiten baut diese Arbeit auf. In den früheren Arbeiten wurde verstärkt die Struktur dieser metallorganischen Schichten untersucht. Hier wird die Untersuchung und Charakterisierung von zwei wasserlöslichen Molekülsystemen vorgestellt, wobei der Schwerpunkt nun beim tieferen Verständnis des Wachstumsverhaltens der SCMOLs liegt. Die Wasserlöslichkeit der Moleküle ermöglicht eine spätere Verwendung bei der Herstellung von dreidimensional strukturierten biologischen Grenzflächen.

Alle bisherigen Ergebnisse über das SCMOL-Wachstum sind mit der Hypothese kompatibel, dass die Neubildung der Schichten am Substrat geschieht, d.h. die Dithiolmoleküle diffundieren durch die Schicht und gehen schließlich am Substrat eine Bindung ein. Bereits gebildete Schichtteile werden nach diesem Modell nach oben geschoben. Eine weitere Hypothese ist, dass eine Oxidation der Metalloberfläche eine notwendige Voraussetzung für das Schichtwachstum darstellt. Die vorliegende Arbeit wurde durch den Wunsch des Nachweises beider Hypothesen und die Charakterisierung weiterer Molekül-

spezies für die SCMOL-Bildung motiviert. Die verwendeten Moleküle waren schon als SCMOL-Bildner erkannt, aber die daraus gebildeten SCMOLs wurden noch nicht charakterisiert. Die optische Charakterisierung des entstehenden metallorganischen Materials zeigte, dass mit den vergleichsweise kurzen Molekülen aufgrund des daraus resultierenden hohen Metall- und Schwefelanteils auch hohe optische Dichten bis  $n = 2.1$  gefunden werden konnten.

Bei planaren Metallsubstraten konnte durch die Bereitstellung einer Doppelschicht, bestehend aus einer hintereinander aufgedampften Silber- und Kupferschicht, der Beweis geliefert werden, dass der Einbau der Moleküle am Metallsubstrat stattfindet: Die Schichtreihenfolge der Metalle aus denen sich die SCMOL gebildet hatte wird beim Wachstum nicht vertauscht sondern bleibt erhalten.

Es konnte erstmals das SCMOL-Wachstums auf gekrümmten Oberflächen, wie beispielsweise auf sphärischen Metallpartikeln, beobachtet werden. Durch die Schichtbildung an der Metalloberfläche könnten bei diesen gekrümmten Oberflächen während des Wachstums Spannungen innerhalb der Schicht entstehen. Dies konnte nicht entdeckt werden, was auf eine plastische Verformung der Schicht während des Wachstums hindeutet.

Durch die Wahl von wässrigen Systemen ergab sich erstmals die Möglichkeit der elektrochemischen Manipulation des Schichtwachstums und damit den Einfluss der elektrisch unterstützten Oxidation des Substrats darauf zu studieren. Neben diesem Aspekt wurde auch unabhängig davon die elektrochemische Reduzierung der Thiolmoleküle als Einflussgröße identifiziert.

Da das Wachstum der SCMOLs lateral lokalisiert am Substrat stattfindet, kann es für eine neuartige Lithographie eingesetzt werden. Der bisherige Ansatz [1, 3] beruht auf der Vorstrukturierung des metallischen Substrats mit dem Verfahren des Mikrokontaktstempelns. Hier wird entweder eine passivierende Schicht aufgestempelt, die lokal das Wachstum verhindert, oder es wird das Metall – geschützt durch ein gestempeltes Monolagenmuster – geätzt. Die dabei entstandene laterale Metallstruktur wird anschließend in eine – vielfach höhere – SCMOL-Struktur umgewandelt. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz der Lithographie weiterentwickelt und auf die Vorstrukturierung mit dem AFM ausgeweitet. Es wurden dabei zwei verschiedene Methoden der AFM-basierten SCMOL-Lithographie entwickelt. Bei der ersten Methode wurde direkt in einen Metallfilm strukturiert. Durch einen anschließenden Ätzprozess konnte noch vorhandenes Metall in den strukturierten Linien entfernt werden. Bei der zweiten Methode wurde zur Strukturierung eine Metallschicht verwendet, auf deren Oberfläche sich eine dünne SCMOL-Schicht befand, die aus den obersten Lagen der Metallatome gewachsen wurde. Bei der Strukturierung wurde nur diese strukturiert, die darunter liegende Metallschicht aber weitgehend unversehrt belassen. Durch einen anschließenden Ätzprozess konnte das freigelegte Metall in den strukturierten Bereichen entfernt werden, während die SCMOL-Schicht in den anderen Bereichen als Resist diente. Die neuen hier vorgestellten SCMOL-Lithographietechniken zeigen im Vergleich zu den Stempeltechniken eine deutlich verbesserte Auflösung bis in den 20-Nanometer-Bereich.

Im ersten Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wird die Charakterisierung und Untersuchung der verwendeten Moleküle vorgestellt. Der zweite Teil betrachtet erstmalig das SCMOL-Wachstum auf gekrümmten Oberflächen. Im dritten Teil wird die neuartige AFM-basierte SCMOL-Nanolithographie vorgestellt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die für die Arbeit relevanten Materialien und deren grundlegenden Eigenschaften beschrieben. Dabei werden aus der Literatur bekannte Modelle vor- und gegenübergestellt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit selbstorganisierenden Monolagen aus Alkanthiolen und Alkandithiolen, wobei deren Struktur und Bindungsverhalten betrachtet wird. Im zweiten Abschnitt wird auf die Materialgruppe der Alkanthiolate bzw. Alkandithiolate eingegangen. Der letzte Abschnitt führt in die Substrate Consuming Metal Organic Layers (SCMOLs) ein.

### 2.2 Self-Assembled Monolayer (SAM)

Ein SAM ist eine selbstorganisierte und geordnete Monolage, die aus funktionalisierten Molekülen besteht und spontan auf einem festen Substrat adsorbiert wird. Durch die Selbstorganisation ist ein SAM leicht zu präparieren und die Adsorption kann durch Eintauchen der Probe in eine Lösung oder aus der gasförmigen Phase erfolgen. Mit solchen Schichten können die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Oberflächen für Phänomene wie z.B. Katalyse, Korrosion, Schmierung und Haftung eingestellt werden, sowie deren Anwendung in der Mikroelektronik, Photochemie und biologische Oberflächen [6, 7].

Ein SAM-bildendes Molekül setzt sich aus drei Bestandteilen zusammen: einer oberflächenaktiven Kopfgruppe, der Alkankette und einer funktionalisierten Endgruppe (siehe Abbildung 2.1(a)). Die Kopfgruppe mit einer Affinität zum Substrat bindet durch Chemisorption an die Oberfläche. Für die Metalle Gold, Silber, Platin und Kupfer wird aufgrund der hohen Affinität des Schwefels zu diesen daher ein Thiol (HS-Gruppe) verwendet. Die Alkankette begünstigt durch die intermolekulare van-der-Waals-(vdW)-Wechselwirkung benachbarter Moleküle die Ordnung innerhalb der Monolage (Abbildung 2.1(b)). Die Endgruppe bestimmt die Oberflächeneigenschaften.

Die SAMs können in unterschiedliche Gruppen aufgeteilt werden, die verschiedene Substrate und Kopfgruppen verwenden. Die am häufigsten in der Literatur erwähnten Kombinationen sind z.B. Alkansilane auf Silizium, Fettsäuren auf Oxiden, Alkanthiole, Alkandithiole auf Gold, Silber und Kupfer. Da in dieser Arbeit mit Alkandithiolen gearbeitet wurde, wird im Folgenden nur auf dieses System eingegangen. Eine ausführliche Behandlung verschiedener anderer Systeme kann in den Arbeiten von Ulman et al. [4, 8], Schreiber [5], Wilbur und Whitesides [9], Sandhyarani [10] und Duwez [11] nachgelesen werden.

Folgende Eigenschaften machen den SAM zu einer häufig verwendeten dünnen organischen Schicht [5, 12]: Der SAM ist durch die Selbstorganisation leicht zu präparieren

## 2 Grundlagen

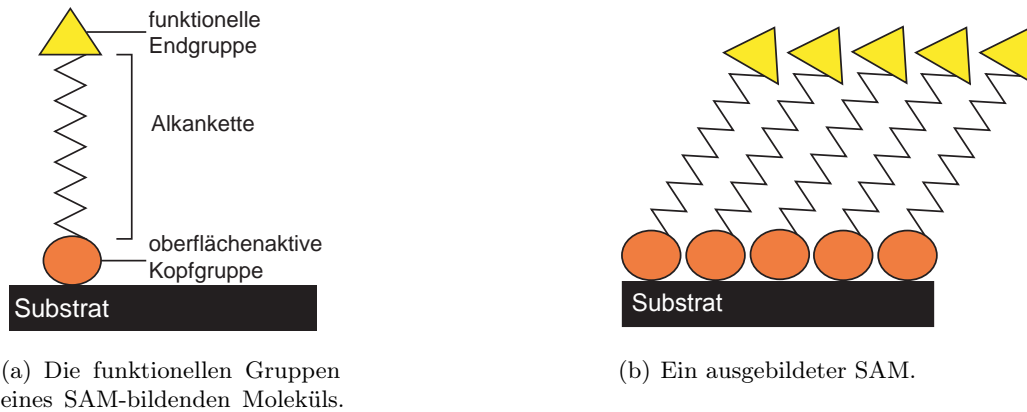


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer selbstorganisierenden Monolage (SAM). Ein SAM-bildendes Molekül besteht aus drei funktionellen Gruppen. Die Kopfgruppe, durch die eine Adsorption des Moleküls auf dem Substrat stattfindet. Die Alkanketten zwischen denen die van-der-Waals-Wechselwirkung stattfindet und wodurch die Ordnung innerhalb des SAM beeinflusst wird. Und schließlich die Endgruppe, mit der die Oberflächeneigenschaften eingestellt werden.

und bildet sich aus der flüssigen oder gasförmigen Phase. Für den Filmaufbau ist keine mechanische Beeinflussung nötig wie z.B. bei den Langmuir-Blodgett-Filmen. Die Oberflächeneigenschaften können durch Modifikation der molekularen Struktur und Funktion verändert werden. Wird z.B. eine hydrophobe Endgruppe verwendet, so kann man den SAM als Korrosionsschutz einsetzen [13]. Für komplexere dreidimensionale Strukturen kann ein SAM auch als Unterlage für zusätzliche Mono- und Multilagen verwendet werden. Auch ermöglichen SAMs bei geeigneter Vorstrukturierung laterale Strukturen, die einige zehn Nanometer groß sind [14–16]. Sie sind sehr temperaturstabil, Einzeldefekte entstehen erst bei einer Temperatur von 100 °C. Erst ab einer Temperatur von 170 °C kann ein Ablösen von größeren Bereichen und ein Aufbrechen der Schwefel-Metall-Bindung beobachtet werden [8]. Ein gut präpariertes SAM hat eine geringe Defektdichte, die bei 90 Punktdefekten pro  $\text{mm}^2$  liegt [9].

Bei der SAM-Bildung ist die treibende Kraft die Chemisorption des Schwefels auf dem Metallsubstrat in Verbindung mit der vdW-Wechselwirkung, die für eine parallele Ausrichtung der Alkanketten sorgt. Die SAM-Bildung aus der flüssigen Phase kann in drei wesentliche Schritte aufgeteilt werden (siehe Abbildung 2.2): Zuerst werden die Alkanthiole auf der Metalloberfläche adsorbiert, was entweder durch Chemisorption oder Physisorption erfolgt. Da die Wechselwirkung sehr exotherm ist, sind alle oberflächennahen Moleküle bestrebt, eine Bindung mit dem Metall einzugehen. Bei einer S-Au-Bindung von Alkanthiolen wird z.B. durch Chemisorption eine Energie von 126 kJ/mol (1.3 eV) frei [5]. Durch das Bestreben der Moleküle an die Oberfläche zu binden, werden die schon adsorbierten Moleküle zusammengeschoben. Wenn die Packungsdichte groß genug ist, ordnen sich die Alkanketten aufgrund der vdW-Wechselwirkung parallel zueinander an und man erhält einen quasikristallinen Aufbau. Die vdW-Wechselwirkung kann auch liegende, physisorbierte Moleküle wieder aufrichten. Die Aufrichtung erfolgt durch die kurzreichweitigen Londonschen Dispersionskräfte  $\sim 6\text{--}7.5$  kJ/mol

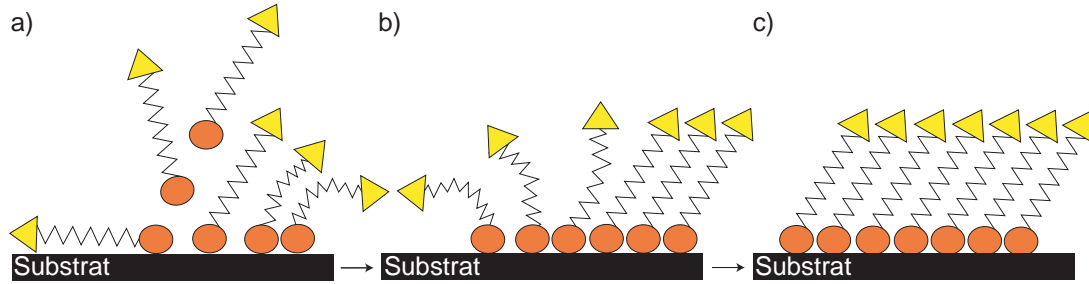


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der SAM-Bildung aus einer flüssigen Phase. a) Durch Chemisorption und Physisorption binden oberflächennahe Moleküle an die Oberfläche. b) Jedes Molekül das in die Nähe der Oberfläche kommt möchte eine Bindung mit dieser eingehen, dadurch werden schon gebundene Moleküle zusammengeschoben. c) Wenn auf der Oberfläche eine hohe Moleküldichte erreicht ist, richten sich die Alkanketten aufgrund der vdW-Wechselwirkung parallel zueinander aus und man erhält einen quasi-kristallinen Aufbau.

((0.06–0.08 eV) pro  $\text{CH}_2$ , exotherm [17]); diese entstehen durch Elektronendichtefluktuationen zwischen den Alkanketten und erreichen somit eine parallele Ausrichtung der Alkanketten.

In Abbildung 2.3 ist das Schema des Wechselwirkungspotentials von Decanthiol auf Au(111) [5] zu sehen. Es zeigt die beiden Energieminima für die Physisorption  $E_{\text{phys}}$  und die Chemisorption  $E_{\text{chem}}$ , wobei das Minimum der Chemisorption tiefer liegt. Mit  $E_{\text{pc}}$

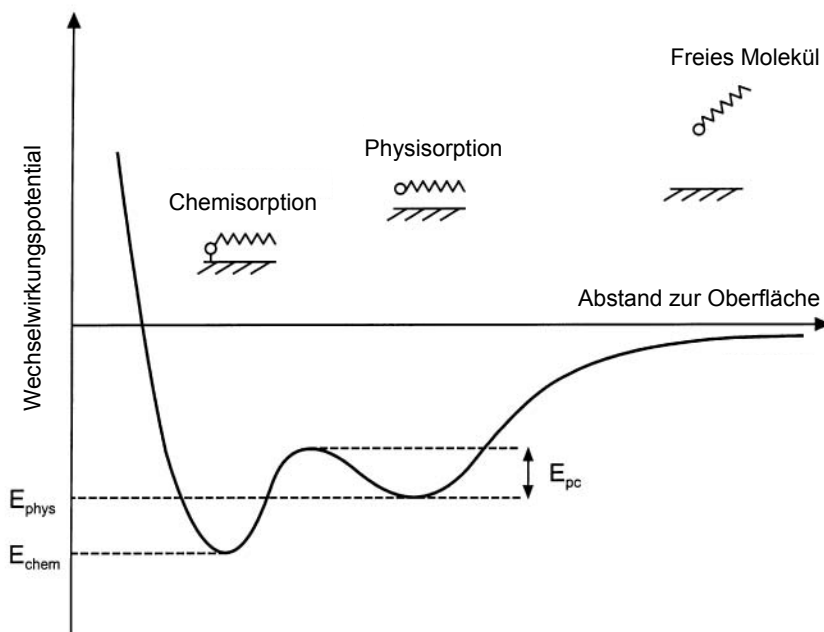


Abbildung 2.3: Die Abbildung zeigt das schematische Wechselwirkungspotential zwischen Decanthiol und einer Au(111)-Oberfläche [5]. Die exakte Form des Potentials ist nicht bekannt.

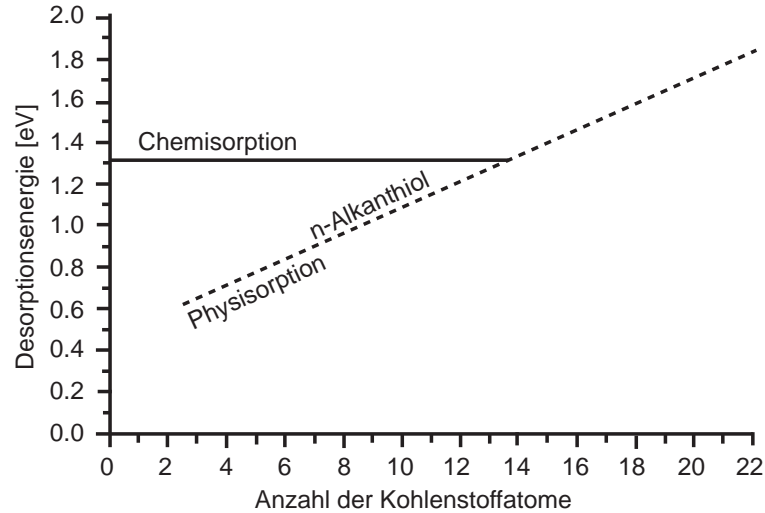


Abbildung 2.4: In der Graphik ist die Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Länge der Kohlenwasserstoffkette zu sehen [18]. Die untersuchten Kettenlängen der n-Alkanthiole lagen in dem Bereich von  $2 \leq n \leq 22$ . Die Desorptionsenergien der Moleküle wurden mit Heliumatomreflektometrie (HAR) auf Au(111) bestimmt. Die Energie für Chemisorption ist konstant über den gemessenen Bereich, während die Energie für Physisorption linear von der Länge der Kohlenstoffkette  $n$  abhängig ist. Die Physisorptionsenergie wird im allgemeinen als schwach angenommen, ist aber bei Kettenlängen oberhalb von  $n = 10$  vergleichbar mit der Energie für Chemisorption.

wird die Energiebarriere für die Chemisorption bezeichnet. Um möglichst viele S-Atome chemisorbieren zu können, ist es vorteilhaft so viel Alkanketten wie möglich aufzurichten.

In Abbildung 2.4 ist die Desorptionsenergie in Abhängigkeit der Kettenlänge des n-Alkanthiols aufgetragen. Die untersuchten Kettenlängen lagen in dem Bereich von  $2 \leq n \leq 22$  [18]. Mittels Heliumatomreflektometrie (HAR) wurden die Desorptionsenergien der n-Alkanthiolmoleküle auf Au(111) bestimmt. Die Chemisorptionsenergie hat einen konstanten Wert über den gemessenen Bereich. Die Energie für Physisorption ist linear von  $n$ , der Länge der Kohlenwasserstoffkette, abhängig. Die Energie für Physisorption, welche allgemein als schwach erwartet wird und proportional mit der Länge der Kohlenwasserstoffkette zunimmt, ist tatsächlich vergleichbar mit der Energie für Chemisorption bei Kettenlängen oberhalb von  $n = 10$ .

Ist der SAM-Aufbau abgeschlossen, bildet sich eine quasikristalline Struktur. Bei Alkanthiolen auf Au(111) bildet sich eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  Überstruktur, deren Ordnung über einige hundert Quadratnanometer erhalten bleibt (Abbildung 2.5). Um ein Maximum der vdW-Wechselwirkung zwischen den Molekülen in näherer Umgebung zu bekommen, neigen sich die Moleküle bzgl. der Oberflächennormalen um einen nicht verschwindenden Betrag. Der Winkel ist abhängig von der Moleküllänge und dem Substrat. Auf Gold mit Alkanketten mit mehr als acht  $\text{CH}_2$ -Gruppen wird von den Molekülen ein Winkel von  $30^\circ$  eingenommen, die Moleküle sind dabei ausgestreckt (trans-Konfiguration). Auf Kupfer oder Silber wird ein kleinerer Winkel beobachtet, der bei  $12^\circ$  liegt [19].

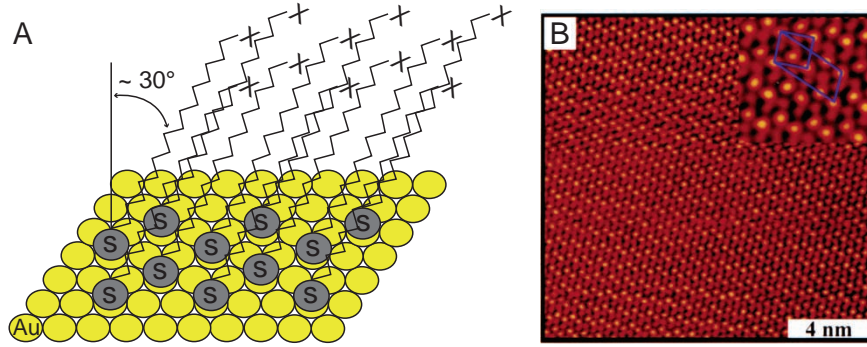


Abbildung 2.5: SAM aus Alkanthiolen auf Au(111). A) Auf der Au(111)-Oberfläche bilden die Alkanthiole eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30° Überstruktur. Der Neigungswinkel bezüglich der Oberflächennormalen beträgt 30° [9]. B) Topographiebild mit einem Rastertunnelmikroskop von Alkanthiol auf Au(111) nach vierstündigem Tempern bei 350 K [20]. Die Au-Elementarzelle und die Überstruktur sind in der Vergrößerung eingezeichnet.

Ein aus einer Lösung gebildeter SAM kann in erster Näherung mit der Langmuir-Kinetik beschrieben werden, dabei wird ein irreversibler, statischer Adsorptionsprozess angenommen, welcher charakterisiert ist durch die Proportionalität der Belegungsrate zu den verfügbaren Stellen:

$$\frac{d\Theta}{dt} \propto 1 - \Theta. \quad (2.1)$$

Diese führt zu einer zeitabhängigen Belegung:

$$\Theta(t) = 1 - \exp(-ck_L t). \quad (2.2)$$

Mit  $c$  ist die Thiolkonzentration bezeichnet, mit  $k_L$  die Adsorptionsrate und mit  $t$  die Zeit. Schon nach wenigen Minuten ist die Oberfläche zu 80 % mit einem SAM belegt, eine komplette Belegung ist aber erst nach einigen Stunden abgeschlossen [5, 21, 22].

In Abbildung 2.6 ist ein schematisches Phasendiagramm von Decanthiol auf Au(111) zu sehen in Abhängigkeit von Temperatur und Belegungsichte [23]. Die liegende Phase (S: striped phase) hat die geringste Belegungsichte, während bei den stehenden Phasen die größte Belegungsichte zu beobachten ist. Die stehenden Phasen sind die kristalline (C: crystalline,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Gitter) und die flüssige Phase (L: liquid). Die kristalline Phase hat die höchste Packungsdichte, während die flüssige Phase eine sehr hohe Mobilität besitzt. Die dazwischen liegenden Strukturen (IS: intermediate structures) sind noch nicht vollständig bewiesen und die gestrichelten Linien sind ihre Phasengrenzen. Die durchgezogene Linie zwischen C und L ist die Schmelzkurve, welche in der Nähe der kompletten Belegung stark ansteigt. Ein ähnlicher Verlauf der Kurve kann bei viel einfacheren Systemen wie z.B. Stickstoff auf Graphit beobachtet werden [24]. Die natürliche Grenze der Belegungsichte der liegenden Phase ist durch die maximale Belegung dieser Konfiguration limitiert und somit von der Länge des Moleküls abhängig. Bei Decanthiol beträgt die maximale Belegungsichte 27% von der kompletten Belegung der stehenden Phase. Die Temperaturachse des Phasendiagramms der liegenden Phase ist limitiert durch den Schmelzpunkt bei etwa 100 °C [18].

Besitzt das Molekül eine weitere Thiolgruppe als Endgruppe, so spricht man von so



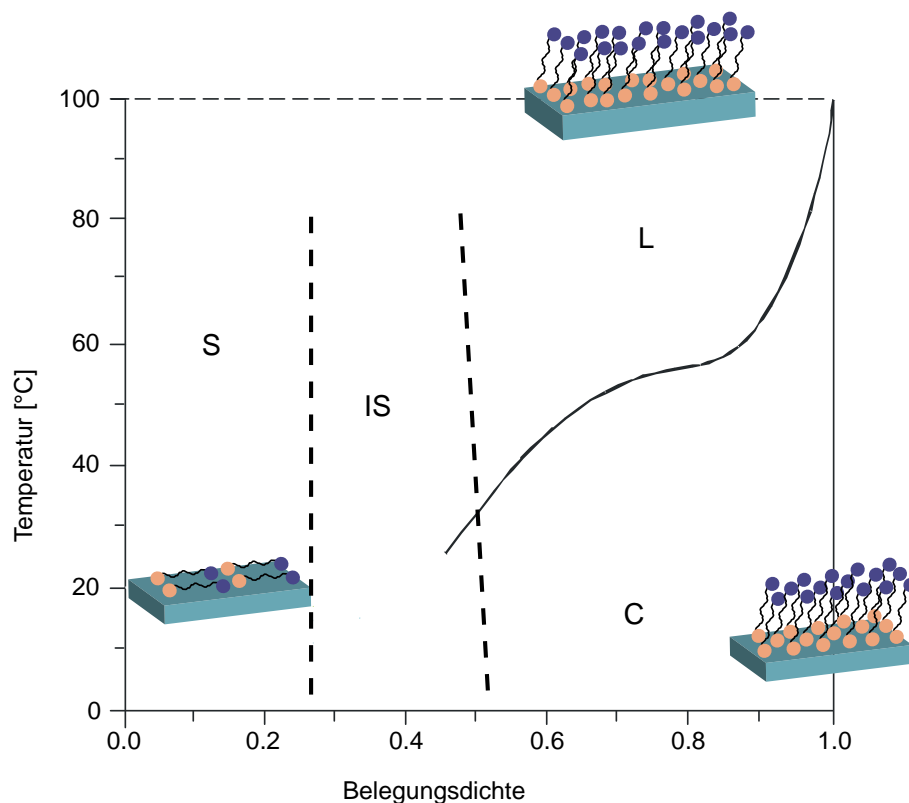


Abbildung 2.6: Schematisches Phasendiagramm von Decanthal auf Au(111) in Abhängigkeit von Temperatur und Belegungsdichte [23]. Die verschiedenen Phasen und Strukturen sind die liegende Phase (S: stripes), die dazwischen liegenden Strukturen (IS: intermediate structures) und die stehenden Phasen. Die stehenden Phasen sind die flüssige (L: liquid) und kristalline Phase (C: crystalline,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Gitter). Die gestrichelten Linien sind die Phasengrenzen der dazwischen liegenden Strukturen, die noch nicht vollständig bewiesen sind. Die durchgezogene Linie zwischen C und L (Schmelzkurve) zeigt einen starken Anstieg in der Nähe der kompletten Belegung. Diese Beobachtung ist ähnlich zu dem Verhalten von viel einfacheren Systemen wie z.B. Stickstoff auf Graphit [24].

genannten  $\alpha$ - $\omega$ -Dithiole. Bei dieser Molekülgruppe besteht durch die zwei Thiolgruppen die Möglichkeit, dass beide Enden des Moleküls gleichzeitig auf dem Substrat chemisorbiert sind. Die Stärke der Wechselwirkungen, Chemi- und Physisorption, hängen vom Substrat, der Länge der Alkankette und vom Lösungsmittel ab. Diese Faktoren entscheiden ob beide Thiolgruppen auf der Oberfläche adsorbiert sind und somit die Alkankette flach auf dem Substrat liegt oder ob die Moleküle eine stehende Phase bilden, bei der nur ein Thiolende an die Oberfläche adsorbiert ist.

In der Literatur ist zu finden, dass komplexe Wechselwirkungen für die Existenz verschiedener Phasen sorgen: Leung et al. [25] konnten mit Scanning Tunneling Microscopy (STM), Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXD) und Low-Energy Atom Diffraction (LEAD) zeigen, dass nach der Deposition von 1,6-Hexandithiol aus der gasförmigen und flüssigen Phase bei verschiedenen Temperaturen auf Gold nur eine liegende Phase zu beobachten war. Von Kobayashi et al. [26] haben mit STM-Untersuchungen herausgefun-

den, dass bei 1,8-Oktandithiol mit Ethanol als Lösungsmittel auf Gold ebenfalls nur eine liegende Phase vorhanden ist. Dagegen haben Rieley et al. [27] mit X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) bei 1,8-Oktandithiol auf Gold und Deng et al. [28] mit XPS, Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen bei 1,5-Pentandithiol und 1,9-Nonandithiol auf Gold die stehende Phase nachweisen können.

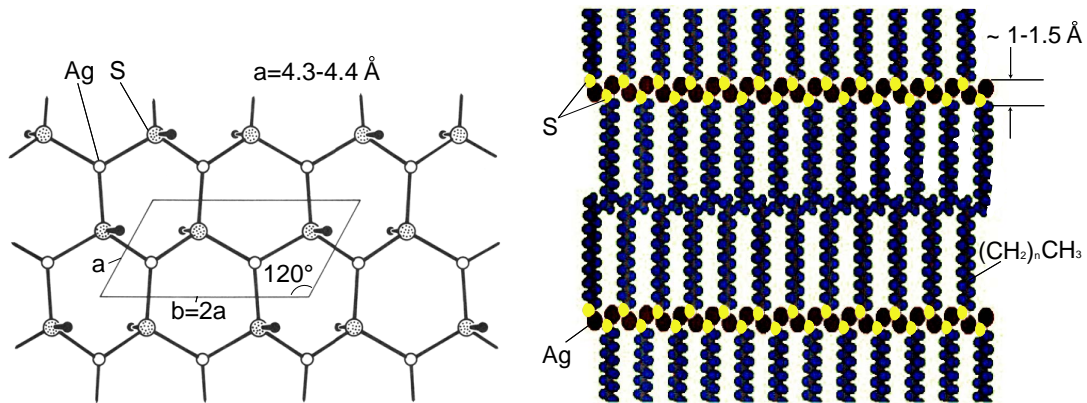
## 2.3 Thiolate und Dithiolate

Thiole können neben einem SAM auch dreidimensionale Agglomerate bilden – man spricht von so genannten Thiolatstrukturen. Die Herstellung z.B. erfolgt aus der Lösung durch das Vermischen von Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) mit den jeweiligen Thiolen ( $\text{HS-R}$ , R: Substituent). Nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag mit Kristallen. Die Reaktionsgleichung für die Kristallbildung lautet:



Dance et al. [29] untersuchten als Erste die Struktur von solchen Thiolaten. Mittels Pulverdiffraktometrie wurden die Thiolate  $\text{AgS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  ( $n = 2, 3, 5, 7$ ) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Kristalle den Aufbau haben, der in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Zu jedem Thiol wurde eine Abfolge von axialen Reflexionen ( $0k0$ ) entdeckt, die zeigen, dass diese Materialien einen lamellaren Aufbau besitzen. Es bilden sich Ag-S-Ebenen von der die Substituenten senkrecht abstehen. Die Ag-S-Ebenen haben einen quasihexagonalen Aufbau, bei der die S-Atome drei Ag-Atome verbrücken, dies wird auch als  $\mu^3$ -Bindung bezeichnet. Die S- und Ag-Atome liegen nicht koplanar in einer Ebene und bilden somit eine 1–1.5 Å dicke Platte, bei der die S-Ebene 0.5–0.75 Å ober- bzw. unterhalb der Ag-Ebene angeordnet ist. Der Ag-S-Abstand beträgt 2.56 Å. Die Winkel S-Ag-S betragen 116.3° und 121.3° und der Winkel für Ag-S-Ag beträgt 116.3°. Die Endgruppen der Alkanketten sind durch vdW-Wechselwirkung aneinander gebunden und greifen ca. 1 Å ineinander. Die Dicke der Lamellen hängt von der Alkankettenlänge, dem Maß des Ineinandergreifens der Endgruppen und der Dicke der Ag-S-Ebene ab. Pro  $\text{CH}_2$ -Einheit ändert sich die Lamellendicke um etwa 1.21–1.25 Å [29, 30]. Durch das Auftreten von Beugungsreflexen höherer Ordnung  $k = 5\text{--}10$ , liegt eine gute Fernordnung der lamellaren Schicht vor. Nach Parikh et al. [30] erfolgt der lamellare Aufbau der Schicht in zwei Schritten. Aufgrund der starken Affinität der Schwefel- und Silberatome wird eine Dreifachkoordination ausgebildet, die zu einem quasihexagonalen Netzwerk mit senkrecht nach beiden Richtungen stehenden Alkylketten führt. Durch die vdW-Wechselwirkung der Endgruppen werden im zweiten Schritt diese Pseudo-2D-Elemente übereinander gestapelt und bilden die lamellare Schichtstruktur.

Die von Dance et al. vorgeschlagene Thiolatstruktur wurde von anderen bestätigt und erweitert [30–33]. Das Verhältnis von Ag zu S der Ag-S-Ebene wurde mit 1:1 angegeben [34]. Über die Neigungswinkel der Alkankette bezüglich der Senkrechten der Ag-S-Ebene und die Konfiguration der Alkanketten wurde unterschiedlich berichtet. Fijolek et al. [33] berichtete von der ausgestreckten »all-trans«-Konfiguration der Alkankette, sowie von einer »gauche«-Konfiguration, bei der die Alkanketten gekrümmt sind. Die Alkanketten sind hierbei um 30° gegenüber der Senkrechten der Ag-S-Ebene geneigt. Dadurch ist der



(a) Schema des quasihexagonalen Netzwerkes der Ag-S Ebenen nach Dance et al. [29]. Dabei liegen die Silberatome in einer Ebene. Die Schwefelatome liegen ca.  $0,5 \text{ \AA}$  ober- bzw. unterhalb der Silberebene. In der Mitte wurde die Einheitszelle eingezeichnet.

(b) Schematische Seitenansicht der Ag-S Ebenen. Die Dicke der Ag-S Ebene beträgt ca.  $1-1.5 \text{ \AA}$  und der Abstand der Platten ist abhängig von der Alkylkettenlänge. Die Methylengruppen greifen leicht ineinander und sind durch vdW-Wechselwirkung miteinander verbunden.

Abbildung 2.7: Schema des Aufbaus von Silberthiolatverbindungen (AgSR) nach Parikh et al. [30,31], wobei R für die Alkankette mit Methylengruppe steht.

quasihexagonale Aufbau der Ag-S-Ebene verzerrter als bei Dance und Bensebaa et al., die jeweils eine Neigung von  $12^\circ$  feststellten [35,36]. Parikh et al. bestätigte dagegen die senkrechte, »all-trans«-Konfiguration der Alkylketten [30,31].

Die mit Kupfer gebildeten Thiolate ( $\text{CuSR}$ ) haben im Wesentlichen die gleiche Struktur [34,37]. Der Unterschied bezüglich der Silberthiolate besteht darin, dass bei gleichem R ein unterschiedlicher Neigungswinkel der Alkylkette zu beobachten ist.

Neben der  $\mu^3$ -Verbrückung des S-Atoms zu den Ag-Atomen kann bei den Thiolen der Form  $\text{MeSR}$  (Me: Ag, Cu) auch eine  $\mu^2$ -Verbrückung auftreten [38]. Der von Bensebaa et al. vorgeschlagene Aufbau einer solchen Schicht besteht aus einer hexagonal geordneten Metallebene, an der ober- und unterhalb diagonal zwischen zwei Metallatomen die Schwefelatome zweifachverbrückt angeordnet sind [35,36].

Baena und Espinet et al. untersuchten die Temperaturabhängigkeit von  $\text{MeS-R}$  Thiolen (Me=Cu, Ag) der Form  $\text{MeSC}_n\text{H}_3$   $n=1, \dots, 18$  mit Hilfe von Röntgenbeugung und Kalometriemessungen [32,34]. Dabei stellten sie fest, dass das System ab ca.  $130^\circ\text{C}$  in eine andere Phase übergeht, der so genannten mesogenen thermotropen mizellaren Phase. Dessen Entstehung und Aussehen ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Bei Alkylkettenlängen mit  $n < 11$  geht die kristalline Phase durch Erwärmung auf über  $130^\circ\text{C}$  in eine lamellare (smectic A) Phase über mit einer schlechteren Ordnung als die kristalline Phase aufgrund von nicht mehr so gut ausgerichteten Alkylketten. Durch eine weitere Temperaturerhöhung erhält man die kolumnare mizellare Phase. Für Alkylkettenlängen mit  $n \geq 11$  wird die kristalline Phase durch eine Erwärmung direkt in die kolumnare mizellare Phase überführt. In dieser Phase haben die Alkylketten keine Ausrichtung mehr und sind ineinander verschlungen. Die Struktur der zweilagigen Ag-S-Ebene mit  $\mu^3$ -Verbrückung ordnet sich hierbei zu einer ringförmigen  $\mu^2$ -Verbrückung um. Der Durchmesser der Mizellen ist von der Länge der Alkankette abhängig, bei  $n=18$  beträgt er

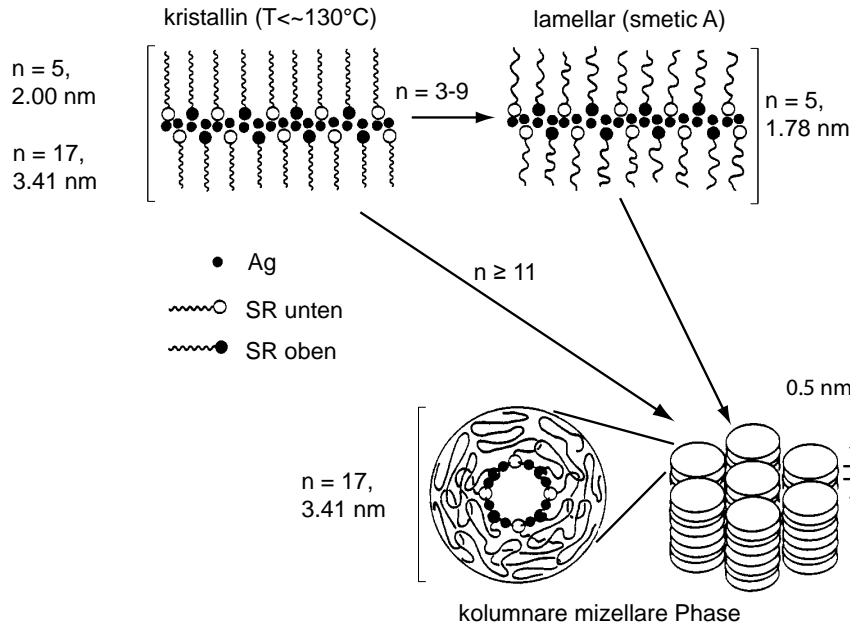


Abbildung 2.8: Entstehung der kolumnaren mizellaren Phase aus Thiolat nach Baena et al. [32]. Links oben befindet sich die Darstellung der kristallinen Phase. Ab ca.  $130^\circ\text{C}$  geht diese in die unten dargestellte kolumnare mizellare Phase über. Es ist abhängig von der Länge der Alkankette, ob dies direkt geschieht oder über Mesophasen. Die dadurch entstehenden Säulen haben eine hexagonale Ordnung.

3,41 nm. Die Mizellen haben die Gestalt einer Scheibe mit einer Dicke von 0,5 nm, die sich wiederum zu Säulen anordnen, die eine hexagonal dichtgepackte Anordnung besitzen. Der Phasenübergang von der kristallinen zur mizellaren Phase ist reversibel. Dies wurde von Bardeau und Voicu et al. [31,39] mit Hilfe von temperaturabhängiger Infrarotspektroskopie und mit magnetischer Resonanzspektroskopie (NMR) bestätigt. Bardeau et al. konnte einen weiteren nicht reversiblen Phasenübergang bei ca.  $190^\circ\text{C}$  feststellen. Dabei geht die mizellare Phase in eine amorphe Phase über, diese wird durch die Degradation des Materials ausgelöst.

Bei der Verwendung von  $\alpha$ - $\omega$ -Dithiolen, welche an beiden Enden eine SH-Kopfgruppe besitzen, anstelle von Thiolen mit einer Methylendgruppe entstehen dann die Dithiolate. Dieses Material kann eine ähnlich lamellare Struktur besitzen wie die Thiolate. Der Unterschied ist, dass sich an jedem Ende der Alkankette eine Ag-S-Bindung ausbildet.

Fijolek et al. konnten mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie und Röntgenbeugung bei Ag-Pentandithiolat eine dem Thiolat ähnliche Struktur nachweisen [40]. Dabei wurde festgestellt, dass die Ordnung der Lamellen schlechter ist als bei den Thiolen. Das Ag:S Verhältnis ist nicht mehr 1, sondern es liegt ein Schwefelüberschuß vor ( $\text{S:Ag} \approx 1.13$ ). Des Weiteren konnte kein mesogener Phasenübergang festgestellt werden.

Neuere Untersuchungen von Choi et al. festigen diese Ergebnisse [41]. Dabei wurde Ag-Nonandithiolat mit unterschiedlichen Methoden wie z.B. FT-IR-Spektroskopie, Kalorimetrie und Röntgenbeugung untersucht. Der Unterschied zwischen den Dithiolaten und Thiolen kann folgendermaßen erklärt werden: Der bei den Thiolen beobachtete zwei-

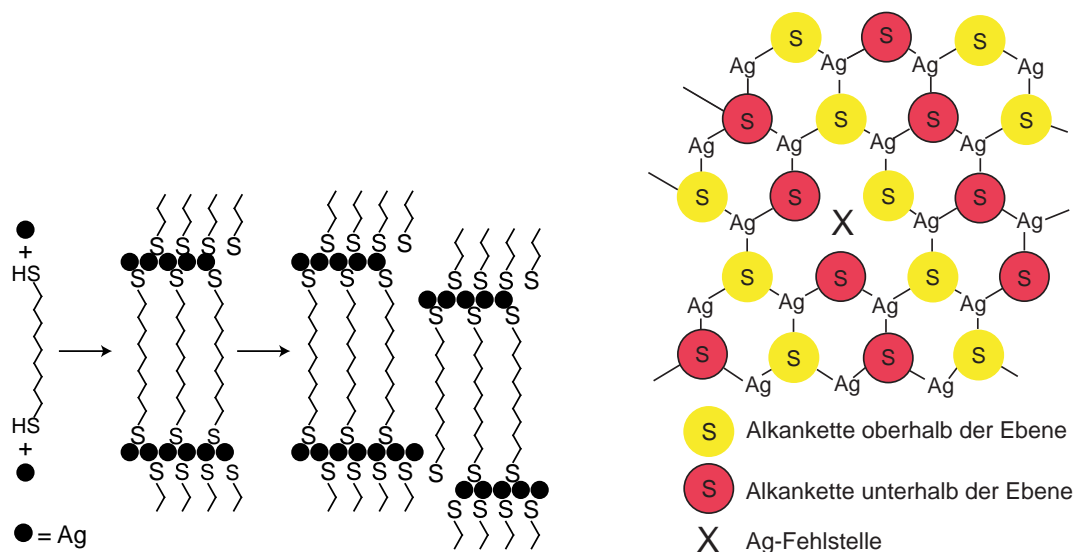


Abbildung 2.9: Schema des Aufbaus von Silberdithiolaten [41].

stufige Prozess findet bei den Dithiolaten nicht mehr statt, denn die beide SH-Endgruppen können sich gleichzeitig mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen koordinieren. Die dadurch entstehenden Ag-Dithiolat-Einheiten fügen sich zu größeren dreidimensionalen Agglomeraten zusammen (siehe Abb. 2.9(a)). Durch diesen Prozess können sich Ag-Fehlstellen bilden, was den Überschuss an Schwefel erklären würde. Ebenfalls kann somit die von Fijolek und Choi et al. festgestellte schlechtere Ordnung der Lamellen erklärt werden [40, 41]. Die Ag-S-Ebene ist weiterhin quasihexagonal aufgebaut, nur haben einige S-Atome statt einer  $\mu^3$ - eine  $\mu^2$ -Verbrückung, dies resultiert aus den Fehlstellen der Silberatome (siehe Abb. 2.9(b)). Aufgrund der kovalenten Verbrückung beider Endgruppen gibt es bei den Dithiolaten keine mesogene mizellare Phase. Beide Enden der Alkankette sind bzgl. Wechselwirkungen gleichberechtigt, dadurch gibt es kein einseitiges Lösen und Bilden eines Ringes. Wird die Temperatur auf ca.  $257^\circ\text{C}$  erhöht, so finden Choi et al. Anzeichen einer thermischen Degradation des Dithiolats. Ab ca.  $277^\circ\text{C}$  treten im Röntgenspektrum Peaks auf, die dem metallischem Silber entsprechen.

## 2.4 Einführung in die Substrate Consuming Metal Organic Layers (SCMOLs)

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Thiolate und Dithiolate hatten sich als Fällungsprodukt aus einer Silbernitratlösung und Thiol- bzw. Dithiollösung gebildet. In

unserer Arbeitsgruppe wurde die Entdeckung gemacht, dass sich aus thiolterminierten organischen Molekülen und metallischen Oberflächen selbstorganisierend und substratverbrauchend metallorganische Schichten bilden. Aufgrund dieses Bildungsvorganges werden die so gebildeten Schichten „Substrate Consuming Metal Organic Layers“ (SCMOLs) genannt. Die Metall-Schwefel-Einheiten innerhalb der metallorganischen Schicht besitzen einen ähnlichen Aufbau wie dies bei den Thiolen bzw. Dithiolen zu beobachten war.

Zu diesem Thema wurden bisher zwei Arbeiten verfasst [1, 2], sowie ein Patent angemeldet [3]. Die Ergebnisse der Arbeiten, die für diese Arbeit Relevanz haben, werden in diesem Abschnitt kurz vorgestellt. Matthias Barczewski hatte in seiner Dissertation [1] das Schichtwachstum und den strukturellen Aufbau der SCMOL untersucht, dabei wurde ein Coumarinderivat (CD) zur Schichtbildung verwendet. Des Weiteren wurden verschiedene Lithographiearten mit diesem Molekül vorgestellt. In der Diplomarbeit der Autorin [2] wurden unterschiedlich lange Alkandithiole als schichtbildende Moleküle untersucht, wobei der Hauptfokus auf der Beobachtung des Schichtwachstums auf Silberkolloiden lag. Bei diesem Schichtwachstum hatte sich eine SCMOL-Hülle um die Silberkolloide gebildet, während der Silberkern durch den Einbau der Silberatome in die metallorganische Schicht immer kleiner wurde. Durch diesen Dickenzuwachs der SCMOL-Hülle und der Abnahme des Durchmessers der Kolloide konnte eine drastische Verschiebung des Plasmonenresonanzpeaks der Kolloide von kleinen zu höheren Wellenlängen hin beobachtet werden. Nach dem vollständigen Verbrauch des Metallkerns entfärbte sich die Lösung und es entstand ein Sediment der reinen metallorganischen Kolloide. Dieses Agglomerat konnte für eine strukturelle Untersuchung mit dem Kleinkwinkleröntgendiffraktometer (SAXS) verwendet werden. Da diese Ergebnisse hier eine große Relevanz haben, werden sie im letzten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt. Alle Ergebnisse werden in diesem Kapitel nur kurz vorgestellt, für tiefergehende Erklärungen möchte ich auf die entsprechenden Arbeiten verweisen [1–3].

### 2.4.1 Selbstorganisierende Moleküle

Das Molekül, das Barczewski in seiner Arbeit verwendet hatte, war ein Coumarinderivat (6-Mercaptohexyl Coumarin-3-Carboxylat), das an unserem Institut in der Arbeitsgruppe von M. Mayor synthetisiert wurde. Die Strukturformel ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Bei Bestrahlung mit Licht mit einer Wellenlänge größer als 300 nm bilden sich aus den Monomeren Dimere. Mit Wellenlängen kleiner als 300 nm werden diese Bindungen wieder aufgebrochen. Das Photodimer des Coumarinderivats besitzt also zwei Thiolendgruppen und ist deshalb geeignet metallorganische Schichten (SCMOLs) zu bilden. Wird das Monomer verwendet, so bildet sich nur eine Monolage auf der Metalloberfläche. Als potentielle Schichtbildner sind alle Moleküle zu betrachten, die zwei oder mehrere Thiolendgruppen besitzen. In der Diplomarbeit der Autorin wurden daher unterschiedlich lange  $\alpha$ - $\omega$ -Alkandithiole untersucht. Sie bestehen aus einer gesättigten Kohlenwasserstoffkette mit je zwei HS-Kopfgruppen an den Enden. Es wurden Moleküle mit 3, 4, 5, 6, 8 und 9 Kohlenstoffatomen verwendet. Heptandithiol fehlte in dieser Reihe, da es kommerziell nicht erhältlich war. In Abbildung 2.11 ist beispielhaft Nonandithiol abgebildet. Im letzten Abschnitt werden nur die Strukturuntersuchungen der Agglomerate betrachtet, die sich aus Nonan-, Oktan- und Hexandithiol gebildet hatten, da diese

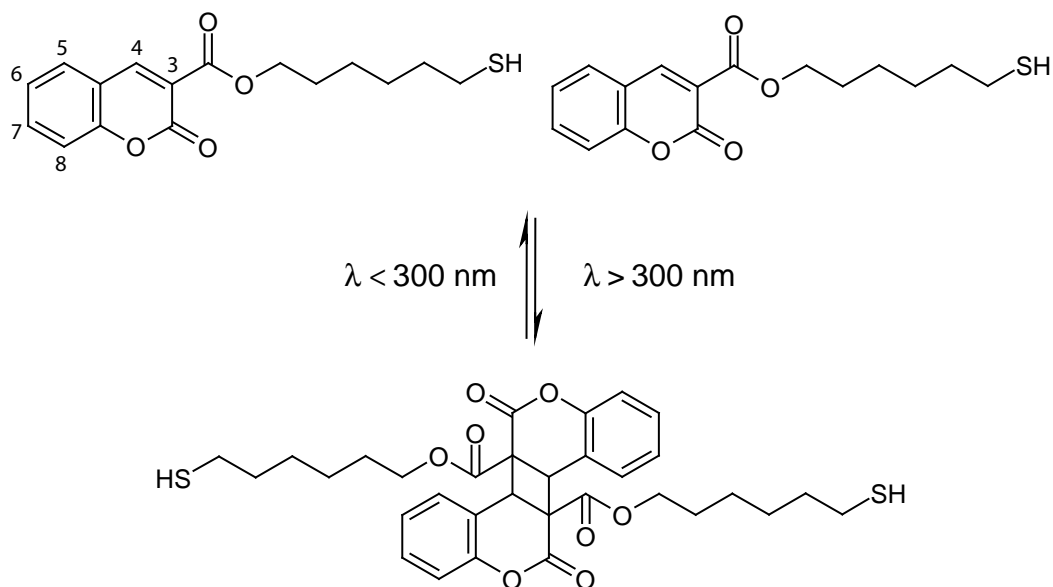


Abbildung 2.10: Schema der Photodimerisation des verwendeten Coumarinderivats. Mit Wellenlängen größer als 300 nm bilden sich aus den Monomeren Dimere. Diese Bindungen werden mit Wellenlängen unter 300 nm wieder aufgebrochen. Die Ausrichtung und Winkel der Struktur sind nur schematisch dargestellt und es gibt insgesamt vier Konfigurationsmöglichkeiten für das Photodimer [1].

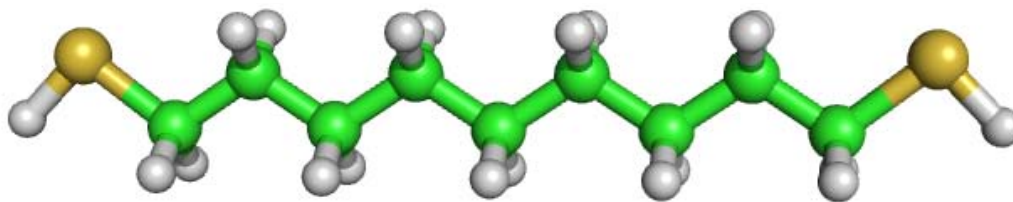


Abbildung 2.11: Strukturformel von 1,9-Nonandithiol. Die grünen Kugeln stellen Kohlenstoffatome dar, die weißen Wasserstoffatome und die gelben Schwefelatome [2].

Schichten eine höhere Ordnung aufwiesen als die, die sich aus den kürzeren Dithiolen gebildet hatten.

### 2.4.2 Schichtbildung

Die mit Metall beschichteten Proben wurden in eine photoaktivierte Lösung des Coumarinderivates gegeben, die mehrere Stunden weiter belichtet wurde. Danach bildete sich eine organische Schicht auf der Oberfläche, die so dick war, dass dies durch eine Interferenzfarbe ersichtlich war. Das Schichtwachstum war danach beendet, denn nach einer weiteren Lagerung der Proben in der Lösung konnte keine Veränderung der Interferenzfarbe mehr beobachtet werden. Ein Mangel an schichtbildenden Molekülen konnte daher ausgeschlossen werden. Die Schichtdicke der organischen Schicht ist abhängig von der Metallfilmdicke, dies ist in Abbildung 2.12 zu sehen. Je dicker die Metallschicht, um

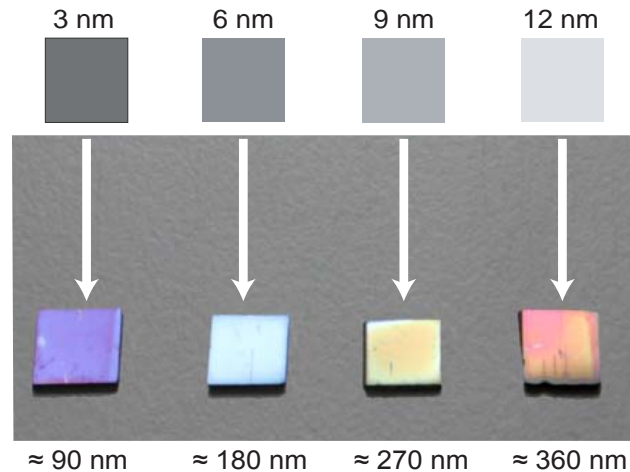


Abbildung 2.12: Einfluss der Metallfilmdicke auf die Schichtdicke der organischen Schicht. In der oberen Reihe sind symbolisch die Silberdicken von 3, 6, 9 und 12 nm dargestellt. Die untere Reihe zeigt die Interferenzfarben der daraus resultierenden organischen Schichten und die dazugehörigen Schichtdicken unter Annahme eines Brechungsindex von 1.5 [1].

so dicker ist der resultierende organische Film. Der Übergang der Schicht zu Bereichen, die vorher nicht mit Metall beschichtet waren, besitzt eine hohe Randschärfe.

### 2.4.3 Strukturuntersuchungen der Schicht mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Rutherford Back-Scattering (RBS) und Röntgenuntersuchung

EDX-Messungen der metallorganischen Schichten ergaben, dass das Elementverhältnis von S:Ag bei etwa 1 liegt. Dies deutet auf einen stöchiometrischen Einbau des Silbers in die Schicht hin und passt zu der Beobachtung, dass bei Verwendung von dickeren Metallschichten auch dickere SCMOL-Schichten gebildet werden (siehe Abb. 2.12).

Diese Vermutung wurde mit Rutherford Back-Scattering (RBS) überprüft, denn hiermit kann die Elementverteilung in dünnen Schichten tiefenauflösend ermittelt werden. Das Probensystem bestand aus zwei unterschiedlich dicken metallorganischen Schichten und einer Referenzprobe. Die dünnere Schicht hatte sich aus einem 6 nm dicken Silberfilm gebildet und hatte eine Schichtdicke von ca. 200 nm, während sich die dickere Schicht aus 12 nm Silber gebildet hatte und eine Filmdicke von ca. 380 nm aufwies. Die Referenzprobe stellte eine ca. 100 nm dicke PMMA-Schicht (PMMA: Polymethylmethacrylat) auf 9 nm Silber dar. Diese Schichten wurden mit RBS untersucht.

Durch Messung an der Referenzprobe konnte die Tiefenauflösung kalibriert werden, da sich das Silber unter dem PMMA befand. Bei den metallorganischen Schichten konnte nun gezeigt werden, dass Schwefel und Silber gleichmäßig über die gesamte Schichtdicke verteilt sind, also auch an der Grenzfläche des Films zur Luft nachzuweisen war. Das Verhältnis von Ag und S lag bei  $1 \pm 0.05$ . Es war keine reine Silberschicht zwischen Substrat und Schicht mehr vorhanden. Es hatte sich also eine metallorganische Schicht gebildet. Die Silberatome wurden verbraucht und in die Schicht eingebaut. Das als Haftvermittler aufgedampfte Titan wurde nicht verbraucht, sondern befand sich zwischen



Substratoberfläche und Schicht. Die metallorganische Schicht bildete sich selbstorganisierend und substratverbrauchend. Diese Beobachtung führte zur Einführung des Begriffs SCMOL und wurde des Weiteren für eine so erzeugte metallorganische Schicht verwendet. Die Metallfilmdicke bestimmt die Schichtdicke der SCMOLs, bei doppelter Metallfilmdicke erhält man eine doppelte Schichtfilmdicke.

Der homogene Einbau von Silber in die SCMOL und das Ag:S-Verhältnis von 1 ließ auf eine geordnete Struktur der SCMOLs schließen. Um die Struktur dieser Schichten zu untersuchen wurde die Röntgenstrukturanalyse verwendet. Die Strukturuntersuchungen zeigten eine Korrelationslänge von etwa 2.7 nm in der SCMOL-Schicht, was etwas länger ist als die Länge des CD-Photodimers. Die Schichten sind nur nahgeordnet und die Streuelemente sind homogen lateral über die Schicht verteilt. Weiterführende Untersuchungen mit einem Probengoniometer zeigten, dass die streuenden Elemente eine starke anisotrope Anordnung in der Schicht haben. Diese Untersuchungen lassen auf senkrecht auf der Substratoberfläche stehende silberhaltige Platten oder Stäbe schließen.

Durch eine Temperung konnte die Ordnung von SCMOLs vergrößert werden, deren Röntgenspektren vor dem Tempern keine Reflexe zeigten. Nach dem Tempern konnten zwei verschiedene Schichttypen beobachtet werden: 1.) Eine z-anisotrope, hexagonal geordnete Phase. Die Streuelemente sind hier vermutlich silberhaltige Stäbe, die senkrecht auf der Substratoberfläche stehen. Von der hexagonalen Ordnung stimmen die Gitterparameter mit der Korrelationslänge der Nahordnung überein. Der Abstand zwischen den Streuelementen beträgt ca. 2.7 nm. 2.) Eine z-anisotrope lamellare Phase. Hier sind die silberhaltigen Ebenen bevorzugt parallel zur Schichtebene angeordnet und die Korrelationslänge beträgt ca. 3.2 nm.

### 2.4.4 Wachstumsmechanismus der Schicht

Aus den Ergebnissen wurde ein Modell des Wachstumsmechanismus erstellt: Die Schichtdicke ist abhängig von der Metallunterlage, die vollständig in die Schicht eingebaut wird. Wenn das Wachstum nicht beendet war, zeigte die Elementaranalyse stets einen deutlich höheren Silber- als Schwefelanteil. Eine Schichtbildung wird durch eine  $\mu^3$ -Verbrückung des Silbers mit dem Schwefel der Thiolendgruppe ermöglicht. Dadurch müssen die Thiolendgruppen der Photodimere in direkten Kontakt mit den Silberatomen gelangen. Schon eine erste Schicht aus Photodimeren auf der Metalloberfläche trennt die in Lösung befindlichen Moleküle vom Metall. Ein Schichtwachstum kann also nur beobachtet werden, wenn sich entweder Metallatome vom Metallsubstrat lösen und an die Oberfläche gelangen, um dort mit den Photodimeren aus der Lösung eine weitere Schicht auf der schon vorhandenen Schicht bilden, oder wenn Photodimere durch die bereits vorhandene Schicht hindurch diffundieren um ein Wachstum an der Grenzfläche Metall/Unterseite der Schicht fortzuführen. Das Wachstum durch diffundierende Photodimere wurde indirekt durch die Bildung dreidimensionaler Lithographiestrukturen (Tunnelbildung) belegt [1]. Deshalb kann von einem Schichtwachstum von „unten“ ausgegangen werden.

Das Schema der Wachstumsbildung ist in Abbildung 5.16 dargestellt: a) Photodimere aus der Lösung bilden mit ihren Thiolendgruppen und Silberatomen aus der Metallschicht eine Thiolatverbindung und somit eine erste SCMOL-Schicht. b) Photodimere diffundieren durch die bereits bestehende SCMOL-Schicht und bilden an der Grenzfläche des Metalls wiederum Thiolatbindungen aus, die über eine  $\mu^3$ -Verbrückung mit dem

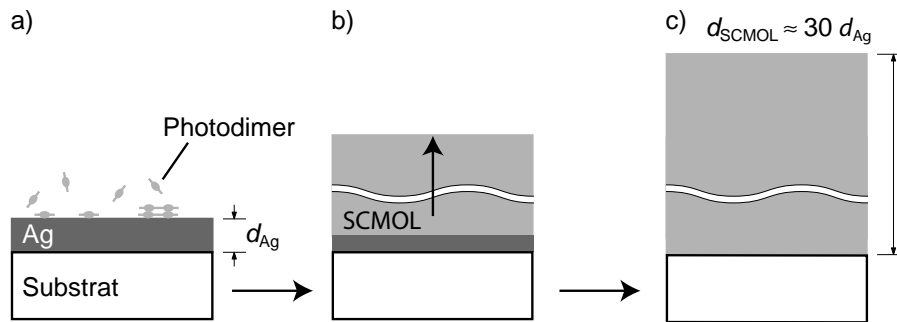


Abbildung 2.13: Schema des Wachstumsmechanismus der SCMOL-Entstehung. a) Thiolendgruppen der Photodimere aus der Lösung bilden mit den Metallatomen Thiolate und es bildet sich dadurch eine erste SCMOL-Schicht. b) Durch die bereits bestehenden SCMOL-Schicht diffundieren Photodimere und bilden an der Grenzfläche des Metalls Thiolatbindungen aus, die mit anderen Thiolatbindungen  $\mu^3$ -verbrückt sind. Dadurch wird die SCMOL-Schicht nach oben geschoben. c) Sind alle Silberatome in die Schicht eingebaut, so bricht das Schichtwachstum ab. Die Schichtdicke des SCMOLs ist um den Faktor 30 dicker als die ursprüngliche Metallschicht. Die Schichtdicken sind nicht maßstabsgetreu eingezeichnet [1].

bereits gebildeten Thiolat verbunden wird. Dabei wird die bereits bestehende Schicht nach oben geschoben. c) Wenn alle Silberatome in die Schicht eingebaut sind, haben die zur Grenzfläche diffundierenden Photodimere keine weiteren Reaktionspartner mehr und das Schichtwachstum kommt zum Erliegen. Das Dickenverhältnis der SCMOL-Schicht zur ursprünglichen Metallschicht beträgt etwa 30.

### 2.4.5 »Bottom-Up«-Lithographie mittels dreidimensionaler Selbstorganisation und Tunnelbildung

Da das Wachstum der SCMOLs auf die Anwesenheit und Zugänglichkeit von z.B. Silber oder Kupfer an der Oberfläche angewiesen ist, kann man durch laterale Vorstrukturierung des Substrates eine neue Form der Lithographie realisieren.

Die durch Positiv- und Negativ-Lithographie hergestellten Strukturen lagen mittels Vorstrukturierung durch Micro-Contact Printing ( $\mu$ CP) in ihrer lateralen Größe im Mikrometerbereich bzw. im Bereich einiger hundert Nanometer.

Das Wachstumsmodell der SCMOL, von unten nach oben, wird durch die Tunnelbildung bei nicht vollständig entfernten Metallschichten durch die Negativ-Lithographie indirekt belegt. In Abbildung 2.14 ist die Herstellung dieser verdeckten Tunnel dargestellt. Im oberen Bereich ist das Schema der Herstellung zu sehen. Die Metallschicht wurde zunächst mit einer Monolage des Coumarinderivates gestempelt (a). Beim darauffolgenden Ätzprozess wurde das Metall im ungeschützten Bereich teilweise entfernt, so dass die Schichtdicke in diesem Bereich verringert wurde (b). In der Lösung bildet sich nun eine SCMOL, das Schichtwachstum findet an der Metall-SCMOL-Grenzfläche statt. Dabei wird sukzessive die Metallschicht von oben abgebaut und in die SCMOL-Schicht eingebaut (c). Sind alle Metallatome aus dem durch den Ätzprozess ausgedünnten Bereich verbraucht, so bricht an diesen Stellen das Schichtwachstum ab, während an den Stellen wo noch Metall vorhanden ist, das Schichtwachstum weitergeht. Die weiterwach-

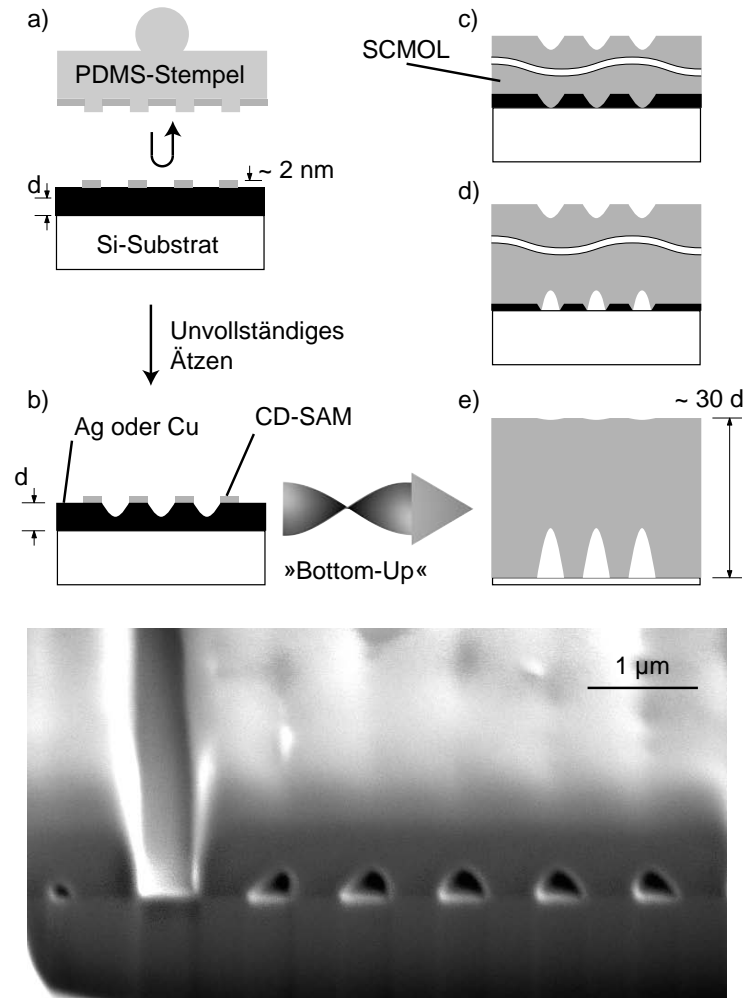


Abbildung 2.14: Herstellung verdeckter Kanäle durch Bottom-Up-Lithographie durch unvollständige Ätzung der Metallschicht. a) Stempeln der Metalloberfläche. b) Freiliegende Metallbereiche werden nicht vollständig weggeätzt. c) In der Lösung bildet sich eine SCMOL, dessen Schichtwachstum homogen ist bis die dünnen Bereiche komplett aufgebraucht sind. d) In diesen Bereichen ist kein weiteres Schichtwachstum mehr zu beobachten, aber in den umliegenden Bereich wo noch Metall vorhanden ist geht das Wachstum weiter und schiebt diese Bereiche mit nach oben. Dadurch entstehen Hohlräume in der Schicht. e) das Schichtwachstum ist beendet wenn das komplette Metall verbraucht ist. Das untere REM-Bild wurde mit einem Einfallswinkel von  $52^\circ$  aufgenommen und zeigt einen mit FIB angefertigten Schnitt durch eine solche Probe mit verdeckten Kanälen. Der Graben entstand durch ein vollständiges Ätzen der freiliegenden Me-

sende Schicht schiebt die schon gebildete Schicht ohne Metallunterlage mit nach oben, dadurch entstehen an diesen Stellen vom Lösungsmittel gefüllte Hohlräume (d). Wenn alle vorhandenen Metallatome in die Schicht eingebaut sind, bricht das Schichtwachstum ab und es befinden sich somit verdeckte Kanäle in der Schicht (e). Im unteren Bild ist eine solche Schicht mit verdeckten Kanälen zu sehen, die mit der FIB geschnitten wurde. Der Graben auf der linken Seite ist durch ein vollständiges Wegätzen der freiliegenden Me-

tallschicht entstanden. Dieses Ergebnis weist deutlich darauf hin, dass das Wachstum an der Metall-SCMOL-Grenzfläche stattfindet und die Schicht somit von unten nach oben wächst.

#### 2.4.6 Strukturanalyse von SCMOLs auf Silberkolloiden mit Kleinwinkelröntgendiffraktometrie (SAXS)

Der Niederschlag der sich aus den Silberkolloiden und Nonan-, Oktan- oder Hexandithiol gebildet hatte, wurde mit dem Kleinwinkelröntgendiffraktometer untersucht [2]. In Abbildung 2.15 sind deren genormte Beugungsintensitäten zu sehen.

Die Schichten zeigen nahezu äquidistante (0k0)-Reflexe ( $k=1,2,3$ ). Die maximale Beugungsintensität der (010)-Reflexe wurde jeweils auf einen Wert von 100 normiert um die Spektren untereinander vergleichen zu können. Das Vorhandensein höherer Beugungsordnungen weist auf eine ausgeprägte Fernordnung innerhalb der Schicht hin.

Die periodischen Beugungsreflexe entsprechen einer lamellaren Morphologie. Die Lamellenabstände in der Schicht sind über die Bindungslängen der Alkanketten gegeben. Es wurde bei höheren Winkeln noch weitere Peaks gemessen, von denen alle eindeutig dem quasihexagonalen Aufbau (Kapitel 2.3, Abbildung 2.9(b)) innerhalb der Ag-S-Ebene zugeordnet werden konnten [2]. Diese Peaks wurden auch bei den Pulver-Thiolaten von Dance et al. [29] beobachtet und berechnet. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass bei Dithiolen, die über eine Fällungsreaktion mit Silbersalzen ein Thiolat als pulverförmiges Produkt mit lamellarer Architektur erhalten werden kann. Schwefel und Silber sind hier in einer quasihexagonalen Ag-S-Ebene konzentriert (Kapitel 2.3, Abbildung 2.9(a)).

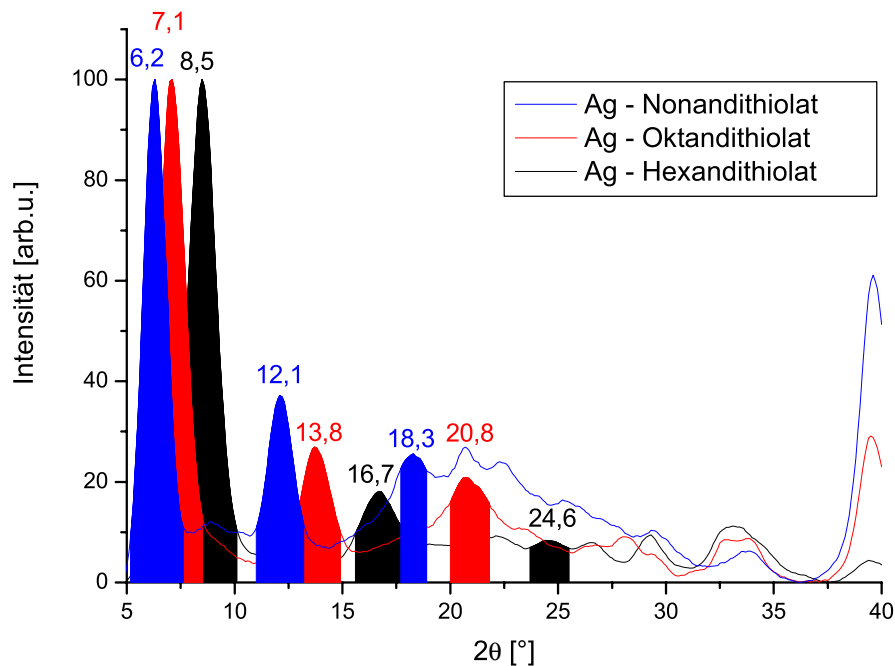


Abbildung 2.15: Die genormten Beugungsintensitäten von Silbernonan-, Silberoktan- und Silberhexandithiolatschichten [2].

## 2 Grundlagen

Alle Peaks höherer Beugungswinkel konnten für die Alkandithiolatschichten dieser Ag-S-Ebenen zugeordnet werden.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichtbildner 1,4-Dithioerytritol (DTE), bestehend aus einer kurzen Kohlenstoffkette von vier Kohlenstoffatomen, und 4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidin (DDP), eine heterozyklische Verbindung, liegen in der Größenordnung der Alkandithiole. Es wird deshalb ein entsprechender laminarer Schichtaufbau und darüber hinaus aufgrund der polaren Substituenten (Hydroxylgruppe bei DTE, Aminogruppe bei DDP) eine höhere Ordnung in der Schicht erwartet, als mit den kurzen Alkandithiolen beobachtet werden konnte.

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Optische Mikroskopie

Das Lichtmikroskop ist für die Untersuchung der dünnen metallorganischen Schichten sehr gut geeignet, da bei dünnen dielektrischen Schichten in Reflexion schichtdickenabhängige Interferenzfarben erkennbar sind. Dadurch kann die ungefähre Schichtdicke einer SCMOL-Schicht schnell bestimmt werden und mögliche laterale Dickenunterschiede der Schicht im Nanometerbereich können erkannt werden. Interferenzfarben entstehen durch die Überlagerung von Weißlicht, das an der Schichtober- und Schichtunterseite reflektiert wird. Ob die beiden Teilstrahlen destruktiv oder konstruktiv interferieren hängt zum einen von der Schichtdicke und zum anderen vom Brechungsindex der Schicht ab [42]. Wenn nun der Unterschied der Brechungsindizes der Medienübergänge gering ist, so sind die Amplituden der Teilstrahlen vergleichbar. Es werden aus dem Reflexionsspektrum Wellenlängen herausgelöscht und die übrig gebliebenen Wellenlängen bilden die Interferenzfarbe, die periodisch wechseln mit der Schichtdicke. Durch die Kohärenz der Lichtquelle ist ihre Ausbildung auf eine maximale Schichtdicke beschränkt. Bei konventionellen Lichtquellen beträgt diese einige Mikrometer.

Mit Dunkelfeldmikroskopie, bei der die Oberfläche der Probe seitlich beleuchtet wird, werden Streuzentren auf der Probe sichtbar gemacht. Diese Methode wurde zur schnellen Überprüfung der Oberflächenrauigkeit der metallorganischen Schichten verwendet. Die rauen Oberflächen, die eine diffus streuende Schichtoberfläche zeigen, haben im Vergleich zu einer glatten Oberfläche eine höhere Grundhelligkeit im betrachteten Probenbereich.

### 3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die grundlegende Idee eines Rasterelektronenmikroskops (REM) wurde bereits 1932 von E. Ruska und M. Knoll publiziert [44,45]. Hierbei handelt es sich um ein elektronenmikroskopisches Verfahren zur strukturellen und mikroanalytischen Charakterisierung von elektrisch leitfähigen Oberflächen. Das Auflösungsvermögen liegt zwischen dem des Lichtmikroskops und dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Beim Lichtmikroskop und Transmissionselektronenmikroskop findet eine klassische optische Abbildung statt, bei der das Objekt direkt abgebildet wird. Beim REM wird die Probenoberfläche zeilenweise mit einem Elektronenstrahl (0,5–10 nm Durchmesser) abgerastert. Durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Probenmaterial entstehen am Auftreffpunkt verschiedene Signale, die lokale Informationen bzgl. Oberflächenbeschaffenheit und Materialzusammensetzung liefern. Mit geeigneten Detektoren werden die Signale simultan während der Abrasterung aufgezeichnet und zur Bildgebung verwendet [46]. Für tiefergehende Betrachtungen kann auf die weiterführende Literatur z.B. [47–49] zu-

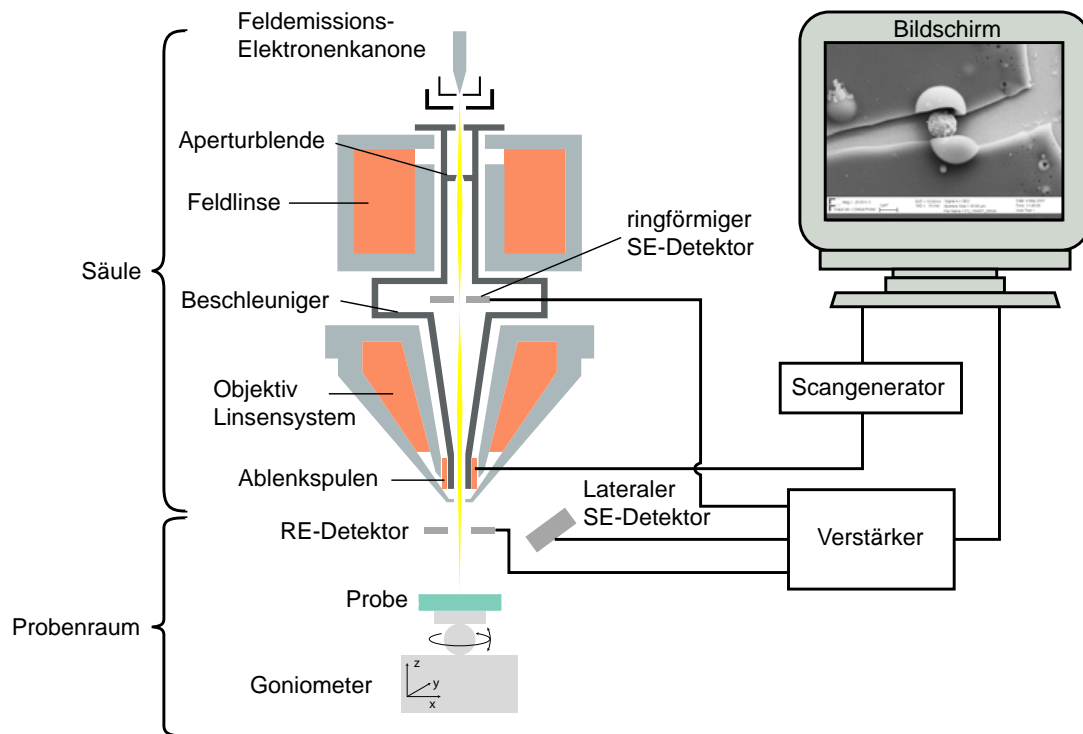


Abbildung 3.1: Darstellung der Komponenten eines Rasterelektronenmikroskops. Die in der Feldemissions-Kathode erzeugten Elektronen werden durch Blenden und Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert. Die durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahl mit der Probe entstehenden Sekundäreffekte (Auger-, Rückstreu- und Sekundärelektronen) werden durch Detektoren orts aufgelöst detektiert und zur Bildgebung verwendet [1, 43].

rückgegriffen werden. In Abbildung 3.1 ist der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten REM (LEO 1530) abgebildet [43, 50]. Dieses Gerät besteht aus folgenden Komponenten:

- **Erzeugung des Elektronenstrahls**

Die Erzeugung des Elektronenstrahls kann durch thermische Emission, Feldemission oder thermischen Feldemission, auch Schottky-Feldemission genannt, erfolgen. Bei der thermischen Feldemission bekommt man die Elektronenemission durch Aufheizen einer ZrO-beschichteten Facette einer  $\langle 100 \rangle$  gerichteten Wolframnadel auf etwa 1800 K und gleichzeitigem Anlegen eines einige Kilovolt großen Potentials. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät basiert auf diesem Prinzip. Durch die thermische Unterstützung erhält man eine hohe Strahlstromstabilität ohne Ablagerung von Adsorbat, dabei bleiben die Vorteile der Feldemission wie hohe Richtstrahlwerte (Elektronendichte des Primärstrahls pro Raumwinkel) und kleine Energiebandbreite des somit erzeugten Elektronenstrahls erhalten.

- **Säule**

In der Säule des REM werden die Elektronen fokussiert, dies geschieht durch verschiedene elektromagnetische Linsen. Hat der Strahl einen Astigmatismus, so kann dieser durch Stigmatoren entfernt werden. Der Durchmesser und die Stärke

des Primärstrahls kann durch verschiedene Aperturblenden eingestellt werden. Mit der Objektivlinse wird der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert.

- **Ablenkeinheit und Detektoren**

Mittels Ablenkeinheiten rastert der Elektronenstrahl die Probe in der Säule ab. Dabei werden die durch den Primärstrahl erzeugten sekundären Effekte durch verschiedene, auswählbare Detektoren gleichzeitig orts aufgelöst aufgezeichnet. Folgende Detektoren werden im Allgemeinen verwendet: Der Sekundärelektronendetektor für den Topographiekontrast, der Rückstreuelektronendetektor für den Materialkontrast und der Röntgendetektor für die elementare Analyse. Bei dem hier verwendeten Gerät sind zwei Sekundärelektronendetektoren vorhanden, der In-Lens-Detektor, mit dem man sehr gute Kontraste erhält und der Lateralsekundärelektronendetektor, mit dem der topographische Eindruck durch Schattenbildung verstärkt wird. Die mit den Detektoren erhaltenen Messwerte werden synchron zu der Ablenkposition des Elektronenstrahls auf einem Bildschirm farb- und graustufencodiert ausgegeben. Die somit entstandene Messwertmatrix kann gespeichert und ausgegeben werden. Die Größe des abgerasterten Feldes legt die Vergrößerung fest. Mit unterschiedlichen Integrationszeiten bei verschiedenen Ablenkstrategien kann eine Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses erzielt werden und eine Vermeidung von Bildartefakten z.B. Aufladungseffekte erreicht werden.

- **Positionierung der Probe**

Die Probe wird auf einem Probenhalter montiert, der sich auf einem Goniometer mit Verschiebetisch befindet. Dadurch ist eine Positionierung der Probe in allen Raumrichtungen möglich und auch deren Drehung bzw. Verkipfung. Um einen schnellen Probenwechsel bei geringer Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Gasen zu ermöglichen wird die Probenkammer evakuiert und der Druck liegt im Bereich des Hochvakuums (HV). Bei dem verwendeten Gerät lag der Druck bei etwa  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Durch die Wechselwirkung der Primärstrahlelektronen mit der Probe werden Sekundärelektronen erzeugt. Diese werden außerhalb der Probe detektiert und zur Bilderzeugung verwendet. Diese Sekundäreffekte werden durch elastische und inelastische Streuung der Primärelektronen erzeugt und entstehen in unterschiedlichen Tiefen- und Lateralbereichen der Probe. In Abbildung 3.2 sind die wichtigsten Effekte und ihre Ordnungszahlabhängigkeit dargestellt. Die Beschleunigungsspannung wirkt sich auf das Volumen, die Tiefe und die Gestalt des Probenbereichs und die Wechselwirkung des Elektronenstrahls aus. Je höher die Spannung, um so größer und tiefer ist das Wechselwirkungsvolumen. Die gemittelte Ordnungszahl ist auch ein Indikator für das Wechselwirkungsvolumen. Je kleiner die mittlere Ordnungszahl der Probe ist, um so größer ist das Wechselwirkungsvolumen [51].

- **Elastische Streuung**

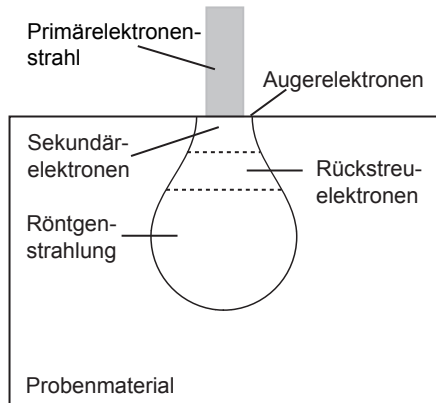
Bei der elastischen Streuung werden Primärelektronen an den Atomkernen und Elektronen der Probe elastisch gestreut bzw. teilweise sogar mehrfach gestreut und verlassen die Probe als Rückstreuelektronen. Die Energie der Rückstreuelektronen liegt zwischen  $0 < E_{\text{Rückstreu}} < E_{\text{Primärstrahl}}$  und das Maximum der Energieverteilung liegt bei  $0.8-0.9 E_{\text{Primärstrahl}}$ . Werden die Rückstreuelektronen mehrfach



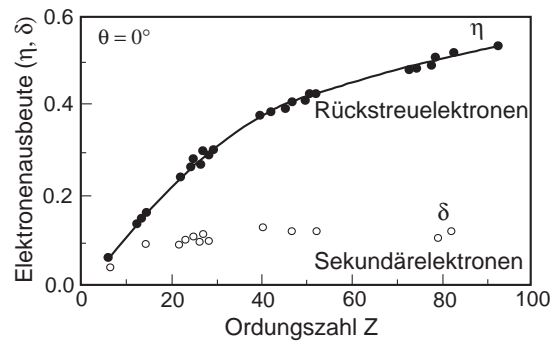
gestreut, können sie recht weit entfernt vom Primärstrahl die Probe verlassen (Abbildung 3.4). Dadurch ist die laterale Auflösung der mit Rückstreuelektronen erzeugten Bilder deutlich schlechter als die mit Sekundärelektronen erzeugten. Die Elektronenrückstreuung ist abhängig von der mittleren freien Weglänge  $\Lambda$  und somit von der Ordnungszahl  $Z$  des streuenden Mediums. Die Abbildung 3.2(b) zeigt die Abhängigkeit der Elektronenausbeute  $\eta$ , diese entspricht der Anzahl der rückgestreuten Elektronen pro einfallendem Elektron, von der Ordnungszahl  $Z$  des Materials der Probe ( $\eta \sim \sqrt{Z}$  [53]). Da die Rückstreuelektronenausbeute von der Ordnungszahl abhängig ist, eignet sie sich sehr gut für die Darstellung von Materialkontrasten. Durch Monte-Carlo-Simulationen konnte gezeigt werden, dass es kein oberflächensensitives Signal ist, wie das der im Anschluss diskutierten Sekundärelektronen, sondern ein nicht zu vernachlässigender Teil der Rückstreuelektronen aus größerer Tiefe der Probe stammt. Deshalb muss beim Materialkontrast von einer Mittelung über eine bestimmte Probentiefe ausgegangen werden (Abbildung 3.2).

#### • Inelastische Streuung

Bei der inelastischen Streuung findet ein Energieübertrag zwischen Primärelektronen und Probenmaterial statt. Durch das Herauslösen von Elektronen aus der Probe oder durch Phononen- und Plasmonenstreuung werden verschiedene Sekundäreffekte erzeugt, die teilweise zur Bildgebung und Analytik verwendet werden können. Solche Sekundäreffekte sind Sekundärelektronen mit kontinuierlicher



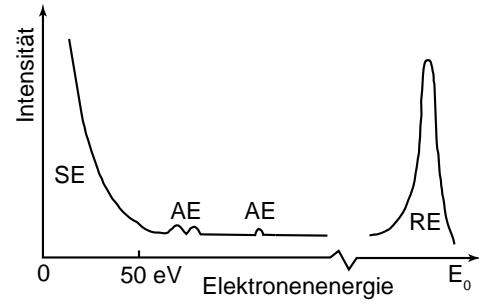
(a) Wechselwirkungsbereich innerhalb einer Probe, der durch den Primärelektronenstrahl erzeugt wird [46]. Die zur Bildgebung verwendeten Sekundäreffekte kommen aus unterschiedlichen Lateral- und Tiefenbereichen der Probe. Sekundärelektronen treten nur aus einem dünnen Oberflächenbereich der Probe aus und eignen sich deshalb für die topographische Darstellung.



(b) Vergleich der Elektronenausbeute von Sekundär- und Rückstreuelektronen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente [52, 53]. Die Ausbeute der Rückstreuelektronen ist elementspezifisch und eignet sich dadurch sehr gut zur Erfassung von Materialkontrasten.

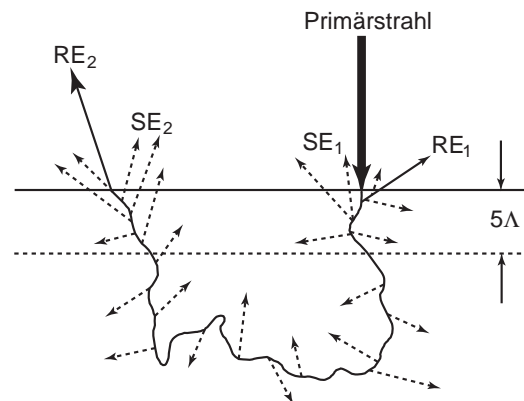
Abbildung 3.2: Sekundäreffekte, die durch die Wechselwirkung mit den Primärelektronen ausgelöst werden und ihre Materialelektivität.

Abbildung 3.3: Idealisierte Energieverteilung von Rückstreu- (RE), Sekundär- (SE) und Augerelektronen (AE), die von einer Probe emittiert werden. Die Energien von Rückstreuerelektronen liegen in der Nähe von der Energie des Primärelektronenstrahls  $E_0$ .  $E_0$  liegt typischerweise bei 1–20 keV ( $\gg 50$  eV), der untere Energiebereich ist hier deutlich vergrößert dargestellt [49].



Energieverteilung, Auger-Elektronen mit charakteristischer Energie und die charakteristische Röntgenstrahlung. Des weiteren entsteht Bremsstrahlung mit kontinuierlicher Energieverteilung, Kathodenlumineszenz im sichtbaren, UV- und IR-Spektralbereich und als Hauptteil Gitterschwingungen, die bei bestimmten Proben zu einer nicht vernachlässigbaren Erwärmung führen. Die am meisten genutzte bildgebende und wichtigste Signalquelle im REM sind die Sekundärelektronen. Mit Sekundärelektronen werden willkürlich alle Elektronen bezeichnet, die die Probe verlassen und deren Energie kleiner ist als 50 eV, wobei das Maximum der Verteilung bei etwa 10 eV liegt (Abbildung 3.3). Während des gesamten Streuprozesses der Primärelektronen innerhalb der Probe werden Sekundärelektronen erzeugt. Die Wahrscheinlichkeit  $p$  für ein Verlassen der Probe in Richtung des einfallenden Strahls sinkt exponentiell mit zunehmender Tiefe  $z$  des Erzeugungsortes innerhalb der Probe und einer kleineren mittleren freien Weglänge  $\Lambda$  ( $p \sim \exp(-\Lambda/z)$  [47]). Es verlassen näherungsweise die Sekundärelektronen die Probe nur bis zu einer Tiefe von  $5\Lambda$ , was einer Tiefe bei Metallen von 5 nm und bei Isolatoren von 50 nm entspricht (Abbildung 3.4). Der Tiefenbereich, aus dem die Sekundärelektronen austreten, entspricht in etwa einem Prozent des möglichen Tiefenbereichs für Rückstreuerelektronen. Die Sekundärelektronen können somit die Probe am Eintrittsort des Pri-

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Entstehung verschiedener Arten von Rückstreu- (RE) und Sekundärelektronen (SE). Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu. Der Primärelektronenstrahl erzeugt Sekundärelektronen ( $SE_1$ ) in der Nähe des Auftreffbereichs innerhalb der Probe. Die Rückstreuerelektronen können in der Nähe des Primärstrahls ( $RE_1$ ) oder weiter entfernt nach Mehrfachstreuung ( $RE_2$ ) aus der Probe austreten. Die dort erzeugten Sekundärelektronen ( $SE_2$ ) können ebenfalls entweichen. Es können nur Sekundärelektronen die Probe verlassen, die in einer maximalen Probentiefe von der fünffachen mittleren freien Weglänge  $\Lambda$  erzeugt wurden [49].



märstrahls ( $SE_1$ ) oder am Austrittsort von Rückstreuelektronen ( $SE_2$ ) verlassen (in Abbildung 3.4 nicht maßstabsgetreu). In der Nähe des Primärstrahls entsteht der größte Anteil der Sekundärelektronen. Deshalb erhält man die Hauptinformation des Sekundärelektronensignals aus einem Bereich der Probe, der lateral nur wenig größer ist als der Durchmesser des Primärstrahls und nur eine sehr dünne Oberflächenschicht umfasst. Die Sekundärelektronen sind für die Detektion von Materialkontrasten wenig geeignet wegen ihrer geringen ordnungszahlabhängigen Elektronenausbeute (Abbildung 3.2(b)) [52]. Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht beim Herausschlagen eines Elektrons aus einer inneren Schale eines Probenatoms und dem nachfolgenden Übergang eines äußeren Elektrons auf dieses Energieniveau bei gleichzeitiger Emission eines Röntgenquants. Die dadurch emittierte Energie ist elementspezifisch und kann mit Detektoren erfasst bzw. analysiert werden, die energie- oder wellenlängendispersiv sind. Das in der Arbeit verwendete Gerät hatte einen energiedispersiven Detektor. Der Tiefenbereich der charakteristischen Röntgenstrahlung umfasst beinahe den gesamten Wechselwirkungsbereich des Primärstrahls und ist somit größer als der für die Rückstreuelektronen (Abbildung 3.2(a)). Für einen Elektronenstrahl mit der Beschleunigungsspannung von 10 kV ist der Wechselwirkungsbereich etwa  $1\text{ }\mu\text{m}^3$  groß, was wiederum etwa  $10^{11}$  Atomen entspricht [49].

Die Ausbeute von Sekundärelektronen wird größer je kleiner der Winkel zwischen Primärstrahl und den Oberflächenstrukturen der Schicht wird. Dies ist der Fall, da mit der Zunahme der Flächenneigung die Weglänge der Primärelektronen innerhalb der Oberflächenschicht, aus der die Sekundärelektronen austreten, mit dem Faktor  $\frac{1}{\cos(\alpha)}$  zunimmt, wodurch mehr Sekundärelektronen erzeugt werden. Der Topographiekontrast wird durch die Abhängigkeit der Sekundärelektronenausbeute von der Flächenneigung verursacht.

### 3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM) entstehen durch die Wechselwirkung des hochenergetischen Elektronenstrahls mit der Probe Röntgenstrahlen [54]. Dies ist ein sekundärer Effekt bei der Ionisation von Atomen. Hierbei schlagen die Primärelektronen Elektronen aus der inneren Schale der Probenatome heraus. Die so entstandenen Lücken werden durch Elektronen, die sich auf den äußeren Schalen befinden, aufgefüllt. Es sind nur bestimmte Übergänge erlaubt, einige erlaubte und verbotene Übergänge sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Bei einem solchen Übergang emittieren die Atome Röntgenquanten mit einer definierten Energie, die der Energiedifferenz der daran beteiligten Schalen entspricht. Nach dem Gesetz von Moseley ( $\sqrt{E} \sim (Z-1)$ ) ist die Energie der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung abhängig von der Ordnungszahl  $Z$  des emittierenden Atoms und kann deshalb zur elementaren Analyse verwendet werden. Für die Detektion der Röntgenstrahlen werden Halbleiterdetektoren aus Si oder Ge verwendet. Durch die Röntgenquanten werden im Halbleiter Elektronen-Loch-Paare erzeugt, deren Anzahl von der Energie der Röntgenstrahlung abhängt. Durch diese Elektronen-Loch-Paare entstehen im Detektor Strompulse, die in einem Multikanalanalysator gespeichert werden und als Spektrum

aufzeichnet werden. Die typische Energieauflösung liegt bei 100–200 eV. Direkt vor dem Halbleiter befindet sich ein Fenster, welches die Röntgenquanten passieren müssen. Dabei wird auch niederenergetische Röntgenstrahlung absorbiert, wodurch nur Elemente detektiert werden können, deren Ordnungszahl größer ist als fünf. Dieses Fenster verhindert somit eine Kontamination des Detektors und die damit verbundene Fehlmessung. Der Detektor wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die thermische Anregung von Elektronen-Loch-Paaren zu reduzieren.

Bevor man die Spektren auswerten kann, müssen sie bezüglich den folgenden physikalischen und detektorspezifischen Effekte korrigiert werden:

- **Bremsstrahlung**

Bei der Ionisation von Atomen werden die Primärelektronen abgebremst und dadurch ist das charakteristische Spektrum durch ein kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum überlagert. Die Energien dieses Spektrums reichen bis zur Energie der Primärelektronen.

- **Pile-Up Peaks**

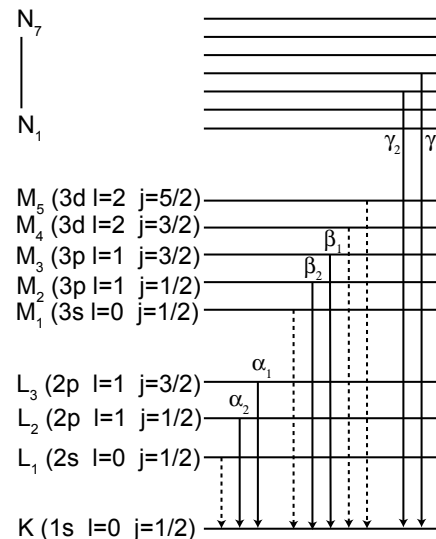
Diese Peaks entstehen durch gleichzeitig im Detektor eintreffende Röntgenquanten und erzeugen somit Zählereignisse. Die Energie eines solchen Zählereignisses entspricht einem Vielfachen der elementspezifischen Energie. Diese Peaks sind leicht zu entdecken und werden durch das Programm herausgefiltert.

- **Escape-Peaks**

Diese Zählereignisse entstehen durch Röntgenfluoreszenz im Detektor. Die Photonenenergie wird dabei um die spezifische Anregungsenergie für die Fluoreszenz des Detektormaterials vermindert. Die dadurch entstehenden Peaks sind leicht ausfindig zu machen, denn deren Energie entspricht der elementspezifischen charakteristischen Energie des Probenmaterials abzüglich der Anregungsenergie für die Detektorfluoreszenz.

Zur Analyse wurde in dieser Arbeit ein Si(Li)-Detektor von Oxford (Modell 6901) mit

Abbildung 3.5: Erlaubte elektronische Übergänge zur K-Schale und die dazugehörigen Röntgenspektrallinien. Die Energie der Röntgenstrahlung ( $E=h\nu$ ) ist abhängig von der Energiedifferenz zwischen der K-Schale und der Herkunftsschale des emittierten Elektrons und von der Ordnungszahl des emittierenden Atoms (Gesetz von Moseley). Wegen der quantenmechanischen Auswahlregeln sind nur Übergänge erlaubt mit Quantenzahldifferenzen von  $\Delta n > 0$ ,  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta j = -1, 0, +1$ . Einige verbotene Übergänge sind gestrichelt eingezeichnet [49, 54].



einer Energieauflösung von 138 eV bei 5.9 eV verwendet. Mit dem Messprogramm INCA 300 von Oxford wurden die aufgenommenen Spektren ausgewertet.

## 3.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Im Jahr 1982 wurde das Raster-Tunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope (STM) [55]) von Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel erfunden. Diese Erfindung war der Beginn von der Entwicklung vielzähliger Rastersondenmethoden (Scanning Probe Microscopy (SPM)). Die gemeinsame Grundlage dieser Methoden ist eine Sonde z.B. eine leitfähige Spitze, ein Federbalken oder eine optische Faser, die mit Hilfe von piezokeramischen Stallelementen über die Oberfläche bewegt werden. Die Wechselwirkungen der Sonde mit der Probe erzeugen ein Messsignal, das zeilenweise aufgezeichnet wird und auf dem Bildschirm dargestellt wird. Die Größe der Sondenspitze und ihr Abstand zur Probe kann nahezu beliebig klein sein. Die Auflösung ist nicht durch die Beugung begrenzt, wie bei der optischen Mikroskopie. Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope (AFM)) wurde 1986 von Binnig, Quate und Gerber erfunden [56]. Dabei wird eine scharfe Spitze auf geringe Distanz an die Probenoberfläche angenähert bzw. mit der Oberfläche in Kontakt gebracht. Es können damit verschiedene Kraftwirkungen gemessen werden, langreichweitige van-der-Waals-, magnetische und elektrostatische Kräfte bzw. im Nahfeld interatomare repulsive und Adhäsionskräfte. Als Kraftsensor dient beim AFM eine Spitze, die sich am Ende eines als Hebelarm fungierenden Federbalkens (Cantilever) befindet. Durch die zwischen Probe und Spitze wirkenden Wechselwirkungskräfte wird der Cantilever ausgelenkt und diese Auslenkung stellt die eigentliche Messgröße dar. Diese Auslenkung wird in dem in der Arbeit verwendeten Gerät durch die Auslenkung eines Laserstrahls, der an der Rückseite des Cantilevers reflektiert wird gemessen. Anstelle der Spitze wird die Probe bewegt, da sonst die gesamte Messvorrichtung für den Laser mitbewegt werden müsste. Der Laserstrahl wird entweder über Spiegel oder direkt auf den Cantilever gelenkt, der meist mit Gold oder Aluminium bedampft ist und somit eine höhere Reflektivität besitzt. Der so reflektierte Laserstrahl wird direkt oder über Spiegel auf eine lichtempfindliche Fotodiode gelenkt, die aus vier Segmenten besteht. Mit dieser Diode kann die Ablenkung des Strahls von der Mitte nach oben, unten, rechts und links gemessen werden, damit kann jede Verbiegung oder Verdrehung des Cantilevers detektiert werden. Die Fixierung der Probe erfolgt mechanisch oder magnetisch auf dem piezokeramischen Stallelement (Scanner). Dieser kann entweder aus einem Piezo-Röhrchen für die Verstellung in alle drei Raumrichtungen oder je einem Stapelpiezo für die Verstellung in die jeweilige Raumrichtung bestehen. Das Piezo-Röhrchen mit Elektroden verbiegt sich in X- und Y-Richtung, in Z-Richtung erfolgt eine Extraktion bzw. Kontraktion. Durch die Stapelpiezos kann eine Auslenkung in allen drei Raumrichtungen realisiert werden. Der Scanner wird über einen PC gesteuert mit AD/DA-Wandlerkarten über einen Controller/Verstärker, der im Spannungsbereich von -220 bis +220 V arbeitet. Die zur Regelung des Scanners benötigten Spannungen kommen von den Höhendaten, die aus der Verbiegung des Cantilevers resultieren und in der Diode detektiert werden. Die Daten werden auf einem Bildschirm zweidimensional dargestellt (Abbildung 3.6).

Es werden im folgenden Abschnitt die Betriebsarten behandelt, die für die Arbeit relevant waren. Eine ausführlichere Darstellung dieser und anderer Betriebsarten findet sich z.B. in [57–63].

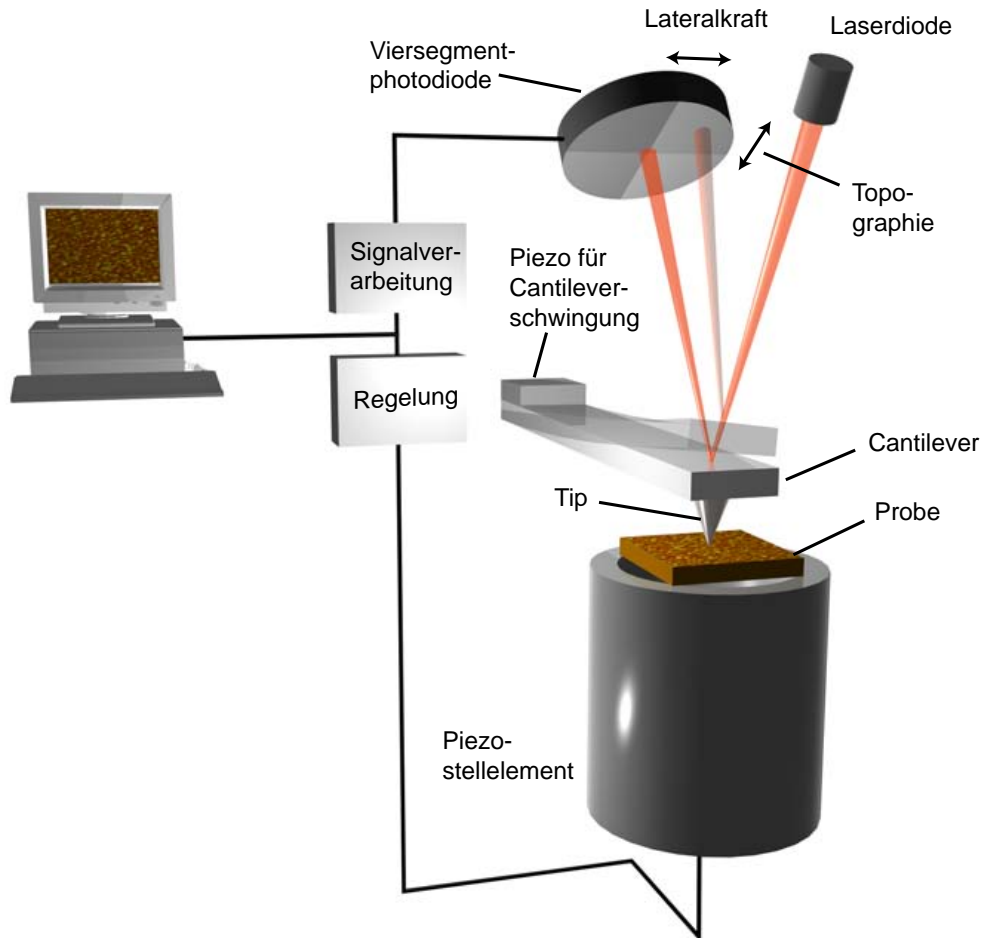


Abbildung 3.6: Aufbau eines AFM. Ein an der Rückseite des Cantilevers reflektierter Laserstrahl wird durch eine Viersegment-Fotodiode detektiert. Durch Wechselwirkungen zwischen der Probe und der Spitze wird der Cantilever verbogen. Schon eine geringe Verbiegung erzeugt eine messbare Verschiebung des reflektierten Laserstrahls auf der Diode, dadurch können Verbiegung und Torsion gemessen werden. Durch einen Piezoscanner kann die Probe rasterförmig in X- und Y-Richtung bewegt werden und regelt gleichzeitig in Z-Richtung die Verbiegung des Cantilevers. Durch einen PC wird mithilfe von DA-Wandler und HV-Verstärker die Bewegung des Piezos gesteuert und über einen AD-Wandler werden die Signale der Fotodiode gemessen, die dann zweidimensional dargestellt werden [1].

#### • Contact Mode

Dabei liegt die Spitze direkt auf der Probenoberfläche auf und die Oberfläche der Probe wird abgerastert. Der Cantilever wird bezüglich seiner Ruhelage nach oben gebogen und wegen der Rückstellkraft des Cantilevers übt die Spitze einen Druck auf die Probe aus. Der ausgeübte Druck ist abhängig von der Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze. Typischen Spitzenradien liegen bei 10–100 nm und die somit typischen Kräfte liegen bei einigen Nanonewton. Es gibt zwei unterschiedliche Messmethoden. Die Erste ist der Constant Force Mode, bei der die Variation der Höhe gemessen wird bei einer konstanten Auslenkung des Cantilevers, dabei erhält

man als Signal die Höhenvariation des Piezos (Height). Die Zweite ist der Constant Height Mode, bei dem die Auslenkung des Cantilevers bei einer konstanten Höhe gemessen wird, dabei erhält man als Signal die Auslenkung des Cantilevers (Deflection). Wird die Probe senkrecht zur Cantileverlängsachse abgerastert spricht man vom Lateral-Force-Modus. Dabei wird die seitliche Verkippung (Torsion) des Cantilevers gemessen, die ein relatives Maß für die Reibung zwischen Spitze und Probenoberfläche ist.

Durch den Kontakt zwischen Spitze und Probe kann die Topographie der Probe sehr gut erfasst werden und es ist sogar atomare Auflösung möglich, wenn langreichweitige nicht lokalisierte Kräfte, wie z.B. die Kapillarkräfte nicht zu groß sind. Bei weichen Proben kann die Spitze die Oberfläche deformieren, was auch eine verfälschte Topographieabbildung der Probe zur Folge hat.

- **Non-Contact Mode**

In der Arbeit wurde der so genannte TappingMode<sup>TM</sup> verwendet, ein Teil der Gruppe von Non-Contact Moden. Dabei wird der Cantilever durch einen Piezokristall zum Schwingen angeregt, bei oder nahe seiner Resonanzfrequenz, und dabei an die Probe angenähert. Die Spitze berührt idealerweise die Probe am unteren Umkehrpunkt der Schwingung. Durch Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze, wie z.B. van-der-Waals-Kräfte, wird die Schwingung gedämpft und die Amplitude bzw. Phase ändern sich bezüglich der Anregung. Dabei steigt die Resonanzfrequenz und die Amplitude sinkt [64]. Die Amplitudenänderung wird beim Tapping-Modus detektiert und als Regelsignal verwendet. Der Vorteil ist, dass hier geringere Kräfte als im Contact-Modus auf die Probe ausgeübt werden. Sie liegen im Größenbereich von etwa 0,1 nN [65]. Durch den nur kurzzeitigen Kontakt der Spitze mit der Probe wird nur eine geringe laterale Kraft auf die Probe ausgeübt und Kapillarkräfte werden eliminiert. Das Messsignal wird nur geringfügig durch Reibung beeinflusst und so können auch Proben mit nur schwach gebundenen Objekten untersucht werden. Diese Methode ist ideal für empfindliche und weiche Proben, wie z.B. die SCMOL-Schichten.

Das in der Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskop war ein MultiMode<sup>TM</sup>, Nanoscope III von Veeco, Digital Instruments.

## 3.5 Focused Ion Beam (FIB)

In der Halbleiterindustrie findet diese Technologie Verwendung bei der Fehleranalyse und Reparatur von Very Large Scale Integration (VLSI)-Bauteilen oder bei Lithographiemasken [66]. Mit einer FIB können auch mikromechanische Skalpelle hergestellt werden, mit denen dann mikromechanisch erstellte Bauteile verfeinert werden können, was z.B. in der Medizintechnologie verwendet wird [67]. Da sich diese Methode bereits etabliert hat, werden damit auch schon TEM-Proben präpariert [68]. Die Auflösungsgrenze liegt für Lateral- und Tiefenbereich bei der Entfernung und Deposition von Materialien bei 10 nm [69]. Somit handelt es sich bei der FIB-Technologie um eine nanostrukturierende Methode, deren Aspekte in [70–72] ausführlicher dargestellt werden. Das Funktionsprinzip ist das Gleiche wie beim REM, der Unterschied besteht darin, dass statt ei-

nes fokussierten Elektronenstrahls ein fokussierter Ga-(Ga<sup>+</sup>)Ionenstrahl verwendet wird. Die Extraktion erfolgt aus einem flüssigen Ga-Tropfen, bei Verwendung eines starken elektrischen Feldes. Die Beschleunigungsspannung beträgt 30 kV mit einem Strom von 10 A/cm<sup>2</sup> [73]. Folgende Effekte werden durch die Wechselwirkung des Ionenstrahls mit der Probe erzeugt:

- **Sekundärelektronenemission**

Der einfallende Ionenstrahl erzeugt innerhalb der Probe Sekundärelektronen, die durch Detektoren registriert und zur in-situ-Bildgebung verwendet werden können. Die Energie des Ionenstrahls darf hierbei nicht zu hoch sein, um eine mögliche Veränderung der Probe so klein wie möglich zu halten. Die Auflösungsgrenze liegt bei 10 nm, was dem Strahldurchmesser entspricht, und somit etwas schlechter ist als beim REM.

- **Materialabtrag**

Der Materialabtrag erfolgt durch Ionen-Sputtern. Wird eine höhere Energie beim Ionenstrahl verwendet, so kann das Probenmaterial durch Sputtern entfernt werden, die laterale Auflösung ist hierbei durch den Strahldurchmesser begrenzt. Die Abtragsrate ist abhängig vom Probenmaterial, der Energie und vom Einfallswinkel des Ionenstrahls. Durch die Abtragung wird auch ein undefinierbarer Anteil des gesputterten Materials auf der Probenoberfläche redeponiert, was je nach Strahlführung zu einer geringeren Abtragsrate führen kann und die Beliebigkeit der zu erzeugenden Strukturen einschränkt.

- **Channeling Contrast**

Die mit der FIB erzeugten Kontraste von Kristallorientierungen werden durch den Ionen-Channeling-Effekt verursacht [74]. Für ein gegebenes Material und bestimmte Geräteparameter ist der Channeling-Effekt hauptsächlich vom Abstand der Atome entlang der Einfallsrichtung des Ionenstrahls und dadurch auch von der kristallographischen Orientierung der Körner wie auch von der Kristallstruktur abhängig [75]. Die Intensität der rückgestreuten Elektronen ist dadurch abhängig vom Winkel zwischen dem einfallendem Elektronenstrahl und den Netzebenen. Das aktuelle Modell setzt voraus, dass die Ga<sup>+</sup>-Ionen weit in die Schicht eindringen können. Ist der Einfallswinkel kleiner als ein gewisser kritischer Winkel, so entstehen eine geringere Anzahl von Ioneninduzierter Sekundärelektronen und -ionen. Sie werden emittiert und verursachen nur einen schwachen Materialabtrag [76]. Der Channeling-Effekt kann einfach demonstriert werden, indem eine Probe in der FIB gedreht wird. Durch die Drehung verändert sich die Helligkeit der Körner. Es ist bekannt, dass der Channeling-Effekt die Sputterraten beeinflusst [77]. Verschiedene Kristallorientierungen von benachbarten Körnern verursachen eine inhomogene Dicke innerhalb einer TEM-Lamelle [78, 79]

- **Deposition**

Mit einem Chemical Vapour Deposition (CVD)-Prozess können gezielt verschiedene Materialien auf der Probenoberfläche abgeschieden werden. Beim ersten Prozessschritt wird ein Precursor-Gas auf die Oberfläche gesprüht, dabei wird es adsorbiert. Im nächsten Schritt werden die Stellen mit dem Ionenstrahl angefahren, an



denen eine Deposition stattfinden soll. Durch die Wechselwirkung zwischen dem Ionenstrahl und Adsorbat zerfällt der Precursor in das gewünschte Beschichtungsmaterial und einem gasförmigen Restbestandteil der abgepumpt wird. Typische Abscheidematerialien sind z.B. Platin, Wolfram und  $\text{SiO}_2$ . Die Grenzen der so erzeugten Strukturen liegen bei einer minimalen Schichtdicke von 10 nm und einer minimalen lateralen Ausdehnung von 100 nm.

## 3.6 Schichtdickenbestimmung

### 3.6.1 Reflektometrie

Die Reflektometrie wird zur Schichtdickenmessung verwendet. An dünnen, dielektrischen Schichten kommt es zu schichtdicken- und wellenlängenabhängiger Interferenz und Absorption von Licht, womit deren Dicke bestimmt werden kann. Die konstruktive und destruktive Interferenz der reflektierten Lichtstrahlen an Schichtoberseite und -unterseite bestimmt die Intensität des reflektierten Lichts. Diese Intensität  $I(\lambda)$  ist abhängig von der Wellenlänge und man erhält ein charakteristisches Reflektionsspektrum, dessen Form von der Schichtdicke und dem komplexen Brechungsindex der Schicht bestimmt wird. Um die Schichtdicke einer Probe zu bestimmen wird zuerst eine  $I(\lambda)$ -Kurve eines zum System passenden Schichtmodells simuliert und durch Variationen der Modellschichtdicke wird es an die gemessene  $I(\lambda)$ -Kurve angenähert, bis eine gute Übereinstimmung zwischen gemessener und simulierter Kurve vorhanden ist. Die Schichtdicke kann an den Parametern der simulierten Kurve abgelesen werden. Die Vorteile dieser Untersuchungsmethode liegen bei der zerstörungsfreien Untersuchung der Probe und einer hohen Prozessgeschwindigkeit. Allerdings wird zu der jeweiligen Schicht die dazugehörige wellenlängenabhängige Brechzahl benötigt, die wenn sie nicht bekannt ist vorher mit dem Ellipsometer bestimmt werden muss. Durch diese Messmethode kann auch bei einer bekannten Schichtdicke der Brechungsindex der Schicht bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde das Reflektometer Nanocalc 2000 von Mikropack verwendet, um die Schichtdicken von metallorganischen Schichten zu messen (Abbildung 3.7). Das Reflektometer besteht aus einem Messsystem, welches die Lichtquelle und den Detektor beinhaltet. Von der Lichtquelle wird das Licht über ein Glasfaserkabel auf die Probe gelenkt. Sechs Fasern dienen zur Bestrahlung der Probe und die siebte Faser, die sich in der Mitte befindet, wird zur Detektion der Intensität des reflektierten Lichts verwendet. An das Messsystem ist ein Computer angeschlossen, mit dem die Daten verarbeitet werden. Durch eine vorherige Referenzmessung mit Glas- oder Siliziumsubstraten wurde das jeweilige Substrat bei der Messung mit berücksichtigt. Da bei diesem Reflektometer die Lichtquelle eine kleinste Wellenlänge von etwa 200 nm hat, kann man nur Schichtdicken mit mehr als 5 nm messen. Der Vorteil bei dieser Untersuchungsmethode ist, dass die Proben nicht vorbehandelt werden müssen und nach der Messung für weitere Untersuchungen und Präparationsschritte verwendet werden können.

### 3.6.2 AFM

Metallschichten mit Dicken oberhalb von 20 nm und komplexere Schichtsysteme lassen sich mit optischen Methoden nicht mehr messen oder nur sehr schlecht, weil das Licht

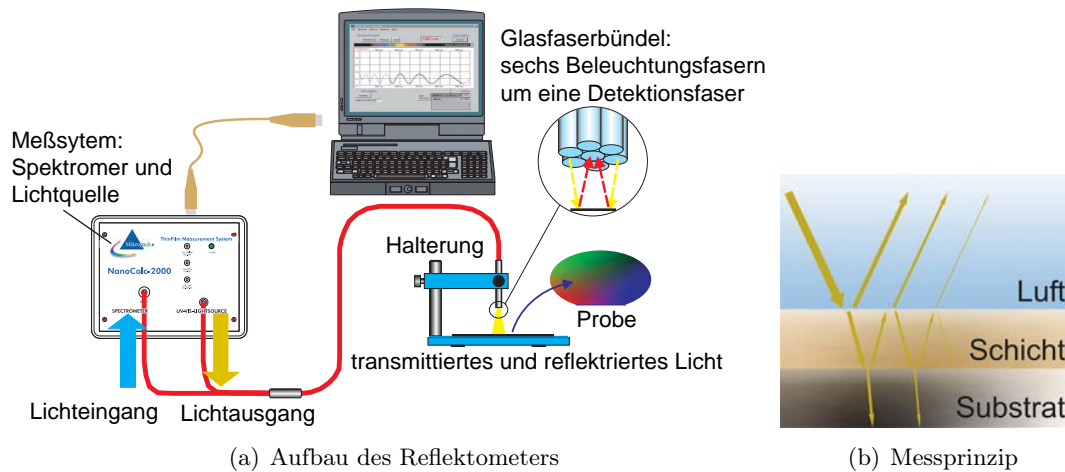


Abbildung 3.7: a) Hauptkomponenten des verwendeten Reflektometers. Über ein Glasfaserbündel wird das einfallende Licht auf die Probe gerichtet. Das von der Probe reflektierte Licht wird über eine weitere Faser des Kabels zurück ins Messsystem geleitet und dessen Intensität wellenlängenabhängig gemessen. b) Physikalisches Prinzip der Messung: An den Grenzflächen der Schicht wird der fast senkrecht einfallende Lichtstrahl mehrfach reflektiert und transmittiert. Die Intensität des reflektierten Lichts wird durch die Interferenz der sich überlagernden reflektierten Strahlen bestimmt [80].

kaum die leitfähigen Schichten durchdringen kann. Mit dem AFM kann man die Schichtdicke zwischen dem blanken Substrat und dem beschichteten Bereich bestimmen. Dazu wird eine Stelle auf der Probe benötigt, bei der man im Scanbereich des AFM das blankes Substrat und gleichzeitig die volle Schichtdicke abbilden kann. Entweder findet man am Rand einer Schicht eine solche Stelle oder man muss die Schicht unterbrechen. Um so scharfer der Übergang von Schicht zu Substrat, desto genauer ist die Messung. Durch die Fixierung der Proben mit Halteklammern des Substrathalters der Aufdampfanlage wurde ein Teil der Probe abgeschattet. Da bei der verwendeten Aufdampfanlage der Abstand groß war zwischen Probe und Verdampfungsquelle (siehe Abschnitt 4.2), lag der Übergang von blankem Substrat zu voller Schichtdicke unter einem Mikrometer und somit war der Rand scharf genug für die Schichtdickenbestimmung. Wenn eine solche Stelle nicht auf der Probe vorhanden ist, so ist die einfachste Methode einen scharfen Rand zu bekommen, die Erzeugung eines Kratzers mit einer scharfen Metallklinge. Dies kann zum Beispiel durch eine Rasierklinge, ein Skalpell oder die Spitze einer Pinzette geschehen. Dabei entfernt das Metall die Schicht, aber das Substrat wird nicht beschädigt. Somit konnten scharfe Ränder erzeugt werden, an denen die Schichtdicke leicht zu messen war. Der Begriff „scharf“ ist relativ zu betrachten, denn der Übergang von der Schicht zu dem reinen Substrat konnte fast 10fach so breit sein wie die Schichtdicke und trotzdem konnte eine genaue Schichtdickenmessung durchgeführt werden.



## 4 Präparative Methoden

### 4.1 Substrate

#### 4.1.1 Siliziumsubstrate

Als Substrate wurden polierte, einkristalline Siliziumwafer von WACKER Chemtronics (Burghausen) verwendet. Unter der Einwirkung von Luftsauerstoff bildet sich bereits bei Raumtemperatur eine stabile, passivierende, amorphe Siliziumoxidschicht ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) auf der Oberfläche des Siliziums, das so genannte „Native Oxide“ mit einer Dicke von 1 bis 2.5 nm [81, 82]. Die amorphe Siliziumoxidschicht besteht aus SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, die über die Sauerstoffatome verknüpft sind und somit ein unregelmäßiges räumliches Netzwerk bilden. Bei den Experimenten dieser Arbeit spielten die Dotierung und die Leitfähigkeit der Wafer keine Rolle und wurden deshalb nicht weiter berücksichtigt. Da die Si-Wafer eine (100)-Orientierung hatten, konnten sehr einfach rechteckige Proben beliebiger Größe hergestellt werden. Hierbei wurden die Wafer mit einem Diamantstift angerissen und über einer scharfen Kante gebrochen. Die Probengröße betrug  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Die Splitter, die durch das Brechen der Siliziumwafer entstanden sind, wurden durch einen Stickstoffstrahl von der Probenoberfläche entfernt. Die Reinigung der Si-Wafer erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurden die Substrate in einem Ultraschallbad mit Isopropanol 15 min vorgereinigt, um eventuell gröbere organische Verunreinigungen zu entfernen. Die Feinreinigung erfolgte mit einem Kohlendioxid-Schneestrahler (Snowjet, Abbildung 4.1). Durch diesen zweistufigen Reinigungsprozess konnte eine ausreichende Reinheit der Waferoberfläche erzielt werden. Beim Snowjetverfahren wird CO<sub>2</sub> verwendet und der Dampfdruck beträgt bei 20°C 58.5 bar. Das Gas wird mit diesem Druck aus der Gasflasche entnommen und mit einer kleinen Düse (ca. 1 mm) auf die zu reinigende Probe gestrahlt. Die schnelle Expansion des Gases und der dadurch entstehende Druck- und Temperaturabfall führten zur Nukleation der Trockeneiskristalle (CO<sub>2</sub>-Schnee). Eine Reinigung der Probenoberfläche erfolgt durch die Wechselwirkung von organischen Verunreinigungen und Partikeln auf der Probe mit den Schneekristallen, dadurch ist dieser Reinigungsprozess rückstands- und zerstörungsfrei. Auf der Probenoberfläche haftende organische Verunreinigungen werden durch ihre Löslichkeit in CO<sub>2</sub> entfernt. Beim Auftreffen der Schneekristalle auf der Probenoberfläche entsteht kurzzeitig, aufgrund ihrer kinetischen Energie beim Aufprall, eine flüssige CO<sub>2</sub>-Phase zwischen den Kristallen und der Oberfläche. Die anhaftenden Kohlenwasserstoffe werden in dieser Flüssigkeit adsorbiert und festgehalten. Wenn nun diese flüssige Phase der Schneekristalle wieder erstarrt und von der Probenoberfläche abbricht, werden die Kohlenwasserstoffe mit entfernt. Die Partikel bis zu einer Größe im Mikrometerbereich werden aufgrund des aerodynamischen Widerstands des Gasstrahls von der Probe geblasen. Kleinere Partikel, bei denen der Luftwiderstand kleiner ist als die Oberflächenhaftung, werden von der Oberfläche abgelöst und vom Gasstrahl mitgenommen aufgrund des Impulsübertrags bei der Kollision

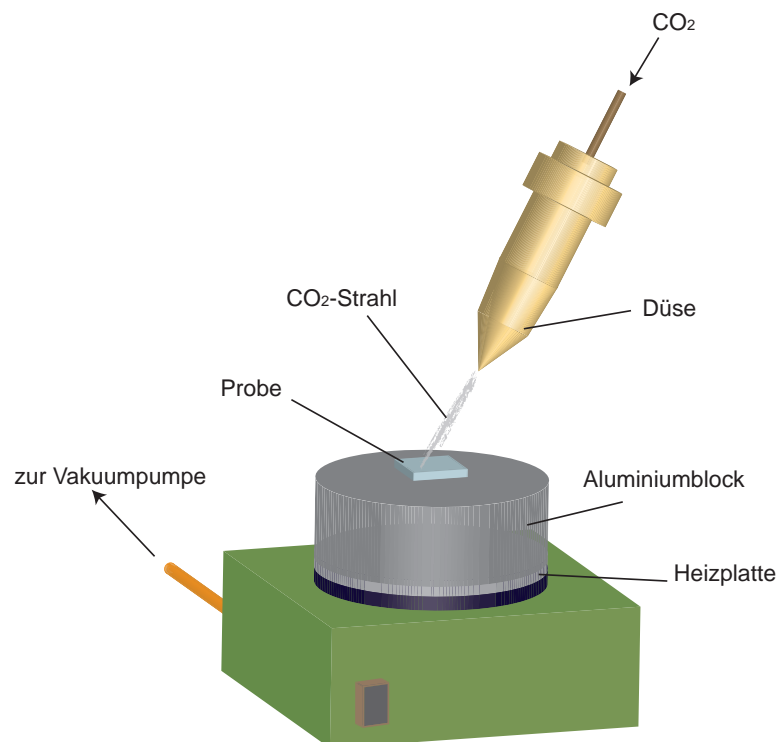


Abbildung 4.1: Skizze des Snowjet-Verfahrens. Die Probe wird auf dem Aluminiumblock, der als Wärmereservoir dient, angesaugt und mit dem Kohlendioxid, das durch eine kleine Düse geleitet wird und dadurch Schneekristalle bildet, behandelt. Die Kristalle reinigen die Probe chemisch durch Lösen der organischer Verunreinigungen im Kohlendioxid und physikalisch durch Impulsübertrag auf anhaftenden Staub.

mit Schneekristallen [83]. Damit die Probenoberfläche nicht vereist oder sich darauf kein Kondenswasser bildet, wird das Substrat auf ein Wärmereservoir gelegt. Es wurde hier ein Aluminiumzylinder (ca. 1 kg) verwendet, der mit einer Heizplatte auf etwa 80 bis 100°C erhitzt wurde. Damit eignet sich diese Art der Reinigung besonders für Substrate mit einer guten thermischen Leitfähigkeit. Glas hat eine schlechte Wärmeleitfähigkeit und somit würde die Oberfläche trotz Heizung vereisen. Daher mussten die Glassubstrate mit einem anderen Verfahren gereinigt werden, welches im folgenden Abschnitt näher betrachtet wird. Der Aluminiumblock übernimmt noch eine weitere Aufgabe, die Fixierung der Probe. Durch ein Bohrung wird mit Unterdruck von einer Vakuumpumpe die Probe festgehalten, damit sie vom Gasstrahl nicht weggeblasen wird (Abbildung 4.1).

### 4.1.2 Glassubstrate

Als Glassubstrate wurden entweder Deckgläser oder Objektträger verwendet. Da die Glassubstrate nicht mit dem Snowjet gereinigt werden können, wurden sie nasschemisch behandelt. Das hierzu verwendete Rezept stammt von der Arbeitsgruppe von Prof. Bastmeyer (Universität Karlsruhe), die damit gute Ergebnisse erzielten [84]. Dabei wird Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Ammoniaklösung ( $\text{NH}_3$ ) und bidestilliertes Wasser im Verhältnis 1:1:5 gemischt und auf der Heizplatte auf 80°C erwärmt. Um mehrere Glas-

substrate gleichzeitig reinigen zu können wird ein Teflonmagazin benötigt, welches ein aneinanderkleben der Proben verhindert. Für die runden Deckgläser ( $d=22\text{ mm}$ ) wurde ein spezieller Halter gefertigt, während für rechteckige Objektträger ein Probenhalter aus der Halbleiterindustrie verwendet wurde. Mit dem Halter kommen die Proben nun für etwa 10 min in die Lösung. Man lässt sie danach etwas abkühlen und spült sie dann ausgiebig mit bidestilliertem Wasser ab. Danach werden sie einzeln mit Stickstoff trocken geblasen.

## 4.2 Aufdampfen von dünnen Metallfilmen

Die in dieser Arbeit verwendeten Metallschichten wurden durch Aufdampfen mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt. Die verwendete Anlage wurde während dieser Arbeit vervollständigt und in Betrieb genommen. In Abbildung 4.2 ist die Anlage abgebildet. Sie setzt sich aus einer Schleuse, der Probenkammer und der Verdampfungskammer zusammen. Diese Vakuumanlage ist mit zwei voneinander unabhängigen Pumpensystemen ausgestattet, eine für die Schleuse und die andere für die Einheit Probenkammer/Verdampfungskammer. Für das Vorvakuum wird als Vorpumpe eine Scroll-Pumpe benutzt und der Enddruck von  $10^{-8}\text{ mbar}$  in der Hauptkammer wird mit zwei

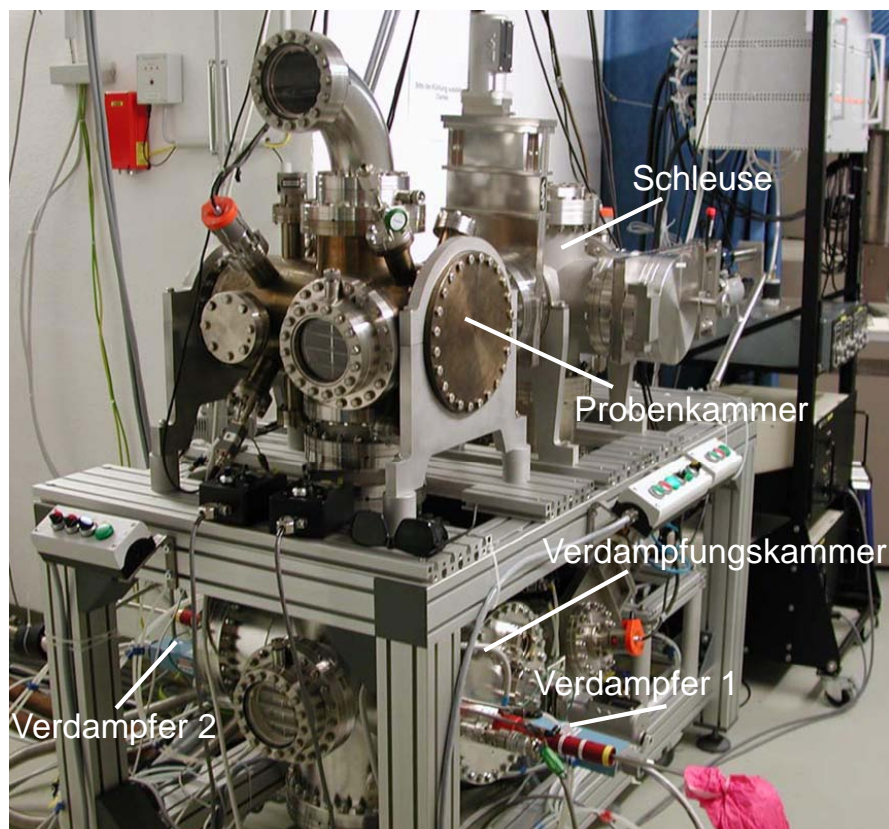


Abbildung 4.2: Bild der verwendeten Aufdampfanlage. Sie besteht aus einer Schleuse, einer Probenkammer und einer Verdampfungskammer. In der Verdampfungskammer befinden sich zwei Elektronenstrahlverdampfer mit je fünf verschiedenen Tiegeln bzw. Materialien.

hintereinander geschalteten Turbomolekularpumpen erreicht. Turbomolekularpumpen ermöglichen bei kurzen Zykluszeiten besonders schnelles Abpumpen. Durch die Vakuumpumpen wird der Gasdruck erniedrigt und somit die mittlere freie Weglänge der aufzudampfenden Atome/Moleküle erhöht. Die Zahl der leicht einbaubaren Fremdatome und Moleküle ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , organische Dämpfe,...) wird so stark reduziert, dass sie die gewünschten Schichteigenschaften nicht beeinträchtigen [85]. Die Anlage wird im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Basisdruck von etwa  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  mbar betrieben. Die Druckmessung wurde mit Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter durchgeführt. Um die Proben bedampfen zu können müssen sie auf einem Probenhalter (Abbildung 4.4) fixiert werden. Dadurch, dass die Klammern beliebig versetzt werden können, erhält man mit dieser Bauart eine hohe Flexibilität bezüglich der Probengröße. Durch die Schleuse werden die zu bedampfenden Proben in die Anlage eingebracht. Während des Einschleusens wird die Kammer mit Stickstoff durchflutet, was dafür sorgt, dass man in der Schleuse schneller ein besseres Vakuum erreicht, da deutlich weniger Wassermoleküle auf der Kammerinnenfläche adsorbiert werden. Ein Shutter trennt die Schleuse von der Probenkammer. In die Probenkammer kommt die zu bedampfende Probe, wenn das Vakuum in der Schleuse annähernd den Basisdruck der Probenkammer/Verdampfungskammer erreicht hat. Zwei Elektronenstrahlverdampfer (Thermionics, USA) mit jeweils fünf Tiegeln sind in der Verdampfungskammer montiert. Die Elektronenquelle ist eine Glühkathode aus Wolfram und die so erzeugten Elektronen werden zu einer Anode hin beschleunigt. Bei dieser Bauart der Elektronenstrahlverdampfer sitzt die Kathode sehr nahe an der Verdampfungsquelle. Um die Kathode wirksam zu schützen, müssen die Elektronen um etwa  $180^\circ$  umgelenkt werden. Beim Auftreffen der beschleunigten Elektronen auf das zu verdampfende Material wird deren kinetische Energie mit einem guten Wirkungsgrad in Wärme umgewandelt [86]. Mit einer Ablenkeinheit kann der Elektronenstrahl im Tiegel manuell justiert werden, dies wird durch zwei Ablenkspulen in x- und y-Richtung erreicht. Um eine optimale Positionierung des Elektronenstrahls und eine eventuell nötige Nachjustierung während des Aufdampfens zu ermöglichen, wurde an der Oberseite der Probenkammer ein  $90^\circ$  Rohr befestigt. Dieses übernimmt mit einem Si-Wafer als Spiegel, der in Mitte des Rohres positioniert ist, die Funktion eines Periskops. Dadurch kann der komplette Aufdampfvorgang beobachtet werden und nötige Änderungen vorgenommen werden. Der Vorteil von zwei Elektronenstrahlverdampfern ist, dass die Verweildauer zwischen dem Aufbringen einer Haftschrift und einer darauf folgenden Metallschicht auf ein Minimum reduziert werden kann, was zu einer relativ glatten und besser haftenden Metallschicht führt. In dieser Arbeit wurde als Haftvermittler Titan verwendet und die aufgedampften Metalle waren Kupfer und Silber. Zwischen Probenkammer und Verdampfungskammer befindet sich ein weiterer Shutter, der während des Aufdampfens auch die Funktion der Abschattung übernimmt. In der Abbildung 4.2 kann man gut erkennen, dass der Abstand zwischen der Verdampfungsquelle und dem Substrat sehr groß ist, er liegt bei etwa 65 cm. Dadurch erhält man sehr scharfe Kanten an den Aufdampfmasken, der Übergang eignet sich somit sehr gut zur Schichtdickenbestimmung mit dem AFM. Die Einstellung der Aufdampfrate erfolgt über den Emissionsstrom, d.h. über die Heizung der Kathode bei konstanter Hochspannung. Die Schichtendickenmessung erfolgt durch einen Schwingquarz, der auf Höhe der Probe neben dem Probenhalter montiert ist. Der Schwingquarz wird während des Aufdampfens auch beschichtet und verändert somit seine Frequenz bei zunehmender Schichtdicke. Er wird zur Überwachung der kalibrier-

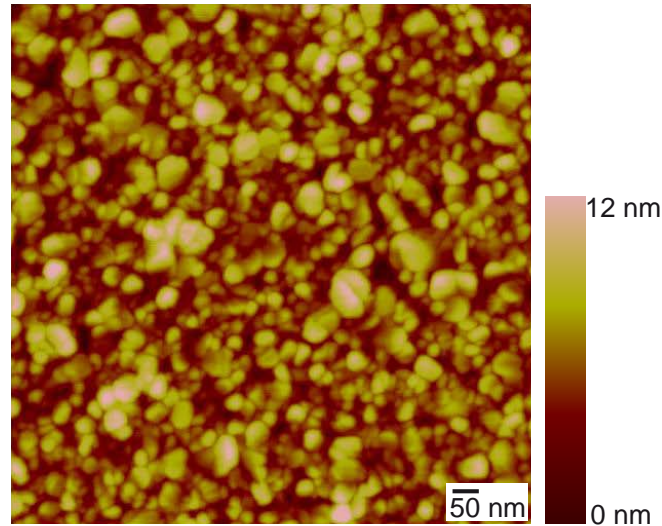


Abbildung 4.3: Das im TappingMode<sup>TM</sup> aufgenommene AFM-Bild zeigt die Topographie einer 30 nm dicken Silberschicht. Als Haftvermittler wurde 3 nm Titan verwendet. Der mittlere Durchmesser der Metallinseln beträgt 45 nm.

ten Abscheiderate eingesetzt. Die Schwingquarzmethode ist durch die Lebensdauer des Messquarzes limitiert. Nach einer bestimmten Massenbelegung muss er ausgewechselt werden [86, 87].

Drei verschiedene Präparationsarten des Aufdampfens wurden in dieser Arbeit verwendet: homogene Metallschichten, Gradientenstufen und Metallschichten mit Kugeln.

Die homogenen Metallfilme wurden mit Dicken von 15, 30 oder 50 nm aufgedampft. Als Haftvermittler wurde Titan mit einer Dicke von 1 nm bis 3 nm verwendet. Die aufgedampften Metalle waren Kupfer, Silber und Gold. Kupfer und Silber wurden zur Schichtbildung eingesetzt. Die Goldschichten wurden für eine bessere Kontaktierung verwendet. In Abbildung 4.3 ist das AFM-Topographiebild einer 30 nm dicken Silberschicht zu sehen, als Haftvermittler wurde 3 nm Titan verwendet. Der gemittelte Durchmesser der Metallinseln liegt bei 45 nm und wurde mit dem Programm SPIP V.2.3209 bestimmt. Die mittlere Rauigkeit, root-mean-squared roughness (RMS), dieser Schicht liegt bei 2 nm. Auch für die anderen Metalle wurden der gemittelte Durchmesser der Metallinseln und der RMS-Wert ermittelt. Die Werte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Für die Messung wurde jeweils 30 nm Metall aufgedampft. Außer beim Titan wurde eine 3 nm dicke Tit-

Tabelle 4.1: Mittlerer Durchmesser der Metallinseln und Rauigkeit der aufgedampften Metallfilme. Bei den Messungen wurden immer 30 nm Metall aufgedampft. Die gemittelten Durchmesser der Metallinseln wurden mit dem Programm SPIP bestimmt.

Metall	gemittelter Durchmesser der Metallinseln	Mittlere Rauigkeit (RMS-Wert)
Titan	~ 27.5 nm	~ 0.4 nm
Kupfer	~ 54.0 nm	~ 0.8 nm
Silber	~ 45.0 nm	~ 2.0 nm
Gold	~ 55.0 nm	~ 0.6 nm



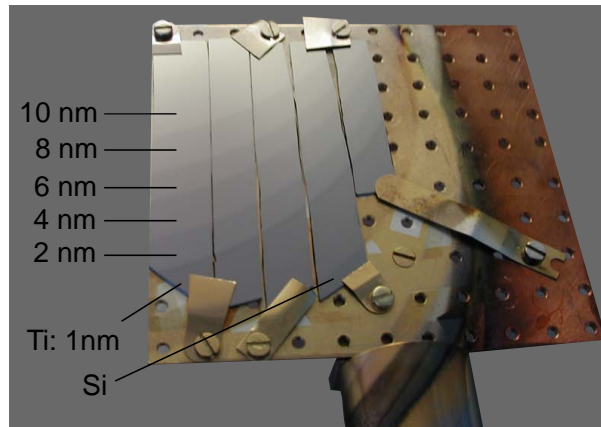


Abbildung 4.4: Bild des Probenhalters mit montierten Gradientenstufenproben. Das aufgedampfte Metall war Silber und die Schichtdicke der Stufen nimmt von oben (10 nm) nach unten (2 nm) in 2 nm-Schritten ab. Die Stufenübergänge sind radial aufgrund der Abmaße des Aufdampfbereichs.

anschicht als Haftvermittler verwendet. Die Größe der Metallinseln wurden wieder mit SPIP bestimmt und betrugen bei Titan 27.5 nm, bei Kupfer 54 nm und bei Gold 55 nm. Der RMS-Wert lag für Titan bei 0.4 nm, für Kupfer bei 0.8 nm und für Gold bei 0.6 nm.

Für die Gradientenstufenproben wurden Siliziumsubstrate mit den Abmaßen von etwa  $1 \times 10 \text{ cm}^2$  verwendet. In Abbildung 4.4 sind solche Proben auf dem Probenhalter zu sehen. Die komplette Oberfläche des Substrats wurde mit dem Haftvermittler versehen. Danach wurden 2 nm Kupfer aufgedampft. Der Probenhalter wurde ein wenig aus dem Aufdampfbereich heraus geschoben, so dass etwa 1 cm des vorher bedampften Bereichs bei dem nächsten Aufdampfvorgang abgeschattet blieb. Dann wurden weitere 2 nm aufgedampft. Im abgeschatteten Bereich wurde nichts aufgedampft, deshalb blieb die Kupferschichtdicke bei 2 nm, während im restlichen Bereich die Kupferschichtdicke auf 4 nm angestiegen ist. Die Übergänge sind radial aufgrund der Abmaße des Aufdampfbereichs. Dies wurde so lange wiederholt bis eine Abfolge von Gradientenstufen von 2 bis 10 nm in 2 nm-Schritten vorlag. Die einzelnen Stufen sind in der Abbildung 4.4 zusehen. Die Schichtdicke nimmt von unten nach oben zu.

Die Kupferkugeln auf der Kupfermetalloberfläche sind aus der Literatur als Droplets bekannt [88]. Sie entstehen durch eine ungleichmäßige Erhitzung des Metalls und dadurch bedingte lokale Überhitzung. Diese Tröpfchen sind normalerweise bei dem Aufdampfvorgang zu vermeiden. Hier wurden die Kugeln bewusst erzeugt, indem statt eines normalerweise verwendeten Graphittiegel ein mit Glas beschichteter Graphittiegel verwendet wurde. Durch die glattere Oberfläche dieses Tiegels ist dieser für Kupfer nicht geeignet, denn durch die geringere Benetzung des Kupfers am Tiegel ist der Wärmeübertrag nicht in dem Maße, wie er für ein spritzfreies Aufdampfen nötig wäre. Dadurch kommt es zu einer Überhitzung der Metallschmelze, was zu den „Tröpfchen“ bzw. Kugeln auf der Oberfläche führt.

In Abbildung 4.5 ist eine schematische Darstellung des Aufdampfgesetzes zu sehen. Außer den Kupferatomen befinden sich vereinzelt Kupferkugeln mit Durchmessern von etwa 200 nm bis 11  $\mu\text{m}$ . Sie bilden sich während des gesamten Aufdampfvorgangs, deshalb

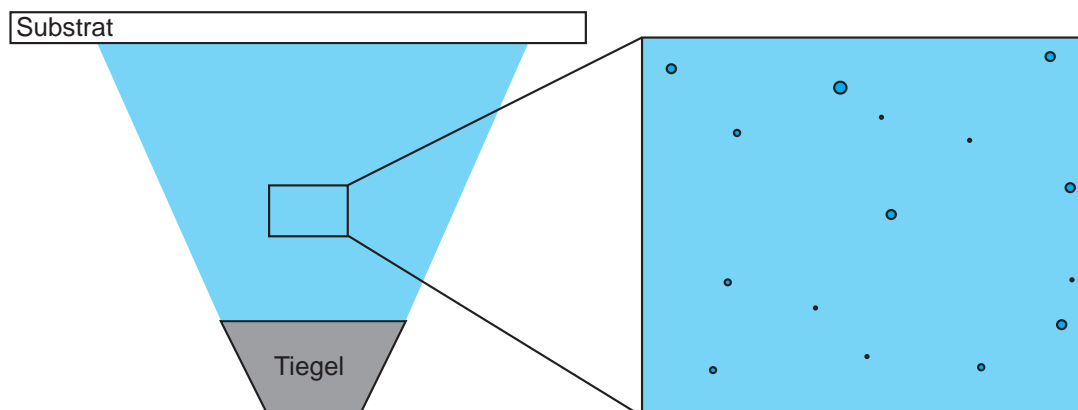


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Aufdampfes. Außer den Kupferatomen befinden sich auch Kupfertröpfchen, so genannte Droplets, in dem Gas. Sie entstehen durch lokale Überhitzung des zu verdampfenden Metalls. Die Tröpfchen scheiden sich zusätzlich zu den Kupferatomen auf der Substratoberfläche ab. Sie bilden sich vereinzelt während des gesamten Aufdampfvorgangs und dadurch sind die Kupferkugeln unterschiedlich tief in die Kupferschicht eingebettet.

befinden sich auf dem Substrat Kugeln, die unterschiedlich tief in die Kupferschicht eingebettet sind. Die geschmolzenen Tröpfchen kühlen nachdem sie auf dem Substrat oder der Kupferschicht aufgetroffen sind augenblicklich ab, schrumpfen etwas dabei und verklammern sich mit dem Substrat oder der schon vorhandenen Kupferschicht [89].

### 4.3 Lösungen und Probenpräparation

Zur Schichtbildung wurden die Moleküle 1,4-Dithioerytritol (DTE) (Sigma Aldrich, Reinheit > 99%) und 4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidin (DDP) (Sigma Aldrich, nicht technisch) verwendet. Die mit Metall bedampften Substrate (Silizium oder Glas) kamen in die jeweiligen Moleküllösungen. Bei DTE wurde zur Schichtbildung hauptsächlich bidestilliertes<sup>1</sup> Wasser als Lösungsmittel verwendet, nur in einem Fall wurde Tetrahydrofuran (THF)<sup>2</sup> verwendet. DTE löst sich bei Raumtemperatur (RT,  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$  [90]) sehr gut in Wasser. Bei DDP wurde nur bidestilliertes Wasser verwendet. DDP löst sich bei RT nicht vollständig in Wasser. Erwärmung auf  $60^{\circ}\text{C}$  bzw.  $80^{\circ}\text{C}$  und Rühren hatten keine Verbesserung der Löslichkeit gezeigt. Höhere Temperaturen wurden nicht getestet, da man deutlich unter dem Siedepunkt von Wasser bleiben wollte. Die unlöslichen Reste wurden mit einem Papierfilter aus der Lösung entfernt. Die Konzentration der angesetzten Lösung betrug  $2.87 \text{ mM/l}$ , nachdem die unlöslichen Reste aus der Lösung entfernt wurden betrug die Konzentration der gesättigten Lösung  $1.55 \text{ mM/l}$ .

In der gesamten Arbeit wurden für DTE- und DDP-Lösungen jeweils die gleichen Konzentrationen verwendet. Die Konzentrationen wurden so hoch gewählt, dass sich deutlich mehr Moleküle in der Lösung befanden, wie es für die Schichtbildung nötig war.

<sup>1</sup>Destilliertes Wasser wurde ein weiteres Mal mit eines am Institut befindliche Destillationsgerät destilliert.

<sup>2</sup>Das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) wurde von Merck KGaA in Darmstadt bezogen.

Um ein vollständiges Schichtwachstum zu überprüfen wurden die komplett durchgewachsenen Proben erneut einer frischen Schichtbildnerlösung ausgesetzt. Durch Prüfung der Interferenzfarbe konnte kein weiteres Schichtwachstum festgestellt werden.

Die aus DDP gebildeten Schichten wurden teilweise mit einer Passivierungsschicht versehen. Dazu wurde ein mit einer Thiolendgruppe versehenes Polyethylenoxid (HS-PEO, Polymer Source,  $M_n=2000$  g/mol) verwendet. Um die Metallschichten mit dem Polymerbrush zu versehen, wurden sie 15–45 min in dieser Lösung gelagert.

Für die Herstellung der Doppelschicht wurde ein Si-Substrat verwendet, auf das eine etwa 2 nm dicke Ti-Schicht als Haftvermittler aufgebracht wurde. Zuerst wurde eine 10 nm dicke Silberschicht und anschließend eine 10 nm dicke Kupferschicht aufgedampft. Für das Schichtwachstum wurde eine DDP-Lösung mit einer Konzentration von  $c=3.82$  mM/l verwendet. Dabei wurde als Lösungsmittel eine NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 0.057 mol/l verwendet. Das NaCl sorgt für eine stärkere Korrosion der Metalloberfläche [91]. Um ein sehr stark oxidierte Lösung zu bekommen wurde die DDP-Lösung bei 60 °C 30 min gerührt und anschließend gefiltert. Nachdem sich eine DDP-Schicht aus den beiden Metallen gebildet hatte wurde diese Doppelschicht ohne Si-Substrat in einen lichthärtenden Kunststoff (Technovit 2000 LC, Kulzer: Heraus) eingebettet. Mit einem Ultramikrotom wurden 70–100 nm dicke Schnitte dieser Schicht hergestellt und mit dem Rastertransmissionselektronenmikroskop (RTEM) untersucht.

In Tabelle 4.2 sind alle verwendeten Lösungen mit Konzentration bezüglich ihrer Verwendung aufgeschlüsselt.

Um die mit dem AFM strukturierten Kupferschichten zu ätzen wurde Ammoniumperoxodisulfat (APS) mit einer Konzentration von 5.48 mM/l verwendet. Das Lösungsmittel war bidestilliertes Wasser. Die Ätzlösung wurde zuerst mit einer nicht strukturierten Metallschicht getestet, wie lange die Probe in der Lösung sein muss um das komplette Kupfer zu entfernen. Diese Zeit wurde so reduziert, dass nur solange geätzt wurde wie Kupfer in der strukturierten Linie vorhanden war. Es wurden dafür etwa 23 Sekunden benötigt bei einer Metallschichtdicke von 15 nm. Für die Strukturierung wurde auch eine mit 1-Octadecanthiol belegte Silberschicht verwendet. Dabei wurde eine Konzentration von 2.0 mM/l verwendet und das Lösungsmittel war Ethanol (Roth GmbH, Karlsruhe). Die Struktur wurde trocken in die ODT- bzw. Silberschicht geschrieben und wurde anschließend in eine DTE-Lösung eingetaucht.

Tabelle 4.2: Konzentrationen aller Lösungen, die in der Arbeit verwendet wurden.

Molekül	Lösungsmittel	Konzentration [mM/l]	Verwendung
DTE	Bidestilliertes Wasser	3.48	Schichtaufbau (RT, 60 °C, EC)
DTE	Tetrahydrofuran (THF)	3.48	Schichtaufbau (RT)
DDP	Bidestilliertes Wasser	1.55	Schichtaufbau (RT, 60 °C, EC)
DDP	NaCl-Lösung ( $c=0.057$ mol/l)	3.83	Doppelschicht
HS-PEO	Bidestilliertes Wasser	0.16	Passivierungsschicht (RT, 60 °C, EC)
NaCl	Bidestilliertes Wasser	14.67	Elektrolyt
DTE	Bidestilliertes Wasser	3.48	Kugeln, Lithographie
DDP	Bidestilliertes Wasser	1.55	Kugeln, Lithographie
HS-PEO	Bidestilliertes Wasser	0.16	Kugeln, Lithographie
APS	Bidestilliertes Wasser	5.48	Lithographie
ODT	Ethanol	2.0	Lithographie

# 5 Substrate Consuming Metal Organic Layer (SCMOL) von DTE und DDP

## 5.1 Substrate

Zur Herstellung der SCMOLs wurden entweder Siliziumwafer oder Glas in Form von Deckgläsern oder Objektträgern als Substrate verwendet. Nach deren Reinigung wurden sie mit einer dünnen Metallschicht versehen. In Kapitel 4 wird näher auf die Reinigungsprozesse der Substrate und die Herstellung von Metallschichten eingegangen. In dieser Arbeit wurde als Metall zum größten Teil Kupfer verwendet, der kleinere Anteil nimmt Silber ein.

## 5.2 SCMOL-bildende Moleküle

Wegen ihrer umweltfreundlichen Handhabung und der Möglichkeit sie zur Herstellung dreidimensional strukturierter biologischer Grenzflächen einzusetzen wurden in dieser Arbeit nur wasserlösliche Dithiolverbindungen betrachtet. Es gibt nur wenige Dithiole, die sich in Wasser lösen und kommerziell erhältlich sind. In dieser Arbeit wurden 1,4-Dithioerythritol (DTE) und 4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidin (DDP) ausgewählt, da beide Moleküle aufgrund ihrer Substituenten sehr gut wasserlöslich sind. In Abbildung 5.1 sind die Strukturformeln beider Moleküle abgebildet. DTE besitzt ein Molekularge-

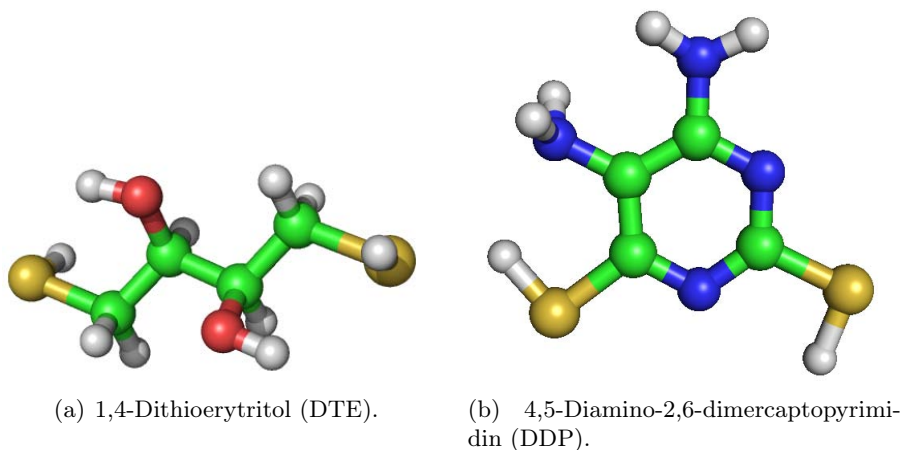


Abbildung 5.1: Strukturformeln von 1,4-Dithioerythritol (DTE) und 4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidin (DDP). Die grünen Kugeln stellen Kohlenstoffatome dar, die weißen Wasserstoffatome, die roten Sauerstoffatome, die gelben Schwefelatome und die blauen Stickstoffatome.

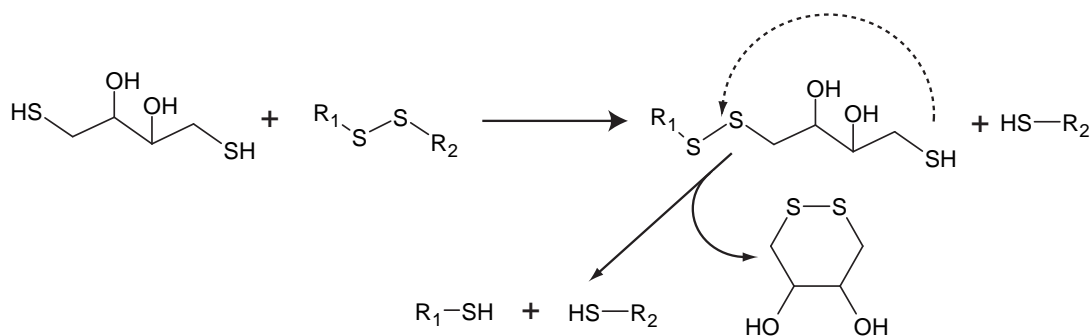


Abbildung 5.2: Die Ringbildung von DTE erfolgt durch zwei aufeinanderfolgende nucleophile Substitutionsreaktionen, womit Disulfidbindungen von Molekülen gespalten werden [96,97].

wicht von 154.35 g/mol und DDP von 174.25 g/mol. Es sind zwei sehr unterschiedliche Moleküle bzgl. ihrer Strukturformeln und chemischen Eigenschaften.

Das DTE-Molekül besitzt eine kurze Kohlenstoffkette, bestehend aus vier Kohlenstoffatomen, an den Enden jeweils eine Thiolgruppe und an den zwei mittleren Kohlenstoffatomen befinden sich jeweils eine Hydroxylgruppe. Durch diese OH-Gruppen ist das DTE-Molekül sehr gut wasserlöslich.

Das DDP-Molekül ist eine heterozyklische Verbindung, die als Grundgerüst eine Pyrimidin-Struktureinheit enthält an dem als Substituenten zwei Thiol- und zwei Aminogruppen gebunden sind. Durch die Aminogruppen ist dieses Molekül auch wasserlöslich, allerdings etwas schlechter als das DTE-Molekül. In ihrer Länge, d.h. dem Abstand zwischen den H-Atomen der SH-Gruppen, sind beide Moleküle ähnlich. Diese wurden mit der Dichtefunktionaltheorie zu 757 pm bei DTE und 594 pm bei DDP bestimmt [92].

Das DTE-Molekül besitzt eine besondere Eigenschaft: durch das niedrige Redoxpotential von  $-0.33\text{ V}$  bricht es vorhandene Disulfidbindungen auf [93–95]. Diese Eigenschaft wurde 1964 von Cleland entdeckt, das Molekül wird deshalb heute z.B. in der Molekularbiologie zur Spaltung von Zystin und anderen Formen von Disulfiden eingesetzt. In Abbildung 5.2 ist die Reaktion gezeigt, durch die in der Lösung vorhandene Disulfidbindungen unter Ringbildung gespalten werden. Die Reaktion besteht aus zwei aufeinander folgenden nucleophilen Substitutionsreaktionen. DTE kann dadurch auch zur Verhinderung von Disulfid-Bindungen zwischen zwei Dithiol-Molekülen und somit als Polymerisationsinhibitor eingesetzt werden. Dies ist bei der Bildung von SCMOLs eine wichtige Eigenschaft, worauf aber erst später im Kapitel näher eingegangen wird.

### 5.3 SCMOL-Herstellung

Die SCMOL-Herstellung und das Schichtwachstum wird im einführenden Abschnitt 2.4 über die SCMOL ausführlich dargestellt. In diesem Abschnitt wird nur kurz die Herstellung erläutert. In Abbildung 5.3 ist auf der linken Seite der prinzipielle Aufbau einer Probe zu sehen, die aus dem Substrat, einem Haftvermittler (Titan) und einer Metallschicht (Kupfer oder Silber) besteht. Die Proben wurden bei Raumtemperatur in die Moleküllösungen von DTE bzw. DDP gegeben. Es bildete sich aus der Metallschicht

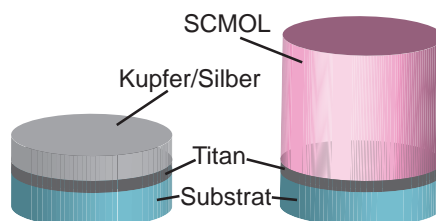


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Metallschicht und der SCMOL-Schicht nach abgeschlossenem Schichtwachstum. Die Darstellung ist bzgl. den realen Schichtdicken nicht maßstabsgetreu.

selbstorganisierend eine metallorganische Schicht. Diese Schicht bildet sich indem die Metallatome sukzessiv verbraucht werden und dazwischen werden die organischen Moleküle eingebaut (Abbildung 5.3, rechte Seite). Deswegen ist die Schichtdicke der metallorganischen Schicht wesentlich größer als die des ursprünglichen Metallfilms. Dickenunterschiede der metallorganischen Schichten sind durch unterschiedliche Interferenzfarben leicht ersichtlich. Die Haftvermittlerschicht wird durch das Schichtwachstum nicht verbraucht.

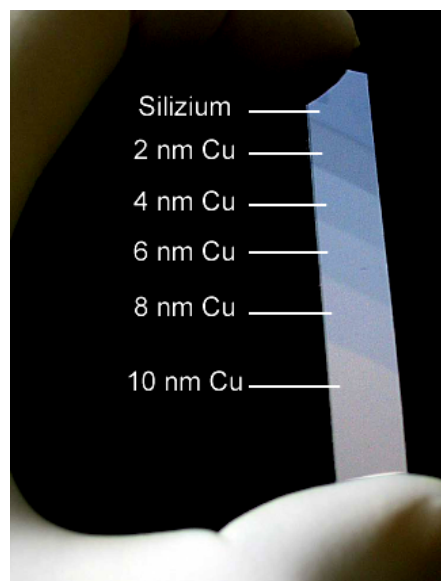
Alle bisherigen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass das Schichtwachstum an der Grenzfläche zwischen bereits gebildeten SCMOL und Metall erfolgt. Dies bedeutet, dass die zuerst gebildete Monolage sich immer oben auf der SCMOL-Oberfläche befindet und beim Wachstum stetig nach oben geschoben wird, was einem Schichtwachstum von unten nach oben entsprechen würde. Die metallorganische Schicht wächst solange bis das Metall aufgebraucht ist oder sich in der Lösung keine schichtbildenden Moleküle mehr befinden. Ein Mangel an diesen konnte ausgeschlossen werden, da die Moleküllösungen in ausreichender Konzentration verwendet wurden (Abschnitt 4.3). Dies wurde überprüft, indem eine bereits gewachsene Probe in eine frische Moleküllösung gegeben wurde und kein weiteres Schichtwachstum mehr zu beobachten war. Die Proben blieben solange in der Lösung bis keine Veränderung der Interferenzfarbe der Schicht mehr zu beobachten war, was auf einen Abschluss des Schichtwachstums schließen lässt. Diese Zeit wird hier als Wachstumszeit bezeichnet. Die SCMOL-Schichten sind um einen bestimmten Schichtdickenverstärkungsfaktor dicker als die Metallschichten. Im nächsten Abschnitt wird darauf näher eingegangen.

## 5.4 Eigenschaften und Wachstumsparameter der DTE- und DDP-SCMOL

### 5.4.1 Optische Eigenschaften, Bestimmung des Schichtdicke und elementspezifische Röntgenanalyse (EDX)

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der von DTE bzw. DDP gebildeten SCMOLs und deren Wachstumsparameter vorgestellt. Bevor näher darauf eingegangen wird, soll erst ein optischer Eindruck der Schichten vermittelt werden. Damit sich eine SCMOL aus einer DTE- oder DDP-Lösung bildet, wird eine Metallschicht benötigt. Hier wurden dünne Kupferschichten mit einem stufenweisen Gradienten in der Schichtdicke verwendet. Eine solche Schicht ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Dabei wurde eine

Abbildung 5.4: Kupfergradientenstufen auf Silizium. Zuerst wurde als Haftvermittler 1 nm Titan aufgedampft. Danach wurde eine Kupferschicht mit einem stufenweisen Schichtdickengradient aufgebracht, der von oben nach unten zunimmt. Die Schichtdicken betragen 2, 4, 6, 8 und 10 nm.



1 nm dicke Titanschicht als Haftvermittler verwendet. Von oben nach unten nimmt die Kupferschichtdicke von 2 nm bis 10 nm in 2 nm-Schritten zu. Die Herstellung dieser Gradientenstufen ist in Abschnitt 4.2 näher beschrieben. Diese Kupferproben wurden nun jeweils in eine DTE- und DDP-Wasserlösung mit den Standardkonzentrationen gegeben (siehe Abschnitt 4.3). Die benötigte Wachstumszeit bei Raumtemperatur betrug bei DTE etwa sieben Tage und bei DDP etwa zwei Stunden. In Abbildung 5.5 sind die metallorganischen Schichten zu sehen, die sich aus der Kupfergradientenprobe in einer DTE- und einer DDP-Lösung gebildet hatten.

Die Abfolge der verschiedenen Interferenzfarben zeigt, dass auch die metallorganischen Gradientenstufen verschieden dick sind. Die Schichtdicken der metallorganischen Schichten wurden mit dem Reflektometer und dem AFM gemessen. Um die Schichtdicke mit dem AFM zu bestimmen wurde die Schicht mit einem Kratzer versehen und dessen Tiefe gemessen, die genaue Vorgehensweise ist in Abschnitt 3.6.2 beschrieben. Die Ergebnisse der zwei Messmethoden stimmen recht gut miteinander überein und weichen nur wenige Nanometer voneinander ab, deshalb werden im Folgenden die gemittelten Werte beider Methoden verwendet. Bei der DTE-Schicht wurden in der 4. und 5. Gradientenstufe mit dem Reflektometer höhere Werte als mit dem AFM ermittelt, was vermutlich aus einer Restmetallschicht unterhalb der SCMOL resultierte und somit das Messergebnis verfälschte. Hier werden deshalb nur die Werte aus der Schichtdickenbestimmung mit dem AFM verwendet. Die Werte sind in den Abbildungen 5.5 eingetragen.

In Abbildung 5.5 sieht man jeweils oben und unten an den Proben das unbelegte Siliziumsubstrat. Dies wurde zum einen durch die Abschattung der Halteklammern des Probenhalters und zum anderen durch den Schattenwurf des Kammerraumes der Aufdampfanlage erreicht.

Aus der ersten Gradientenstufe, einer etwa 2 nm dicken Kupferschicht, hatte sich mit DTE eine 27 nm und mit DDP eine 37 nm dicke metallorganische Schicht gebildet. Die 4 nm dicke Kupferschicht der zweiten Gradientenstufe wurde in eine SCMOL von 44 nm (DTE) und 56 nm (DDP) Dicke umgewandelt. Die dritte Gradientenstufe (6 nm Kupfer)

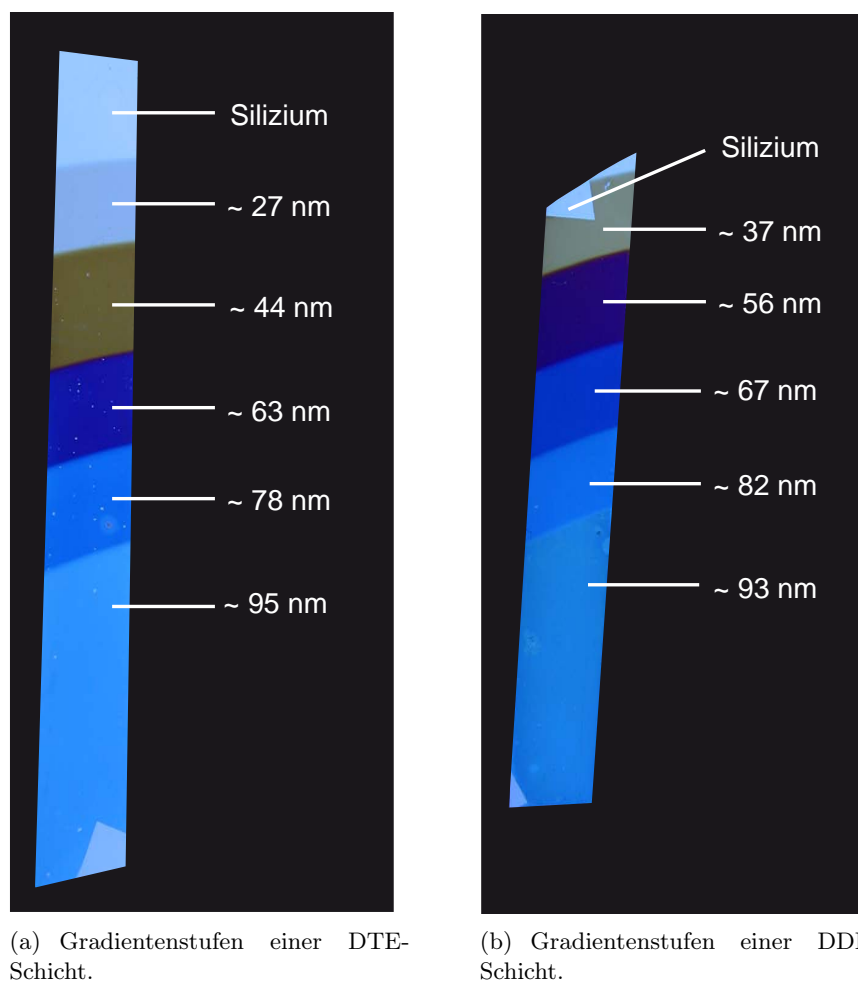


Abbildung 5.5: Gradientenstufenproben von DDP und DTE, die sich aus Kupfergradientenstufen gebildet hatten. Durch die Abfolge der unterschiedlichen Interferenzfarben kann man sehr gut erkennen, dass die Schichtdicke stufenweise von oben nach unten zunimmt.

bildete eine SCMOL mit den Dicken von 63 nm (DTE) und 67 nm (DDP). Beim vierten Bereich waren 8 nm Kupfer vorhanden und wurde mit DTE in etwa 78 nm und mit DDP in etwa 82 nm dicke SCMOL umgewandelt. In der letzten Gradientenstufe wurden 10 nm Kupfer in eine SCMOL mit den Dicken von 95 nm (DTE) bzw. 93 nm (DDP) umgewandelt.

Diese Proben wurden nun systematisch mittels elementspezifischer Röntgenanalyse (EDX) bzgl. ihrer elementaren Zusammensetzung hin untersucht. Dabei ist zu beachten, dass die hier untersuchten metallorganischen Schichten eine gewisse Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu polierten Metallschichten besitzen und es dadurch zu Streuung in den Messergebnissen kommen kann. Schwankungen im einstelligen Prozentbereich sind dadurch gut möglich.

In Abbildung 5.6 und 5.7 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen für beide Moleküle zu sehen. Die EDX-Analyse erfolgte in jeder Gradientenstufe der Probe, dabei wurde



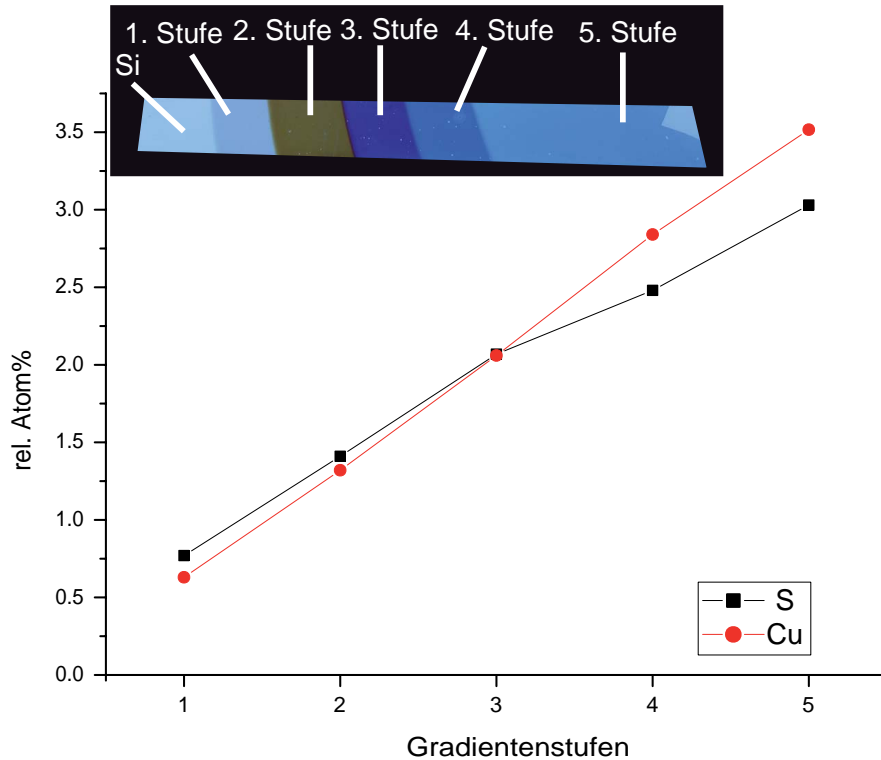


Abbildung 5.6: Die mit EDX untersuchte Probe hatte sich in einer DTE-Lösung aus einer Kupfergradientenstufenprobe gebildet. Die elementspezifische Analyse erfolgte in jeder Gradientenstufe der Schicht. In dem Diagramm ist der relative prozentuale Anteil der Atome, Cu und S, in Abhängigkeit vom Gradienten aufgetragen. Die anderen in der Schicht enthaltenen Elemente sind nicht angegeben. Die relativen prozentualen Atomanteile beziehen sich auf ein Spektrum bei dem auch der Si-Peak, der aufgrund der Eindringtiefe der Elektronen den größten prozentualen Anteil ausmacht, berücksichtigt wurde. Für Kupfer sieht man einen exakt linearen Anstieg von der ersten bis zur fünften Gradientenstufe, was den ebenfalls linearen Dickenzuwachs der Kupfergradientenstufenschicht sehr gut wiedergibt. Beim Schwefel ist von der ersten bis zur dritten Gradientenstufe ein linearer Verlauf zu beobachten. Bei der vierten und fünften Stufe ist im Verhältnis zum Kupfer zu wenig Schwefel in der Schicht vorhanden.

jeweils über zehn Messungen gemittelt. In den Diagrammen wurde der prozentuale Anteil der Schwefel- und Kupferatome, die in der Schicht enthalten sind, in Abhängigkeit der Gradientenstufe aufgetragen. Es wurde kein Peak aus dem EDX-Spektrum entfernt, auch der Si-Peak nicht, der den größten prozentualen atomaren Anteil hat. Dadurch liegen die prozentualen atomaren Anteile von Kupfer und Schwefel im Bereich einiger Prozente.

Bei der DTE-SCMOL (Abbildung 5.6) kann eine lineare Zunahme der Kupferatome mit Zunahme der Gradientenstufe beobachtet werden, was der linearen Zunahme der Schichtdicke des aufgedampften Metalls entspricht. In der ersten bis zur dritten Gradientenstufe ist eine lineare Zunahme des Schwefels in der Schicht zu beobachten. Im Verhältnis zu Kupfer ist etwas mehr Schwefel in der Schicht vorhanden, dies könnte von einer Messungenauigkeit herrühren. In der vierten und fünften Gradientenstufe

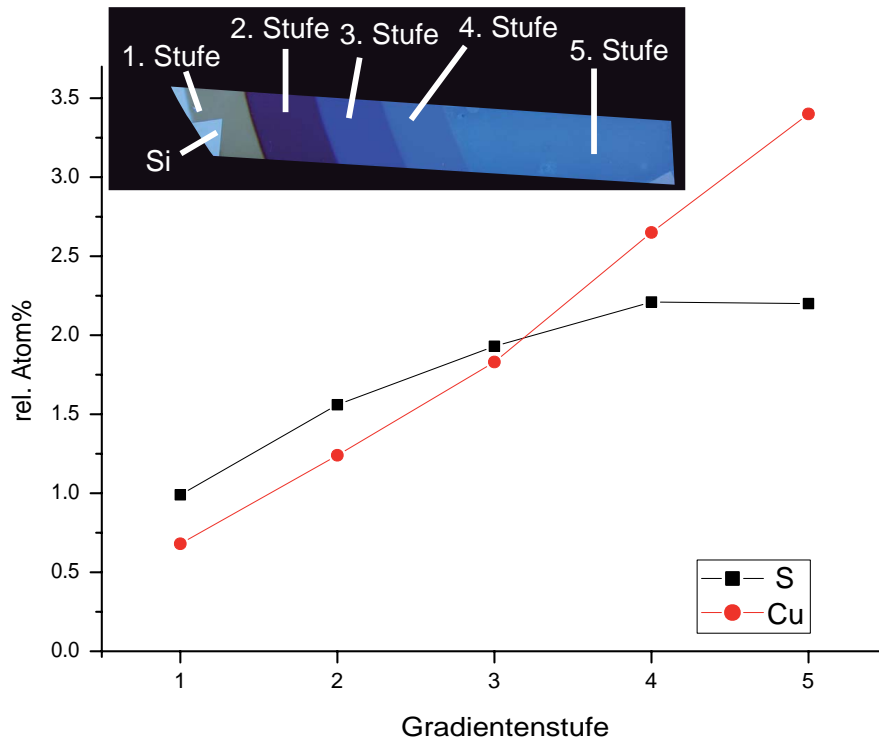


Abbildung 5.7: Die mit EDX untersuchte Probe hatte sich in einer DDP-Lösung aus einer Kupfergradientenstufenprobe gebildet. Die elementspezifische Messung erfolgt in jeder Gradientenstufe. In der Graphik ist der prozentuale Anteil der Schwefel- und Kupferatome in Abhängigkeit von der Gradientenstufe aufgetragen. Auch hier wurden wieder keine Peaks weggelassen. Bei Kupfer sieht man wieder einen linearen Anstieg des Kupferanteils mit steigender Schichtdicke, was den aufgedampften Metallschichtdicken entspricht. Bei der ersten und zweiten Gradientenstufe ist fast doppelt soviel Schwefel wie Kupfer in der Schicht enthalten. In der dritten Gradientenstufe sind fast genauso viele Schwefel wie Kupferatome in der Schicht vorhanden. Dagegen befindet sich in der vierten und fünften Stufe deutlich weniger Schwefel als Kupfer in der Schicht. Die Abnahme der Schwefelkonzentration von der dritten zur fünften Stufe kann dadurch kommen, dass die Schicht nicht komplett durchgewachsen ist und sich deshalb zwischen SCMOL und Substrat noch eine nicht verbrauchte Metallschicht befindet.

konnte beim Schwefel kein weiterer linearer Anstieg beobachtet werden, die Zunahme der Schwefelkonzentration innerhalb der Schicht ist nicht in gleichem Maße gestiegen wie beim Kupfer. In diesen Gradientenstufen wurde im Vergleich zu Kupfer deutlich weniger Schwefel nachgewiesen. Dies kann daher rühren, dass die Schicht nicht komplett durchgewachsen war, d.h. ein Metallfilm unter der SCMOL verblieben ist. Mögliche Ursachen hierfür könnten sein, dass die in der Schicht vorhandenen Fehlstellen ein weiteres Schichtwachstum verhinderten, die Konzentration der Dithiollösung zu gering war oder die Probe nicht ausreichend lange in der Lösung war. Die erste mögliche Ursache ist am wahrscheinlichsten: die Konzentration der Moleküllösungen wurde immer so hoch gewählt, dass sich ausreichend Moleküle in der Lösung befanden; die ausreichende Länge der Wachstumszeit wurde durch Proben bestätigt, die länger in der Lösung verblieben, aber trotzdem keine weiteren Veränderungen der dickenanzeigenden Interferenzfarbe

zeigten (Abschnitt 4.3).

Die DDP-SCMOL (Abbildung 5.7) zeigt beim Kupfer wieder eine lineare Zunahme von der ersten bis zur fünften Schichtdickengradientenstufe, was den aufgedampften Metallschichtdicken entspricht. In der ersten und zweiten Gradientenstufe ist in der Schicht etwa doppelt soviel Schwefel wie Kupfer enthalten. Bei der dritten Gradientenstufe ist minimal mehr Schwefel als Kupfer in der Schicht vorhanden. In der vierten und fünften Gradientenstufe vergrößert sich der Schwefelgehalt in der Schicht fast nicht mehr. Dieses Verhalten lässt sich wieder am besten durch einen vorzeitigen Wachstumsstopp erklären. Bei einer längeren Lagerung in der Lösung konnte nur eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit beobachtet werden. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde eine Strategie entwickelt, bei der die Proben länger in der Lösung verbleiben konnten ohne eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit zu beobachten.

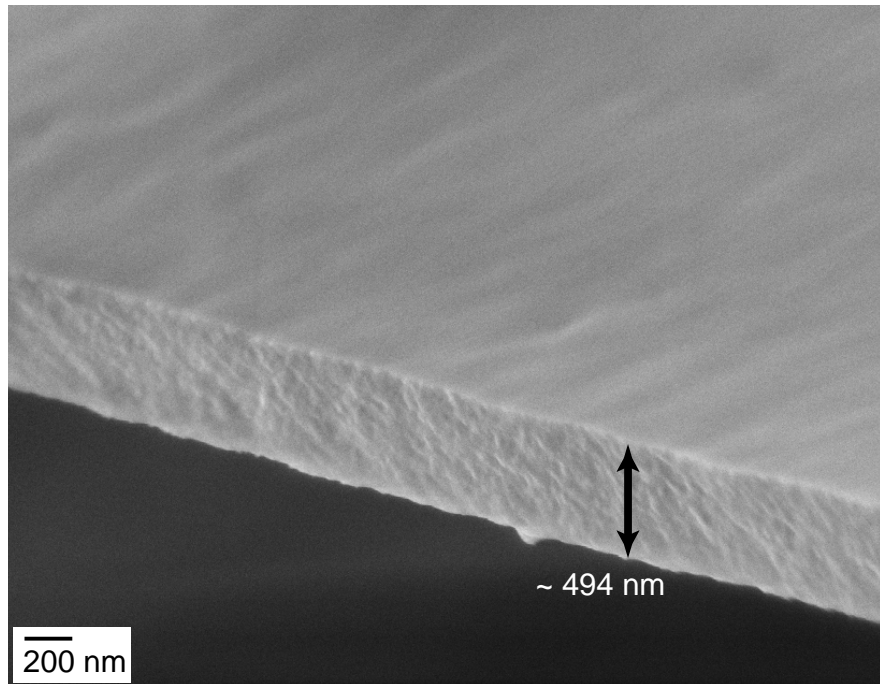
Um einen Eindruck der Beschaffenheit der SCMOLs im Nanometerbereich zu erhalten, sind in Abbildung 5.8 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen solcher Schichten dargestellt. Als Metall wurde jeweils eine etwa 50 nm dicke Kupferschicht verwendet, die in die Standardkonzentrationen der organischen Schichtbildner eingetaucht wurden. Als Lösungsmittel wurde bei DTE Tetrahydrofuran (THF) und bei DDP bidestilliertes Wasser verwendet. Die Wachstumszeit mit DTE betrug bei Raumtemperatur etwa 2 Wochen. Mit DDP benötigte das Schichtwachstum nur 6 h bei 60 °C. Die Filme hatten sich teilweise vom Substrat abgelöst, was die dargestellten Seitenansichten ermöglichte. Die Filme waren vermutlich komplett durchgewachsen, da auf dem Substrat in den Bereichen, in denen sich die Schicht abgelöst hatte mittels EDX kein Metall mehr nachgewiesen werden konnte. Beide Filme sind sehr glatt und kompakt. Bei der DDP-SCMOL befinden sich einige Ablagerungen auf der Oberfläche, die aus organischem Material bestehen, die sich vermutlich aus den Dithiolen durch Disulfidbindungen gebildet hatten. Die Dicke der DTE-Schicht beträgt etwa 494 nm, während die DDP-Schicht etwa 608 nm dick ist.

Die im REM ermittelten SCMOL-Schichtdicken zeigten wie schon bei den Gradientenstufenproben eine Schichtdickenverstärkung der SCMOL im Vergleich zur Metallschicht, der hier als Verstärkungsfaktor  $\alpha$  bezeichnet werden soll. Folgender empirisch ermittelter Zusammenhang besteht zwischen dem Schichtdickenverstärkungsfaktor  $\alpha_{\text{Molekül}}$  und den Schichtdicken von Metallfilm ( $d_{\text{Metallschicht}}$ ) und SCMOL ( $d_{\text{SCMOL}}$ ):

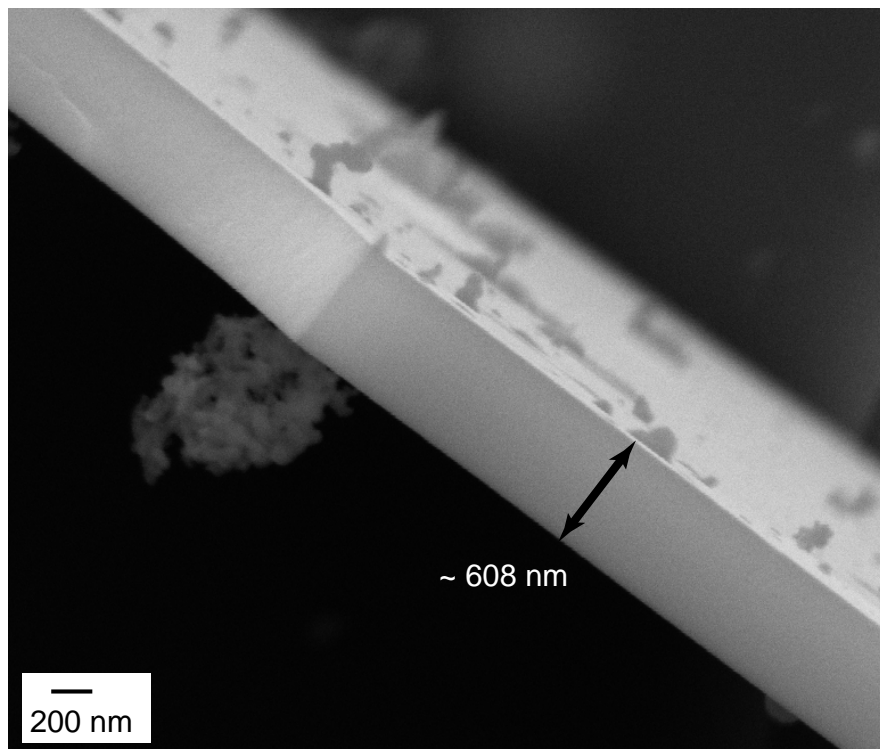
$$d_{\text{SCMOL}} = \alpha_{\text{Molekül}} \cdot d_{\text{Metallschicht}}. \quad (5.1)$$

Zur Bestimmung des Schichtdickenverstärkungsfaktors  $\alpha$  beider Moleküle wurde zusätzlich zu den Schichtdicken der Gradientenstufenproben und der dickeren metallorganischen Schichten die elementspezifische Analyse hinzugezogen.

Die EDX-Messungen der DTE-Gradientenstufenprobe ergaben, dass in den beiden ersten Gradientenstufen etwas zu viel Schwefel enthalten war, während das Verhältnis von Schwefel zu Kupfer in der dritten Gradientenstufe fast wie erwartet eins war. Die EDX-Messungen der vierten und fünften Gradientenstufe wurden hier nicht verwendet, da diese wegen des vermutlich vorzeitig abgebrochenen Schichtwachstums zu dünn waren. Verknüpft man nun die Schichtdickenmessung und elementspezifische Analyse der Gradientenstufenprobe mit der Schichtdicke der DTE-SCMOL (494 nm), die sich aus einer etwa 50 nm dicken Kupferschicht gebildet hatte, miteinander, so ergibt sich ein Schichtdickenverstärkungsfaktor beim DTE-SCMOL von  $\alpha_{\text{DTE}} \approx 10$ .



(a) DTE-SCMOL, die sich aus einer etwa 50 nm dicken Kupferschicht gebildet hatte (5 kV).



(b) DDP-SCMOL, die sich aus einer etwa 50 nm dicken Kupferschicht gebildet hatte (10 kV).

Abbildung 5.8: Profile und Oberflächen von DTE- und DDP-SCMOL (REM-Bilder). Die SCMOL sind sehr glatt und kompakt.

Die EDX-Messungen beim DDP zeigten in den ersten beiden Gradientenstufen fast doppelt so viel Schwefel wie Kupfer in der Schicht an und die Schichtdicken waren dort im Vergleich zu DTE deutlich größer. Die anderen Gradientenstufen wurden zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors hier nicht betrachtet, da die Schichten vermutlich nicht komplett durchgewachsen waren. Aus einer etwa 50 nm dicken Kupferschicht hatte sich eine etwa 608 nm dicke DDP-SCMOL gebildet. Verknüpft man diese Ergebnisse wieder miteinander, so ergibt sich beim DDP ein Schichtdickenverstärkungsfaktor von  $\alpha_{\text{DDP}} \approx 12$ . Da der S-S-Abstand des DDP-Moleküls etwa 526 pm [92] beträgt und somit kleiner ist als der des DTE-Moleküls (etwa 696 pm [92]) wäre ein kleinerer Schichtdickenverstärkungsfaktor als beim DTE zu erwarten. Der Grund für den höheren Verstärkungsfaktor könnte sein, dass beim DDP neben Monomeren auch Dimere (Disulfide) mit in die Schicht eingebaut wurden, denn Thiole bilden bei Anwesenheit von Luftsauerstoff Disulfide in der Lösung [98]. Dadurch ist es naheliegend, dass sich auch hier in der Lösung Dimere gebildet hatten und mit in die Schicht eingebaut wurden. Beim DTE-Molekül kann dies ausgeschlossen werden, da es durch Ringbildung, wie es in Abschnitt 5.2 näher beschrieben wurde, in der Lösung vorhandene Disulfide aufbricht. Beim DDP dagegen ist eine Dimerbildung sehr wahrscheinlich, da es hier keinen Reaktionsmechanismus gibt, der die Disulfidbildung unterbindet.

In Abbildung 5.9 sind mögliche Strukturisomere des Dimers von DDP zu sehen, die theoretisch bestimmt wurden. Angegeben sind die relativen Energien in kJ/mol der Isomere bezüglich des stabilsten Dimers und die terminalen S-S-Abstände in pm. Aufgrund der geringen Energiedifferenzen können alle drei Isomere in der Lösung vorliegen <sup>1</sup>.

Setzt man die beobachteten Schichtdickenverstärkungsfaktoren beider Moleküle miteinander ins Verhältnis, so ergibt sich folgender Faktor:

$$\frac{\alpha_{\text{DTE}}}{\alpha_{\text{DDP}}} \approx \frac{10}{12} \approx 0.8. \quad (5.2)$$

Aufgrund der Erfahrung mit metallorganischen Agglomeraten aus Alkandithiolen und Silberkolloiden [2], die in einem breiten Moleküllängenbereich eine lamellare Struktur aufwiesen, kann aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von DTE bzgl. der Alkandithiole auch hier von einem lamellaren Schichtaufbau ausgegangen werden (Abbildung 5.10 und Abschnitt 2.4.6). Bei diesem Modell des Schichtaufbaus sind die Metall-Schwefel-Einheiten parallel zum Substrat ausgerichtet und dazwischen befinden sich die organischen Anteile der Moleküle. Der Abstand der Metall-Schwefel-Einheiten wird durch die Länge der Moleküle festgelegt. Beim DDP-Molekül kann ebenfalls von einem lamellaren Aufbau ausgegangen werden, da es als Aromat eine starke Tendenz zur Stapelbildung hat. Geht man bei beiden Molekülen von einer lamellaren Ordnung aus, wobei das Metall in eine – für beide Moleküle identisch konfigurierten – Ebene mit dem Schwefel angeordnet ist, so ist die Länge des Moleküls, der S-S-Abstand, entscheidend für den Schichtdickenverstärkungsfaktor. Eine Betrachtung der Schichtdickenverstärkung der beiden Moleküle DTE und DDP soll in diesem strukturellen Modell nun durchgeführt werden.

Ein aus theoretischen Werten ermittelter Abstand der Metallebenen ergibt sich aus

<sup>1</sup>Die Daten wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des B3LYP-Austauschkorrelationsfunktionals und dem def2-TZVPP-Basissatz gewonnen. Es wurde das Programmpaket TURBOMOLE verwendet [92].

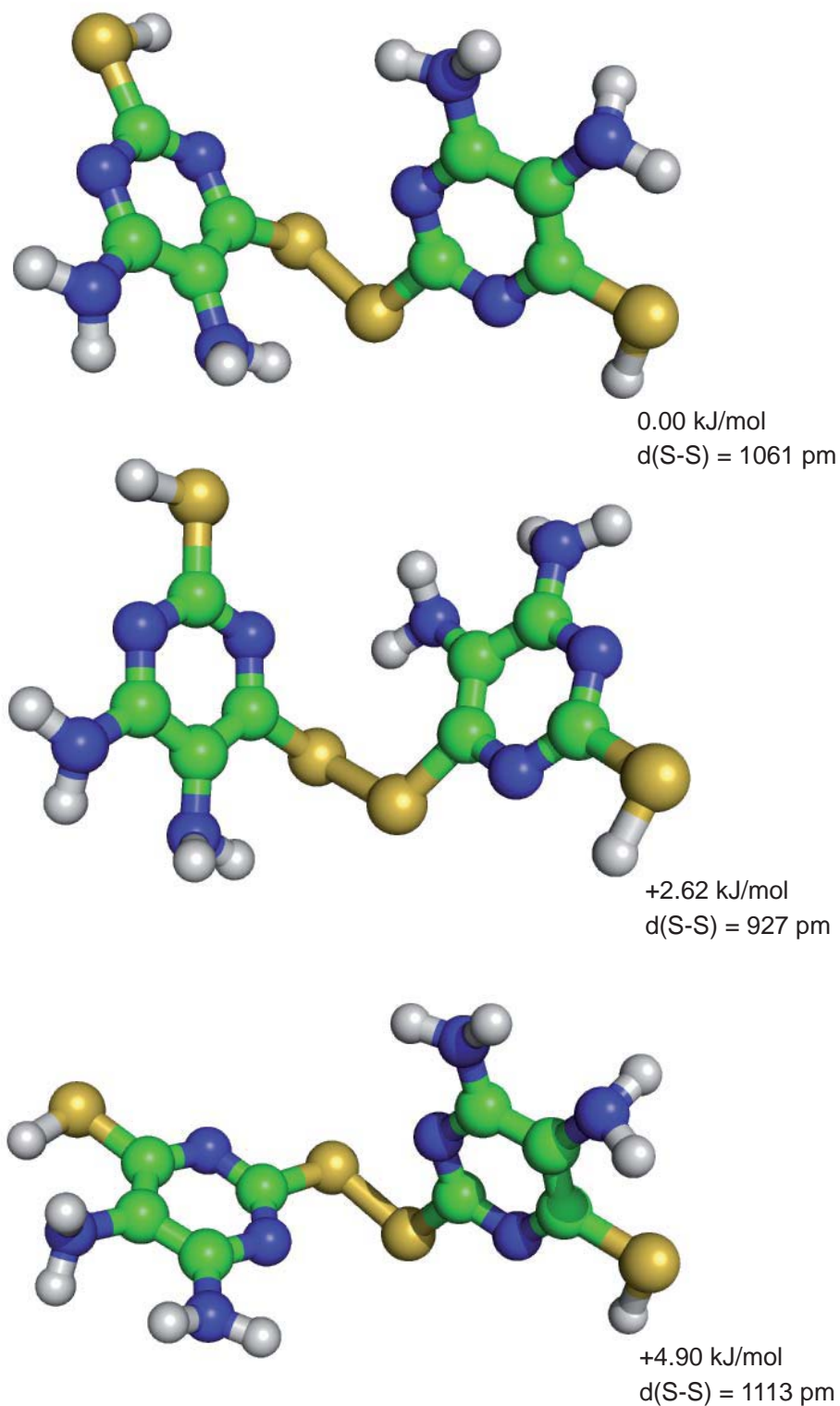


Abbildung 5.9: Mögliche Strukturisomere des Dimers von DDP. Die relativen Energien der Isomere bezüglich des stabilsten Dimers sind in kJ/mol angegeben. Die terminalen S-S-Abstände sind in Pikometer angegeben [92]. Die grünen Kugeln stellen Kohlenstoffatome dar, die weißen Wasserstoffatome, die gelben Schwefelatome und die blauen Stickstoffatome.

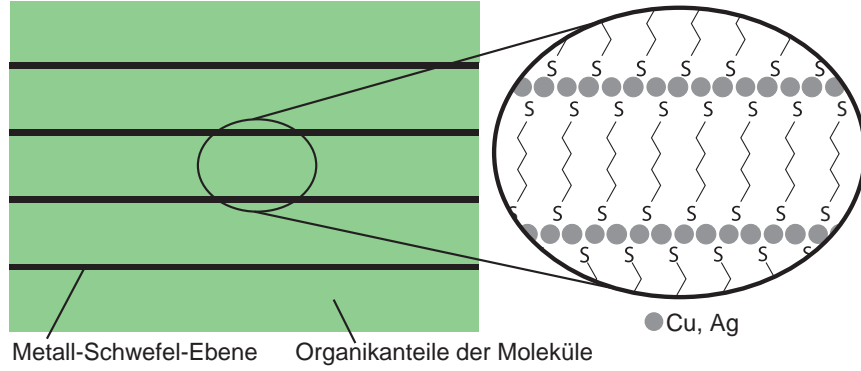


Abbildung 5.10: Modell des lamellaren Schichtaufbaus. Die Metall-Schwefeleinheiten sind parallel zum Substrat ausgerichtet, dazwischen befinden sich die organischen Anteile der Moleküle. Zur Vereinfachung wird in der Vergrößerung des lamellaren Schichtaufbaus die gebildeten Metall-Schwefel-Lamellen mit dem linearen Molekül Butandithiol gezeigt. Der Abstand der Metall-Schwefel-Einheiten ist abhängig von der Länge der verwendeten Moleküle.

der Addition des S-S-Abstand der Monormoleküle, 696 pm (DTE) und 527 pm (DDP), mit zwei Cu-S-Bindungslängen (Cu-S: 213 pm) [92]. Die Dicke der Metallebene wird hier vernachlässigt. Der somit ermittelte Abstand von einem Cu-Atom der Metallebene zu einem Cu-Atom in der nächsten Ebene beträgt 1122 pm (DTE) und 953 pm (DDP). Wenn nun diese beiden theoretisch ermittelten Werte miteinander ins Verhältnis gesetzt werden, so erhält man folgenden Faktor:

$$\frac{d_{\text{DTE-Monomer}}^{\text{Cu-Cu}}}{d_{\text{DDP-Monomer}}^{\text{Cu-Cu}}} = \frac{1122 \text{ pm}}{953 \text{ pm}} \approx 1.18. \quad (5.3)$$

Dieser Faktor ergibt einen Schichtdickenverstärkungsfaktor von  $\alpha_{\text{DDP-Monomer}} \approx 8.5$ , wenn der experimentell bestimmte Verstärkungsfaktor von 10 für DTE verwendet wird. Dieser Verstärkungsfaktor für die DDP-SCMOL ist aber deutlich kleiner als der beobachtete. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass nicht nur DDP-Monomere sondern auch DDP-Dimere mit in die Schicht eingebaut werden.

Setzt man dagegen den Cu-Cu-Abstand des DTE-Monomers in Verhältnis zu den gemittelten Cu-Cu-Abständen aller möglichen Strukturisomere des DDP-Dimers und des DDP-Monomers, so ergibt sich folgender Wert:

$$\frac{d_{\text{DTE}}^{\text{Cu-Cu}}}{\overline{d_{\text{DDP-Dimer/Monomer}}^{\text{Cu-Cu}}}} = \frac{1122 \text{ pm}}{1333 \text{ pm}} \approx 0.84. \quad (5.4)$$

Dieser Faktor stimmt sehr gut mit den Faktor von etwa 0.8 überein, der sich aus dem Verhältnis den beobachteten Schichtdickenverstärkungsfaktoren ergeben hatte. Die Annahme, dass im DDP-SCMOL neben Monomeren auch Dimere mit in die Schicht eingebaut werden, würde somit den höheren beobachteten Schichtdickenverstärkungsfaktor von  $\alpha_{\text{DDP}} \approx 12$  mit diesem Molekül erklären. Dies zeigt, dass der Schichtdickenverstärkungsfaktor zwar wesentlich von der Länge des Moleküls abhängt, aber auch andere molekülspezifische Faktoren eine große Rolle spielen können, z.B. die Tendenz Dimere zu bilden.

Beim DDP-Molekül ist es außerdem vorstellbar, dass sich bei einer stark oxidierten Lösung auch Oligomere in der Lösung bilden und mit in die Schicht eingebaut werden. Dies könnte zu einem noch höheren Verstärkungsfaktor beim DDP-SCMOL führen. Die Verstärkungsfaktoren für DTE und DDP passen recht gut zu dem Schichtdickenverstärkungsfaktor, der mit den Coumarinderivatdimeren erreicht wurde. Bei annähernd dreifacher Moleküllänge konnte dort ein Verstärkungsfaktor von etwa  $\alpha_{\text{Coumarin}} \approx 30$  beobachtet werden [1].

Neben dem Schichtdickenverstärkungsfaktor gibt es noch andere Eigenschaften die molekülspezifisch sind. So sollte der Brechungsindex sowohl vom Metallanteil als auch vom verwendeten organischen Molekül abhängen. Der Brechungsindex für die DTE-SCMOL liegt bei etwa  $n = 2.1$  und für DDP-SCMOL bei etwa  $n = 1.7$ , bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 632 \text{ nm}$ . Diese Indizes wurden mit dem Ellipsometer und Reflektometer bestimmt. Diese Werte sind sehr hoch im Vergleich zu den metallorganischen Schichten, die mit dem Coumarinderivatdimer hergestellt wurden. Dort wurde der Brechungsindex von etwa  $n = 1.5$  angenommen [1]. Dies kommt vermutlich daher, dass die Länge der DDP- und DTE-Moleküle nur etwa einem Drittel des Coumarinderivatdimers entspricht und sich somit nur ein Drittel des organischen Materials zwischen den Metall-Schwefel-Einheiten befindet. Andererseits werden hier keine senkrecht zur Schichtoberfläche stehenden Metallstäbe erwartet, sondern ein planares Schichtsystem aus sich abwechselnden organischen Einheiten und Ebenen, die aus Metall und Schwefel aufgebaut sind (Abbildung 5.10 und Abschnitt 2.4). Durch diesen lamellaren Aufbau der Metall-Schwefel-Einheiten, zwischen denen sich die organischen Einheiten befinden, lässt sich der hohe Brechungsindex erklären. Die DDP-SCMOL besitzt aufgrund eines größeren Organikanteils zwischen den Metall-Schwefel-Einheiten vermutlich einen niedrigeren Brechungsindex als die DTE-SCMOL. In Tabelle 5.1 sind die Schichtendickenverstärkungsfaktoren und Brechungsindizes der beiden Moleküle zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 5.1: Brechungsindizes und Schichtdickenverstärkungsfaktoren der DTE- und DDP-SCMOLs.

	Brechungsindex ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ )	Verstärkungsfaktor
DTE	$\sim 2.1$	$\sim 12$
DDP	$\sim 1.7$	$\sim 10$

#### 5.4.2 Nachweis des Schichtwachstums von unten nach oben

Die beobachtete Tunnelbildung (Abschnitt 2.4.5, [1]) in den strukturierten Bereichen der Probe, in denen das Metall vor dem Wachstum nicht komplett entfernt wurde, führte zu der Annahme, dass ein Schichtwachstum von unten nach oben stattfindet. Bei einem solchen Schichtwachstum findet die Schichtbildung an der Grenzfläche von Metalloberseite und SCMOL-Unterseite statt. Dies bedeutet auch, dass sich die zuerst gebildete SCMOL-Schicht immer an der Schichtoberseite befindet.

Um dieses Schichtwachstum nachzuweisen, wurde auf einem Si-Substrat eine doppelte Metallschicht aus unterschiedlichen Metallen aufgebracht. Zuerst wurde 10 nm Silber aufgedampft und anschließend 10 nm Kupfer. Diese doppelte Metallschichtprobe wurde einer sehr stark oxidierten DDP-Lösung ausgesetzt (Präparation siehe Abschnitt 4.3).



Nach dem Schichtwachstum wurde die SCMOL ohne Substrat in einen UV-härtenden Kunststoff eingebettet. Aus der so präparierten Probe konnten Schnitte mit dem Ultramikrotom im Dickenbereich von etwa 100 nm hergestellt werden. Ein solcher Schnitt ermöglicht die Seitenansicht auf die SCMOL-Doppelschicht und wurde mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (RTEM) untersucht.

In Abbildung 5.11 ist ein solcher Schnitt zu sehen. Durch die Einbettung in den Kunststoff wurden beide SCMOL-Schichten voneinander getrennt. Die obere SCMOL-Schicht weist eine Dicke von etwa 450 nm auf, dagegen ist die untere Schicht etwa 150 nm dick. Bei einem Schichtwachstum von unten nach oben werden zuerst die obersten Lagen des Metalls für das Schichtwachstum verwendet. Somit müsste sich in der oberen Schicht das zuletzt aufgedampfte Metall enthalten sein. In diesem Fall wäre es Kupfer und die untere Schicht müsste sich aus dem Silber, der zuerst aufgedampften Metallschicht gebildet haben.

Um dies zu überprüfen wurde an vier Stellen EDX-Messungen durchgeführt, drei innerhalb der oberen Schicht und eine in der unteren Schicht (Abbildung 5.11, rechtes Bild). Die Messungen ergaben, dass sich in der oberen Schicht tatsächlich Kupfer befand und die untere Schicht hatte sich aus der Silberschicht gebildet. Die Verhältnisse von Schwefel zu den jeweiligen Metallen sind bei den entsprechenden Messpunkten eingetragen.

Die EDX-Messungen wurden beim Cu-DDP-SCMOL in drei Bereichen der Schicht gemessen. Im unteren Bereich der Kupferschicht konnte fast doppelt soviel Kupfer nach-

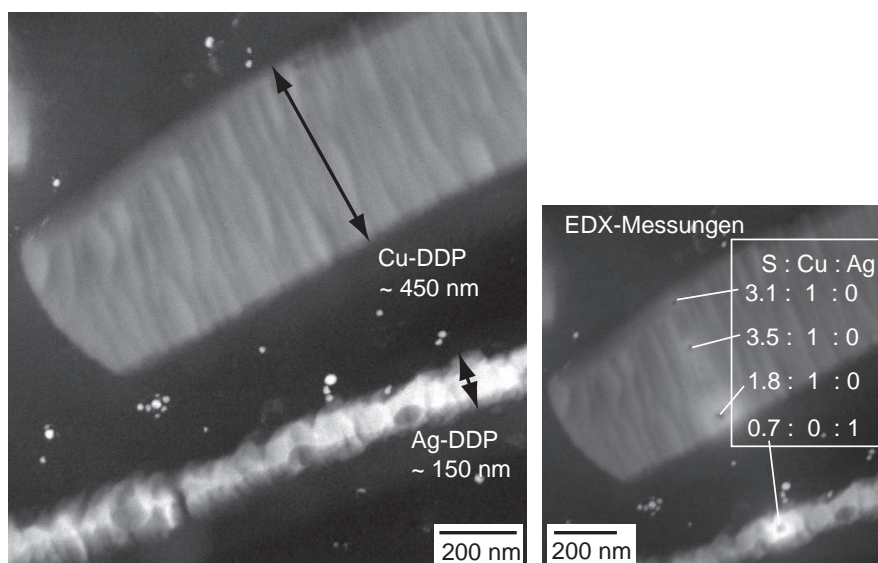


Abbildung 5.11: Die Aufnahmen mit dem Rastertransmissionselektronenmikroskop zeigen einen Schnitt der SCMOL-Doppelschicht. Die obere SCMOL-Schicht hat eine Dicke von etwa 450 nm, während die untere Schicht eine Dicke von etwa 150 nm aufweist. Die Schichten wurden mit dem EDX untersucht. Im rechten Bild sieht man die Messpunkte mit dem gemessenen Verhältnis von Schwefel zu Metall. An der oberen Schicht wurden drei Messungen gemacht, während an der unteren Schicht eine Messung durchgeführt wurde. Die Messungen zeigten, dass sich die obere Schicht aus Kupfer gebildet hatte, während sich die untere Schicht aus Silber gebildet hatte [99].

gewiesen werden wie im oberen Bereich. Der Schichtdickenverstärkungsfaktor der Kupferschicht liegt annähernd bei 45. In der Ag-DDP-Schicht konnte mehr Silber als Schwefel nachgewiesen werden und der Verstärkungsfaktor lag bei etwa 15, was in etwa dem bisher beobachteten entspricht.

Der Schichtdickenverstärkungsfaktor von etwa 45 bei der oberen Schicht könnte durch die stark oxidierte Lösung und die damit verbundene verstärkte Dimer- und Trimerbildung zusammen hängen. Durch den Einbau von DDP-Oligomeren wird vermutlich hier eine größere Schichtdickenverstärkung erzielt. Im unteren Teil der oberen Schicht konnte mehr Kupfer nachgewiesen werden als im oberen Teil der Schicht, was darauf hinweist dass im oberen Teil längere Moleküle in die Schicht eingebaut wurden als im unteren Teil. Die Ursache dafür könnte sein, dass die Polymere aufgrund ihrer Größe nur den oberen Teil der Schicht durchdringen können. Die Ag-DDP-SCMOL weist einen höheren Silberanteil als Schwefelanteil auf, dies deutet darauf hin, dass die Schicht noch nicht komplett durchgewachsen ist. Vermutlich konnten keinen weiteren Moleküle aufgrund der hohen Schichtdicke beider SCMOLs an den verbleibenden Metallfilm vordringen.

Die ursprüngliche Reihenfolge der Metalle wurde durch das SCMOL-Wachstum nicht verändert. Dies ist ein eindeutiger Nachweis, dass das Schichtwachstum am Metallsubstrat stattfindet.

### 5.4.3 Wachstumsdauer und Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit

Im folgenden Abschnitt soll das Wachstumsverhalten von SCMOLs mit den Molekülen DTE und DDP näher betrachtet werden. Die verwendeten Metallschichten bestanden aus Kupfer und Silber. Die im Folgenden angegebenen Wachstumszeiten sind über mehrere Experimente gemittelt. Das Wachstum erfolgte zunächst bei Raumtemperatur mit den Dithiol-Standardlösungen (Abschnitt 5.2). Um 30 nm Kupfer in eine etwa 300 nm dicke DTE-SCMOL umzuwandeln, wurde etwa 1 Woche benötigt. Wurde Silber verwendet, so erhöhte sich die Wachstumszeit auf etwa 2 Wochen. Die Bildung einer etwa 360 nm dicken DDP-SCMOL aus 30 nm Kupfer benötigte eine Wachstumszeit von etwa 10 h; bei Silber waren etwa 24 h nötig. Die Wachstumszeit einer Schicht war somit stark abhängig vom verwendeten Molekül und Metall. SCMOLs mit DDP wuchsen schneller als solche aus DTE. Dies könnte an der größeren Reaktivität des DDP-Moleküls im Vergleich zum DTE-Molekül liegen, da es aufgrund der möglichen Delokalisierung der negativen Ladung im aromatischen Ringsystem leichter ein  $H^+$ -Ion abgibt. Bei Kupfer konnte im Vergleich zu Silber generell ein schnelleres Schichtwachstum beobachtet werden. Mit Gold konnte dagegen kein Schichtwachstum beobachtet werden, was schon frühere Beobachtungen zeigten [1]. Diese Beobachtungen passen zur Reaktivität der Metalle, sie nimmt in der Reihe  $Cu > Ag > Au$  ab, was auf die Zunahme des – für die Oxidation notwendigen – Elektrodenpotentials  $E$  ( $T=298\text{ K}$ ) in dieser Reihenfolge zurückzuführen ist ( $Cu^+/Cu +0.5\text{ V}$ ,  $Ag^+/Ag +0.8\text{ V}$ ,  $Au^+/Au +1.7\text{ V}$ ) [100].

Die Wachstumszeiten für DDP lagen in einem Zeitraum, der bei der Probenpräparation sich noch in einem erträglichen Maß befand. Anders sieht es mit dem DTE-Molekül aus: die benötigten zwei Wochen waren ein vergleichsweise langer Zeitraum für eine Probenpräparation. Eine Beschleunigung des Wachstums war daher erstrebenswert.

Um ein schnelleres Wachstum zu erhalten musste die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur ist eine einfache und meist auch

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Wachstumszeiten für die Moleküle DTE und DDP bei Verwendung von Kupfer und Silber. Die Wachstumszeit ist die Zeit, die benötigt wird, um eine etwa 30 nm dicke Metallschicht in eine etwa 300 nm/360 nm dicke DTE/DDP-SCMOL umzuwandeln. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur (RT) und einer Temperatur von 60 °C durchgeführt.

<b>30 nm Cu/Ag → ~300 nm/360 nm DTE/DDP-SCMOL</b>				
Temperatur	DTE/Ag	DTE/Cu	DDP/Ag	DDP/Cu
RT	~ 2 Wochen	~ 1 Woche	~ 24 h	~ 10 h
60 °C	~ 1 Woche	~ 3 Tage	~ 12 h	~ 4 h

effiziente Methode die Geschwindigkeit einer Reaktion zu erhöhen. Die wässrigen Lösungen wurden hierzu in einen auf 60 °C temperierten Trockenschrank gelagert. Bei 60 °C sind keine Degradierungsreaktionen der verwendeten organischen Moleküle zu erwarten. Durch die Temperaturerhöhung der wässrigen Lösungen auf 60 °C konnte ein deutlich beschleunigtes SCMOL-Wachstum beobachtet werden. Am deutlichsten war dies bei Verwendung von DTE erkennbar: Mit Silber konnte die Wachstumsdauer auf etwa 1 Woche und bei Kupfer auf etwa 3 Tage reduziert werden. Bei DDP konnte durch die Temperaturerhöhung die Wachstumsdauer auf etwa 12 h (Silber) und auf unter 4 h (Kupfer) reduziert werden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit hatte sich bei beiden Molekülen durch die Temperaturerhöhung etwa verdoppelt, aber teilweise unter einer Zunahme der Oberflächenrauigkeit. Alle Wachstumszeiten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst dargestellt.

Bei DDP konnte eine starke Zunahme in der Rauigkeit der Schichtoberfläche beobachtet werden. Zur Vermeidung dieser unerwünschten Effekte wurde eine wirksame Strategie entwickelt, auf die in Abschnitt 5.4.5 näher eingegangen wird.

#### 5.4.4 Beeinflussung der Wachstumsdauer durch elektrochemische Methoden

Durch die Erhöhung der Temperatur konnte eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. Die Ausbildung einer durchgewachsenen Schicht benötigt allerdings immer noch einige Stunden (DDP) bzw. mehrere Tage (DTE). Eine weitere Temperaturerhöhung würde vermutlich zur Degradierung der Moleküle und zu ungeordneten Schichten führen. Deshalb wurde nach einer anderen Methode der Wachstumsbeschleunigung gesucht, die im Folgenden beschrieben werden. Barczewski hatte gezeigt [1], dass Coumarin-SCMOLs auf durch reaktives Ionenätzen (RIE) oxidiertem Silber sporadisch schneller gewachsen waren als auf nativ oxidiertem Silber, aber es konnte keine systematische Aussage getroffen werden. Dies führte zur Vermutung, dass zumindest eine dünne Oxidschicht, die bei Kupfer und Silber nicht zu vermeiden ist, eine notwendige Voraussetzung für das Schichtwachstum bildet. Dies wird durch zwei Tatsachen gestützt: zum einen wachsen SCMOLs auf Kupfer schneller als auf Silber, was vermutlich auf die schnellere und stärkere Oxidation der Kupferschichten zurückzuführen ist, und zum anderen ist bei Gold (das keine Oxidschicht besitzt) kein Schichtwachstum zu beobachten. Dies lässt vermuten, dass eine Oxidation der Metallschicht das Schichtwachstum beschleunigt.

Da in der Arbeit von Barczewski durch die Oxidation mit reaktivem Ionenätzen bzw. die native Oxidation keine systematischen Aussagen bzgl. der Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit getroffen werden konnten, wurde hier eine andere Methode entwickelt. Falls eine Oxidation der Metalloberfläche wachstumsfördernd ist, wäre eine kontinuierliche Nachoxidation während des Wachstums erstrebenswert. Dies lässt sich, begünstigt durch die ohnehin wässrigen Lösungen bei beiden Molekülen durch elektrochemische Oxidation erreichen. Wie schon oben bemerkt, haben Kupfer und Silber ein positives Elektrodenpotential und dies legt nun nahe, dass durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an das Substrat eine elektrochemische Manipulation des Wachstumsprozesses möglich sein sollte.

### Elektrochemischer Versuchsaufbau

Bei diesem elektrochemischen Versuch zur Beschleunigung des Schichtwachstums durch Oxidation der Metalloberfläche wurden als Elektroden Si-Wafer verwendet, die mit einer 1 nm dicken Titan- und einer 30 nm dicken Silberschicht versehen waren. Die Kontaktierung erfolgte mit einem Kupferdraht (Reinheit 99,9 %,  $d=0.5$  mm, Goodfellow). Mit Leitsilber wurde der Kupferdraht, der vorher am Ende von der Isolierung befreit wurde, an der Silberoberfläche befestigt. Nach dem Trocknen des Kontakts wurde dieser mit Nagellack elektrisch isoliert. Die so kontaktierten Elektroden bzw. metallbeschichteten Si-Proben wurden in eine wässrige DTE-Standardlösung gegeben. Als Elektrolyt wurde eine NaCl-Lösung mit der Konzentration von 14.67 mM/l verwendet.

Die Kupferdrähte wurden mit Klemmen an ein Gleichspannungsnetzgerät mit einer Spannung von 2 V angeschlossen. Obwohl eine Spaltung von Wasser ab  $> 1.24$  V möglich ist, konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden. Dies liegt vermutlich daran, dass für die Inangasetzung der Elektrolyse von Wasser zunächst eine Überspannung (5 V bei diesem Versuchsaufbau) notwendig ist [98].

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.12 zu sehen. Schon nach etwa 30 min konnte optisch ein Schichtwachstum bei der Probe, die als Anode fungierte (Abb. 5.12, linke Probe), beobachtet werden, während die Probe, die als Kathode eingesetzt wurde (Abb. 5.12, rechte Probe), keinerlei Veränderungen zeigte. Nach etwa 10 h war das Schichtwachstum von etwa 300 nm abgeschlossen. In Abbildung 5.13 sind die Proben bzw. Elektroden nach dem Wachstum abgebildet. Man sieht, dass bei der linken Probe, an der der Pluspol angelegt war, das komplette Silber in eine SCMOL-Schicht ( $\sim 300$  nm) umgewandelt wurde. Bei der rechten Probe, die als Kathode eingesetzt wurde, konnte keinerlei Schichtwachstum festgestellt werden. Diese Probe wurde elektrochemisch passiviert, wodurch kein Schichtwachstum stattfinden konnte.

Im Vergleich zum Schichtwachstum ohne externes elektrisches Potential und bei RT konnte bei diesem System ein vollständiges Durchwachsen der Anodenprobe mit über 30facher Geschwindigkeit erreicht werden. Die so erreichte Wachstumsbeschleunigung ist deutlich größer als es durch Temperaturerhöhung möglich war – dort konnte nur eine Verdoppelung der Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet werden. Die erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit hatte dabei keinen negativen Einfluss auf die Schichtbildung, z.B. durch Bildung einer rauen Oberfläche oder Ablösen des Films.

Diese experimentellen Beobachtungen führen zu folgender These: Die als Anode verwendete Metallschicht wird unter dem Einfluss von Wasser und gelöstem Sauerstoff durch das angelegte positive Potential oxidiert. An der als Kathode verwendeten Me-

Abbildung 5.12: Versuchsaufbau eines elektrochemischen Experiments. Als Elektroden wurden zwei etwa 30 nm dicke Silberschichten auf Silizium verwendet, die mit einem elektrisch isolierten Kupferdraht kontaktiert waren. Die Lösung bestand aus einer wässrigen DTE-Lösung mit NaCl-Ionen als Elektrolyt. Die linke Probe fungierte als Anode und die rechte Probe als Kathode. Links war nach kurzer Zeit ein Schichtwachstum zu erkennen, während dies bei der Probe mit negativem Potential (rechts) nicht der Fall war.

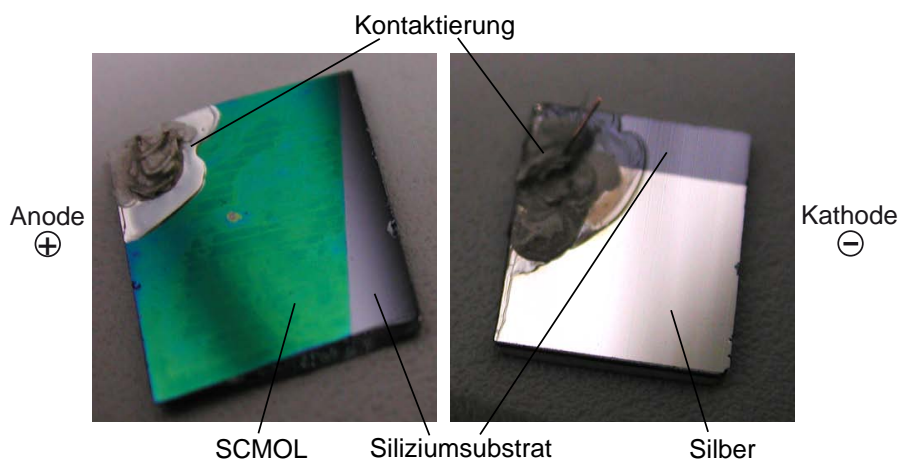
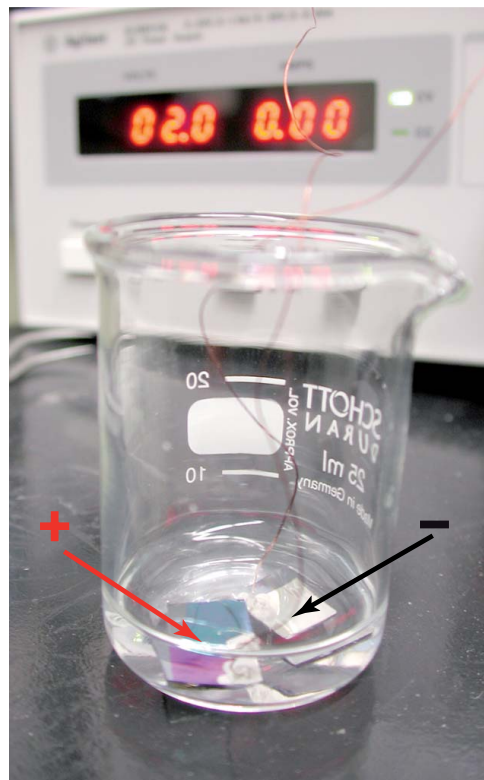
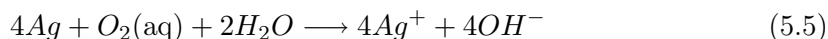


Abbildung 5.13: Proben nach dem elektrochemischen Experiment. Bei der linken Probe (Anode) sieht man aufgrund der Interferenzfarbe der Schicht, dass das Silber mit DTE in eine etwa 300 nm dicke metallorganische Schicht umgewandelt wurde, während die rechte Probe (Kathode) keine Veränderung der Silberoberfläche gegenüber des Ausgangszustandes zeigte.

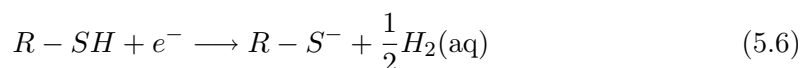
tallschicht befindet sich ein Elektronenüberschuß, wodurch die Metallschicht gegenüber einer Oxidation passiviert wird und gleichzeitig eine Reduktion des Schwefels der organischen Moleküle stattfindet.

Die Reaktionsgleichungen entsprechen einer Redoxreaktion und sind im Folgenden dargestellt:

Anode (Oxidation des Silbers)



Kathode (Reduktion des Schwefels in der schwefelorganischen Verbindung):



Die so reduzierte schwefelorganische Verbindung wandert aufgrund des Stromflusses durch den Elektrolyten an die Anode, wo sie sofort mit dem oxidierten Silber eine kovalente Bindung eingehen kann. Diese beiden elektrochemisch herbeigeführten Effekte führen gemeinsam zu der beobachteten starken Beschleunigung des Schichtwachstums.

Diese These wird dadurch untermauert, dass eine Dritte schon oxidierte Probe, die sich bei einem Testexperiment kontaktfrei in der Lösung befand, halb so schnell gewachsen ist. Allein die Anwesenheit der reduzierten Moleküle beschleunigt schon das Schichtwachstum.

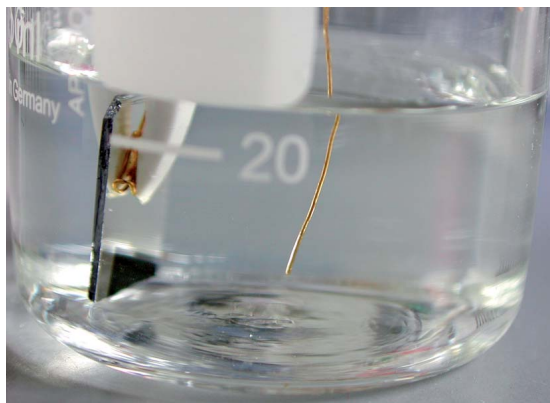
Ohne die elektrochemische Oxidation des Silbers und der Reduktion der schwefelorganischen Verbindung bei der Thiolgruppe müsste während des Einbaus des Moleküls das Wasserstoffatom abgespalten und das Silber oxidiert werden.

Das Substrat, welches als Kathode diente, wurde vor der Oxidation geschützt und es fand über 10 h keine Schichtbildung statt. Die Metallschicht, die als Kathode bei dem vorher beschriebenen Experiment eingesetzt wurde, wurde in einem weiteren Experiment als Anode verwendet und es bildete sich in einem ähnlichen Zeitraum eine SCMOL.

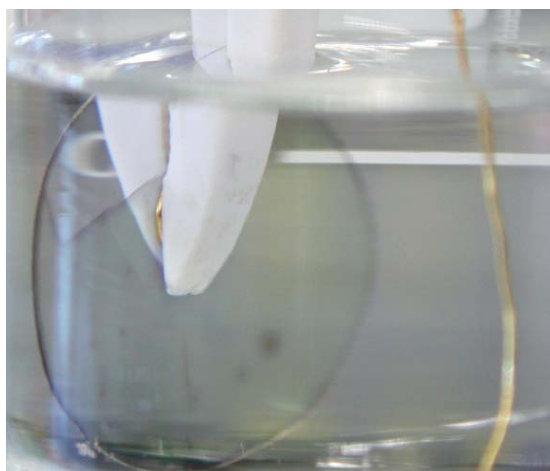
Es konnte also gezeigt werden, dass die Oxidation der Metalloberfläche eine wichtige Voraussetzung für das Schichtwachstum ist. Diese Beobachtungen führen weiterhin zu der Annahme, dass erst die vorhandene Oxidation der Metallschicht eine Schichtbildung ermöglicht und im Fall der Kathode durch eine ständige Zufuhr von Elektronen die Schichtbildung verhindert wird.

### Verbesserter elektrochemischer Aufbau

Da die Kontaktierung der Proben mit dem Kupferdraht zeitaufwändig war, wurde eine Alternative gesucht, die einen schnellen Probenwechsel ermöglichte. Um dies zu erreichen bot sich eine mechanische Fixierung mit gleichzeitiger Kontaktierung an. Dabei sollten Materialien benutzt werden, die durch das Anlegen eines Potentials nicht korrodieren. Dies konnte realisiert werden durch die Verwendung eines Golddrahtes und einer Kunststoffpinzette zur elektrischen Kontaktierung bzw. mechanischen Fixierung der Probe. Dabei wurde ein Golddraht (Reinheit 99,9+%,  $d=0,2\text{ mm}$ , Goodfellow) an einer Seite der Pinzette entlang der Kontaktfläche gelegt und fixiert. Um eine maximale Kontaktierung der Metallfläche zu erhalten wurde der Golddraht an der Kontaktfläche der Pinzette spiralförmig aufgewickelt. Der so präparierte Golddraht wurde mit der Pin-



(a) Eine etwa 30 nm dicke Silberschicht auf einem Siliziumsubstrat vor dem elektrochemischen Experiment.



(b) Eine etwa 300 nm dicke SCMOL, die sich aus 30 nm Silber auf Glas und DTE im elektrochemischen Experiment gebildet hat.

Abbildung 5.14: Mechanisch fixierte Proben für das verbesserte elektrochemische Experiment vor und nach dem Wachstum.

zette auf die Metalloberfläche mittels eines Halters gedrückt, der dafür sorgte, dass die Pinzette permanent zusammengedrückt war. Dadurch wurde ein Verrutschen des Drahtes oder der Probe verhindert. In Abbildung 5.14(a) ist eine so fixierte Silberschicht auf einem Si-Wafer vor dem Schichtwachstum abgebildet. Bei der Fixierung wurde darauf geachtet, dass die Metalloberfläche nicht durch Kratzer beschädigt wurde. Als Kathode wurde ein Stück des gleichen Goldrahtes verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Als Elektrolyt wurde wieder eine NaCl-Lösung mit der Konzentration von 14.67 mM/l verwendet, welche 1:3 mit der Standard DTE- bzw. DDP-Lösung gemischt wurde. Cyclovoltagrammmessungen ergaben, dass ein Aktivierungsmaximum der Redoxreaktion bei etwa 1 V für diesen Aufbau existiert.

Die – für die Oxidation notwendigen – Elektrodenpotentiale  $E$  ( $T=298\text{ K}$ ) von Kupfer

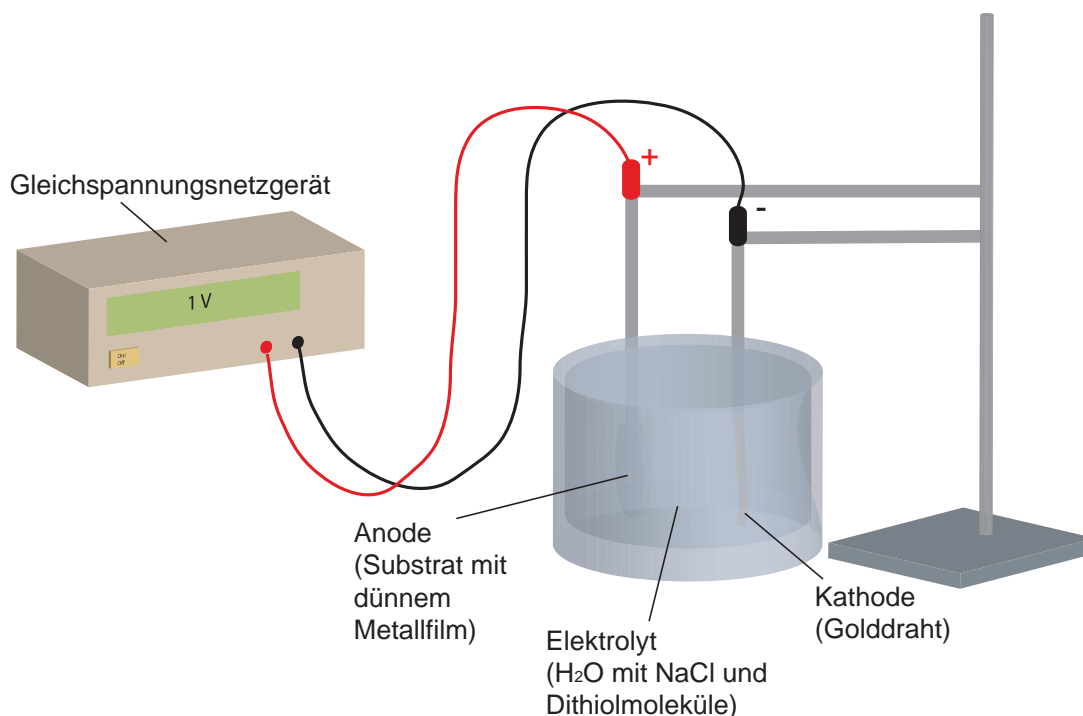


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung des verbesserten elektrochemischen Versuchsaufbaus. In der DTE-Lösung mit NaCl-Ionen als Elektrolyten befindet sich die Metallschicht als Anode, die mit einem Golddraht und Plastikpinzette kontaktiert bzw. fixiert ist, und als Kathode ein Golddraht. Die angelegte Spannung beträgt 1 V.

bzw. Silber liegen bei  $(\text{Cu}/\text{Cu}^+) +0.5 \text{ V}$  und  $(\text{Ag}/\text{Ag}^+) +0.8 \text{ V}$ , damit ist 1 V vollkommen ausreichend für die Oxidation des Metalls und liegt sicher unter der Zersetzungsspannung des Wassers [100, 101].

In den ersten 15 min nach Anlegen des statischen Potentials konnte ein Strom von einigen Mikroampere gemessen werden, der dann stetig kleiner wurde und schließlich nicht mehr im messbaren Bereich lag. Ein Grund für die Abnahme des Stromes könnte sein, dass die durch die SCMOL-Bildung dünner werdende Metallschicht und das Entstehen von Löchern der Stromfluss in der noch verbleibenden Metallschicht vermindert wird.

In Abbildung 5.14(b) ist die mechanische Fixierung einer solchen Probe mit einer voll ausgebildeten metallorganischen Schicht zu sehen.

Die Wachstumszeit, um eine 30 nm dicke Silberschicht mit DTE in eine SCMOL umzuwandeln, betrug bei elektrochemischer Beschleunigung bzw. Aktivierung bei einem Volt etwa 10 h. Durch die veränderte Präparation waren keine Nachteile bzgl. des Schichtwachstums entstanden. Bei Verwendung von Kupfer betrug die Wachstumszeit mit DTE etwa 6 h. Bei DDP und Silber konnte eine Wachstumszeit von 4 h erreicht werden. Wurde Kupfer verwendet, lag die Wachstumszeit bei 2 h. Diese Zeiten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Vergleicht man diese Wachstumszeiten mit denen des Schichtwachstums ohne externes elektrisches Potential bei Raumtemperatur, so ergeben sich unterschiedliche Beschleu-



Tabelle 5.3: Zusammenstellung der Wachstumszeiten für die Moleküle DTE und DDP. Die verwendeten Metalle sind Kupfer und Silber und das Schichtwachstum wurde durch Elektrochemie (EC) beschleunigt. Die Wachstumszeit ist die Zeit, die benötigt wird, eine etwa 30 nm dicke Metallschicht in eine etwa 300 nm/360 nm dicke DTE/DDP-SCMOL umzuwandeln.

<b>30 nm Cu/Ag → ~300 nm/360 nm DTE/DDP-SCMOL</b>				
Aktivierung	DTE/Ag	DTE/Cu	DDP/Ag	DDP/Cu
EC	~ 10 h	~ 6 h	~ 4 h	~ 2 h

nigungsfaktoren. Mit DTE konnte bei Silber ein Beschleunigungsfaktor von 34 erzielt werden; bei Kupfer betrug er 28. Mit DDP konnte mit Silber eine 6fache Beschleunigung erreicht werden; bei Kupfer war sie 5fach. Die Beschleunigungsfaktoren sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Die hier vorgestellte elektrochemische Methode zeigt eine deutliche Erhöhung der Schichtwachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zur thermischen Aktivierung, bei der eine Verdopplung der Wachstumsgeschwindigkeit zu beobachten war.

Durch das Anlegen eines negativen Potentials an eine elektrochemisch gewachsene SCMOL-Schicht konnte keine Veränderung der Interferenzfarbe beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass durch das Umpolen ein Rückbau der metallorganischen Schicht zur ursprünglichen Metallschicht nicht möglich ist.

Aufgrund des hohen Elektrodenpotentials von Gold,  $(\text{Au}/\text{Au}^+) + 1.7 \text{ V}$ , ist es nicht möglich auf diesem Wege Gold zu oxidieren, da vorher das Lösungsmittel Wasser gespalten wird. Deshalb kann mit elektrochemischen Methoden in Wasser die Goldoberfläche nicht oxidiert werden, was eine wichtige Voraussetzung für das Schichtwachstum darstellt. Hier könnten Experimente in Salzschnmelzen in der Zukunft Aufschluss geben.

In Abbildung 5.16 sind zum Überblick systematisch die Wachstumszeiten für DTE und DDP für Kupfer und Silber bei Raumtemperatur, 60 °C und mit elektrochemischer Aktivierung graphisch dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die thermische Aktivierung insgesamt eine Halbierung der Wachstumszeiten erreicht werden konnte. Durch elektrochemische Aktivierung wurde durch die schnellere und stärkere Oxidation des Metalls ein noch schnelleres Schichtwachstum erzielt. Eine durch das angelegte Potential oxidierte Metalloberfläche ist viel reaktiver – dies erklärt das schnellere Schichtwachstum. Mit dem DTE-Molekül konnte wieder die größte Beschleunigung des Schichtwachstums beobachtet werden.

Die elektrochemisch hergestellten DTE-SCMOLs hatten generell eine lateral homogene Filmdicke (Interferenzfarben, Lichtmikroskop) und eine geringe Nanorauigkeit (Raster-elektronenmikroskop), dies wurde schon beim potentialfreien Schichtwachstum beobach-

Tabelle 5.4: Zusammenstellung der Beschleunigungsfaktoren der Moleküle DTE und DDP mit den Metallen Kupfer und Silber. Es wurden die Wachstumszeiten bei RT und elektrochemischer Aktivierung miteinander verglichen.

<b>30 nm Cu/Ag → ~300 nm/360 nm DTE/DDP-SCMOL</b>				
	DTE/Ag	DTE/Cu	DDP/Ag	DDP/Cu
Beschleunigungsfaktor	~ 34	~ 28	~ 6	~ 5

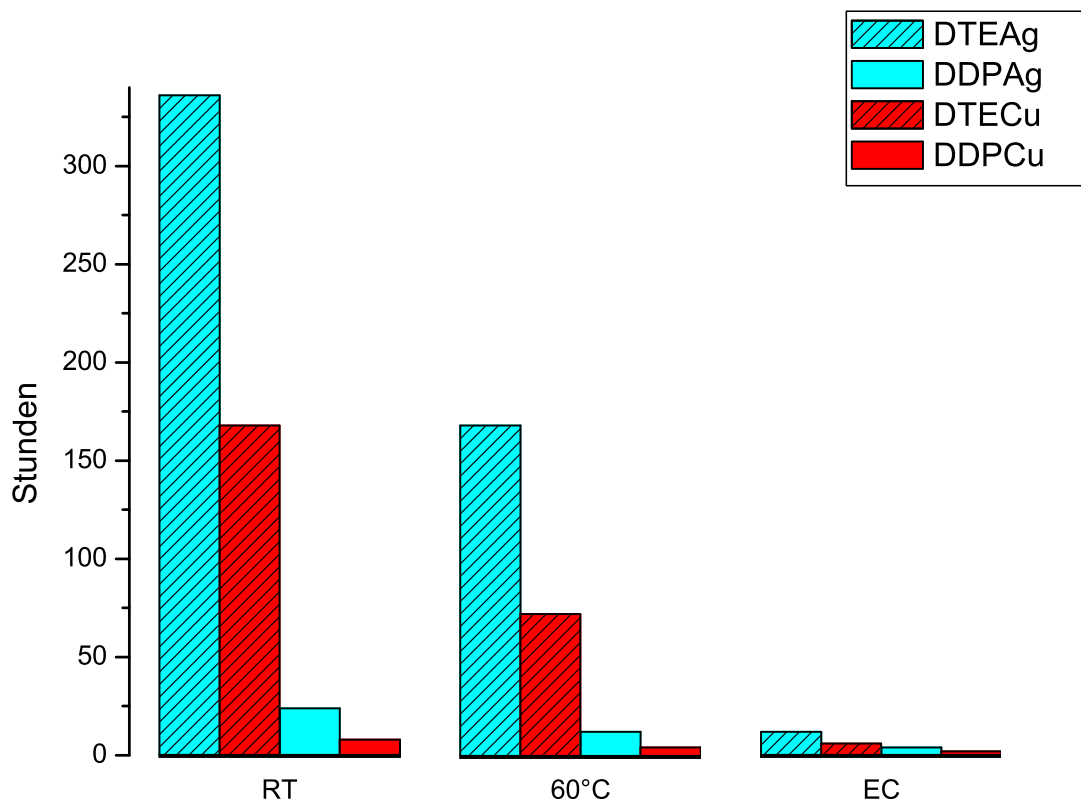


Abbildung 5.16: Auftragung der Wachstumszeiten von DTE bzw. DDP mit den Metallen Silber und Kupfer bei Raumtemperatur, 60 °C und durch elektrochemische Aktivierung.

tet. In Abbildung 5.14(b) ist eine solche, etwa 300 nm dicke, SCMOL-Schicht zu sehen. Dagegen hatten alle elektrochemisch hergestellten DDP-SCMOLs – im Vergleich zu potentialfrei hergestellten Proben – eine stark lichtstreuende, rauhe Oberfläche. Dieser Unterschied in der Schichtbildung wird im nächsten Abschnitt 5.4.5 genauer betrachtet.

Um einen Eindruck im Nanometerbereich zu vermitteln, ist in Abbildung 5.17 die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von einer SCMOL zu sehen, die elektrochemisch hergestellt wurde. Es wurde hier DTE und Silber verwendet, da hier die größte Wachstumsbeschleunigung zu beobachten war. Die etwa 300 nm dicke DTE-SCMOL hatte sich aus einer etwa 30 nm dicken Silberschicht gebildet. Zwischen Substrat und Silberschicht befand sich eine etwa 50 nm dicke Goldschicht, die zur Verbesserung der elektrischen Kontaktierung eingefügt wurde. Nachdem das Silber komplett verbraucht war, hatte sich die SCMOL vom Goldfilm abgelöst. Der Goldfilm ist unterhalb der Schicht in der REM-Aufnahme zu sehen (was mit einer EDX-Messung überprüft wurde). Durch das Einfügen der Goldschicht zwischen Titan und Silber konnte bei diesem Experiment kein schnelleres und besseres Schichtwachstum beobachtet werden. Es hatte den Effekt, dass sich der Film vom Substrat abgelöst hatte, was bei Proben ohne die Goldschicht nicht beobachtet wurde. Die Schicht war wieder glatt und kompakt, trotz des stark beschleunigten Wachstums. Bei DTE ist also vermutlich der Oxidationsgrad der Metallschicht der entscheidende Faktor für ein schnelles Schichtwachstum: Durch

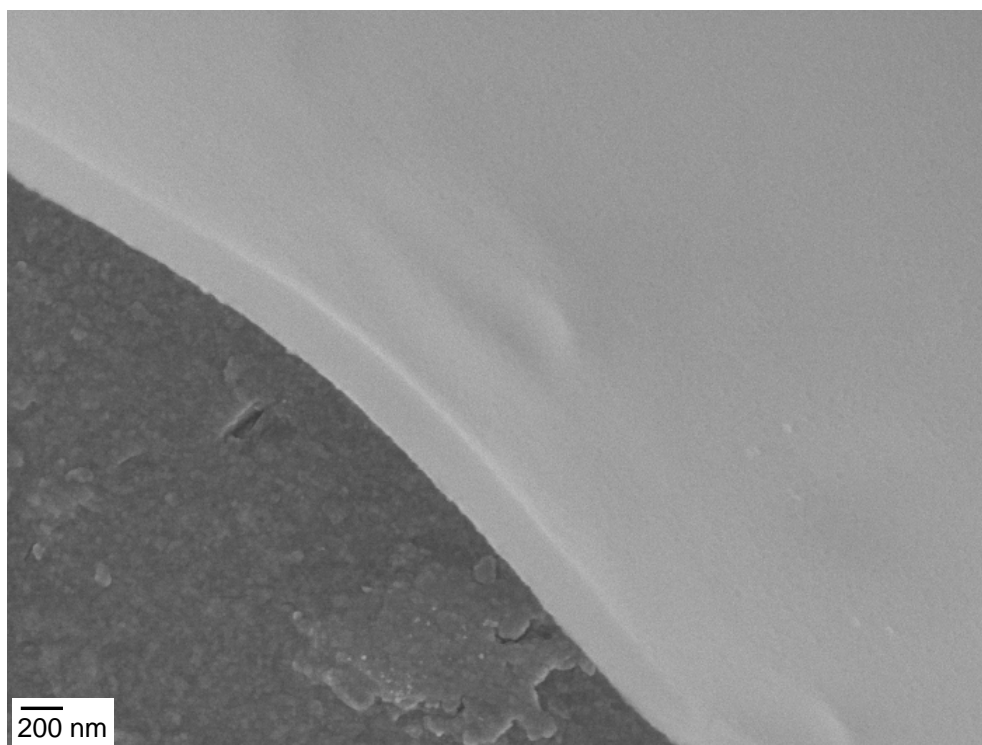


Abbildung 5.17: REM-Aufnahme (10 kV) einer elektrochemisch gewachsenen DTE-SCMOL aus Silber. Die etwa 300 nm dicke Schicht hatte sich aus einer etwa 30 nm dicken Silberschicht gebildet. Zwischen dem Haftvermittler Titan und der Silberschicht befand sich eine etwa 50 nm dicke Goldschicht, die für eine verbesserte elektrische Kontaktierung während des Schichtwachstums eingefügt wurde. Die Goldschicht ist unterhalb der metallorganischen Schicht zu sehen. Die SCMOL hatte sich vom Goldsubstrat abgelöst.

eine kontinuierliche Nachoxidation der Metallschicht wächst die Schicht sehr viel schneller.

Als Metallschichten wurden etwa 30 nm dicke Metallfilme verwendet. Die gemittelten Korngrößen dieser polykristallinen Filme betrugen bei Kupfer 54 nm und bei Silber 45 nm (Kapitel 4.2). Da die mittlere Korngröße mit etwa 50 nm die mittlere Filmdicke von 30 nm deutlich übersteigt, muss davon ausgegangen werden, dass der Metallfilm nicht komplett über die ganze Fläche geschlossen ist oder zumindest deutlich dünnere Stellen zwischen den Körnern existieren. Während des Schichtwachstums wird das Metall verbraucht und es entstehen dadurch isolierte Metallinseln auf der Titanschicht. Dies führt vermutlich dazu, dass die Metallschichten vor dem Wachstum und zunehmend während des Wachstums nicht komplett leitfähig sind. Trotzdem ist ein beschleunigtes Schichtwachstum über die gesamte Dauer zu beobachten und die Schichten wachsen sehr homogen über die gesamte Fläche und nicht nur in der Nähe des elektrischen Kontaktes. Diese Beobachtung ließe sich sehr gut verstehen, wenn die SCMOL selbst leitfähig wäre. Die planaren Metall-Schwefel-Einheiten könnten für eine horizontale Leitfähigkeit innerhalb der SCMOLs sorgen. Es wurden deshalb einige Experimente in dieser Arbeit unternommen, um die Leitfähigkeit der SCMOLs zu bestimmen. Mechanische Kontaktierung der Schichtoberfläche schied aus, da die Schichten hierfür zu weich sind und somit

leicht Kratzer auf der Oberfläche entstehen können. Eine Kontaktierung mit Leitsilber oder Indium blieb bezüglich der Leitfähigkeitmessung ergebnislos. Ebenso scheiterten Messungen nach dem Aufdampfen einer Goldschicht unterhalb und oberhalb einer SCMOL. Um eine Aussage über die Leitfähigkeit von SCMOLs zumachen, sind weitere Experimente nötig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht abgeschlossen werden konnten.

##### 5.4.5 Oberflächenrauigkeit von DDP-SCMOL

In diesem Abschnitt werden verschiedene Effekte vorgestellt, die eine größere Oberflächenrauigkeit der DDP-SCMOLs verursachen können. Die Zunahme der Oberflächenrauigkeit von DDP-SCMOLs bei aktiviertem Schichtwachstum (60 °C und Elektrochemie) kann durch folgende Ursachen entstehen:

1. Die Metallatome werden durch die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit schneller in die Schicht eingebaut. Dies führt zu einer geringeren Ordnung innerhalb der metallorganischen Schicht. Kommt es hinzu, dass das Metall oxidiert ist, so stehen noch mehr Metallatome dem Schichtwachstum zu Verfügung, was wiederum die Unordnung innerhalb der SCMOLs erhöht. Durch die schnellere Oxidation von Kupfer gegenüber Silber kann bei diesen Metallen ein deutlicher Unterschied beobachtet werden.
2. Durch Ausbildung von Disulfidbindungen zwischen den DDP-Molekülen können Polymere in der Lösung entstehen (Abschnitt 5.4.1). Bei einem beschleunigten Schichtwachstum und einer oxidierten Lösung ist zu erwarten, dass dadurch eine verstärkte Polymerisation der DDP-Moleküle stattfindet. Durch ein vergrößertes Angebot von Polymeren in der Lösung ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass vermehrt Polymere mit in die metallorganische Schicht eingebaut werden. Dies vermindert wiederum die Ordnung innerhalb der Schicht und führt zu einer Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit.

Die Oberflächenrauigkeit von DDP-SCMOLs kann bei Raumtemperatur und bei 60 °C minimiert werden, indem die Lösungen und Metalloberflächen wenig oder gar nicht oxidiert sind. Dies wird erreicht durch die Verwendung von frisch angesetzten Lösungen in die die aufgedampften Metallfilme unmittelbar nach dem Aufdampfen gegeben werden. Hiermit lassen sich „glatte“ DDP-SCMOL-Schichten erzeugen.

Eine so gebildete SCMOL wurde mit dem AFM untersucht (Abbildung 5.18). Die Schicht ist in ihrer Dicke inhomogen und es befinden sich einige Ablagerungen auf der Oberfläche. Diese Ablagerungen konnten mit dem Snowjet nicht entfernt werden, waren also fest mit der Schicht verbunden. Die Rauigkeit der gesamten Fläche hatte einen RMS-Wert (root-mean-squared) von 2.084 nm. Um den Beitrag der Fremdkörper zu eliminieren wurde das 40 µm × 40 µm Scanfeld in 16 Felder aufgeteilt, die eine Größe von 10 µm × 10 µm besitzen. Zur Bestimmung der tatsächlichen Rauigkeit der Schichtoberfläche (ohne die Fremdkörper) wurden nur die Bereiche ausgewählt, die nur wenig oder kleine Ablagerungen besitzen.

In Abbildung 5.19 ist dieses Raster zu sehen. Die zur Rauigkeitsmessung verwendeten Bereiche sind hell unterlegt. Die Ergebnisse der Rauigkeitsbestimmung der einzelnen Felder sind in der Tabelle 5.5 eingetragen. Mittelt man nun über die Rauigkeit

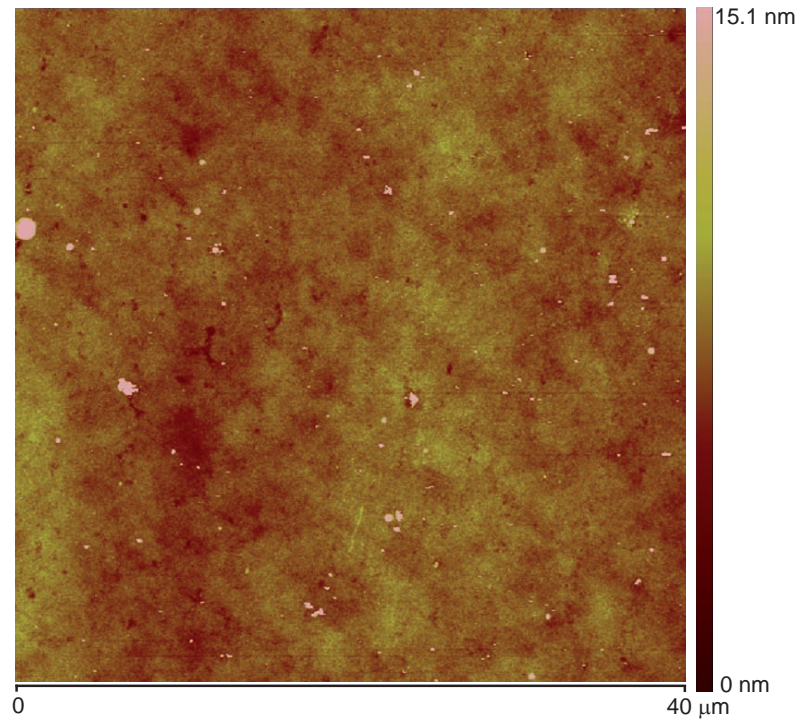


Abbildung 5.18: AFM-Topographiebild einer glatten DDP-Schicht. Das Bild wurde mit dem TappingMode<sup>TM</sup> aufgenommen und das Scanfeld ist  $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$  groß. Die Schicht ist in ihrer Dicke inhomogen und es befinden sich einige Ablagerungen auf der Oberfläche, die nicht mechanisch mit dem Snowjet entfernt werden konnten.

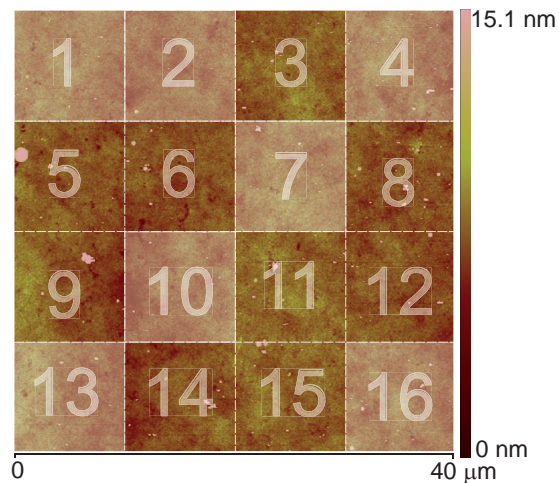


Abbildung 5.19: Raster auf dem AFM-Topographiebild zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit der glatten metallorganischen DDP-Schicht. Das  $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$  Scanfeld wurde in 16 Felder aufgeteilt die eine Größe von  $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$  besitzen. Die hell unterlegten Felder wurden zur Bestimmung der Rauigkeit verwendet.

Tabelle 5.5: Oberflächenrauigkeit (RMS-Wert) der ausgewählten Felder

Feld	1	2	4	7	10	13	16
RMS-Wert	0.9 nm	1.196 nm	1.455 nm	1.276 nm	1.085 nm	1.51 nm	1.181 nm

der ausgewählten Felder, so erhält man den gemittelten RMS-Wert von 1.229 nm bei einer gesamten Schichtdicke von 50 nm. Dieser Wert entspricht in etwa der Schichtoberflächenrauigkeit ohne die Ablagerungen.

Ist dagegen die Metalloberfläche und Lösung stärker oxidiert, so wird die Oberfläche sehr rau, was sich durch eine erhöhte Lichtstreuung auf der Schichtoberfläche bemerkbar macht. Dies ist bei der erhöhten Temperatur von 60 °C und durch elektrochemische Aktivierung nicht zu vermeiden. Während des Schichtwachstums bekommt die DDP-Lösung aufgrund eines gelben Niederschlags, der sich mit der Zeit bildet, eine zunehmende gelbliche Färbung. In Abbildung 5.20 sind die Stadien dieser Niederschlagsbildung zu sehen. Als Metallfilm wurde jeweils ein etwa 15 nm dicker Kupferfilm verwendet. Die Proben sind in einer DDP-Lösung bei 60 °C gewachsen. Das erste Bild zeigt die Proben in der Lösung nach etwa 30 min. Die Schichten sind stark streuend und besitzen eine gelbliche Färbung ebenso die DDP-Lösung. Im zweiten Bild, das nach etwa 1 Stunde aufgenommen wurde, sieht man einen gelben Niederschlag in der Lösung. Dieser Niederschlag lagerte sich auf der Schichtoberfläche ab. Das dritte Bild (nach etwa 1 h 30 min) zeigt eine Lösung mit viel mehr Niederschlag und einer gelblichen Färbung. Beim dritten Bild sind die Proben nach dem abgeschlossenen Schichtwachstum zu sehen (etwa 2 h). Die Lösung ist aufgrund der starken Niederschlagsbildung sehr trüb. Ein Teil des gebildeten Niederschlags sedimentierte auf die Schichtoberfläche. Nach dem Wachstum wurden die Proben abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Die Schichtoberfläche war trotzdem stark streuend und hatte eine gelbliche Färbung. Betrachtet man nun die Schichtbildung bei elektrochemischer Aktivierung, so kann man einige Unterschiede feststellen.

In Abbildung 5.21 sind die Stadien der Bildung eines DDP-SCMOL durch elektrochemische Aktivierung abgebildet. Als Metallschicht wurde hier eine etwa 30 nm dicke Silberschicht verwendet. Im ersten Bild sieht man die Schicht nach etwa 15 min. Es bildete sich nur an der Schichtoberfläche etwas gelblicher Niederschlag, der Schlieren an der Oberfläche bildete. Das zweite Bild zeigt die Schicht nach etwa 30 min und man kann deutlich erkennen, dass sich eine SCMOL gebildet hatte. Der Niederschlag hatte sich verstärkt und bildete sich immer nur an der Schichtoberfläche. Im dritten Bild, nach etwa 45 min, sieht man, dass sich immer noch Niederschlag gebildet hatte und die Schlieren wanderten von der Probe in Richtung des Becherglasbodens. Das letzte Bild zeigt die Probe nach Beendigung des Schichtwachstums, nach etwa 1 h. Es bildete sich kein weiterer Niederschlag auf der Schichtoberfläche und der während des Schichtwachstums gebildete Niederschlag hatte sich nun am Boden des Gefäßes abgesetzt. Interessant ist hier die Beobachtung, dass sich der Niederschlag verstärkt nur während des Schichtwachstums an der Grenzfläche von Schichtoberfläche und Lösung bildete. Der Niederschlag besteht vermutlich aus wasserunlöslichem DDP-Disulfid-Polymer, das als Nebenprodukt des Schichtwachstums gebildet wird. Für ein weiteres Schichtwachstum waren immer noch genügend Moleküle in der Lösung vorhanden. Wurde eine neue Probe in die Lösung getaucht und kontaktiert, so bildete sich erneut neuer Niederschlag.

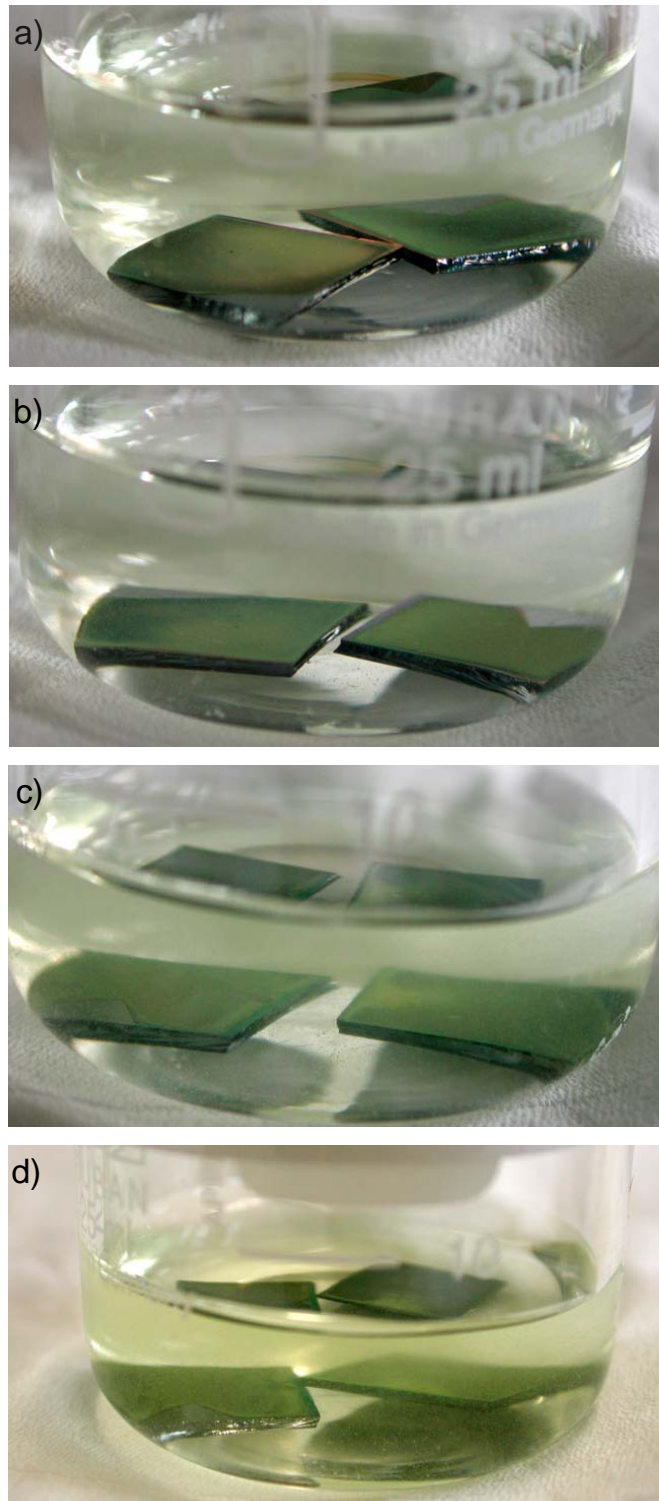


Abbildung 5.20: Stadien der DDP-SCMOL-Bildung bei 60 °C. Die Kupferschichtdicken betrugen jeweils 15 nm. a) Nach etwa 30 min: Die Lösung war relativ klar, aber die Schichten waren stark streuend und hatten eine gelbliche Färbung. b) Nach etwa 1 h: Es bildete sich ein gelblicher Niederschlag in der Lösung der sich auf der Schichtoberfläche ablagerte. c) Nach etwa 1 h 30 min: Es hatte sich vermehrter gelblicher Niederschlag gebildet, die Lösung bekam dadurch eine gelbliche Färbung. d) Nach etwa 2 h: Das Schichtwachstum war beendet; die Lösung zeigte eine starke Trübung.



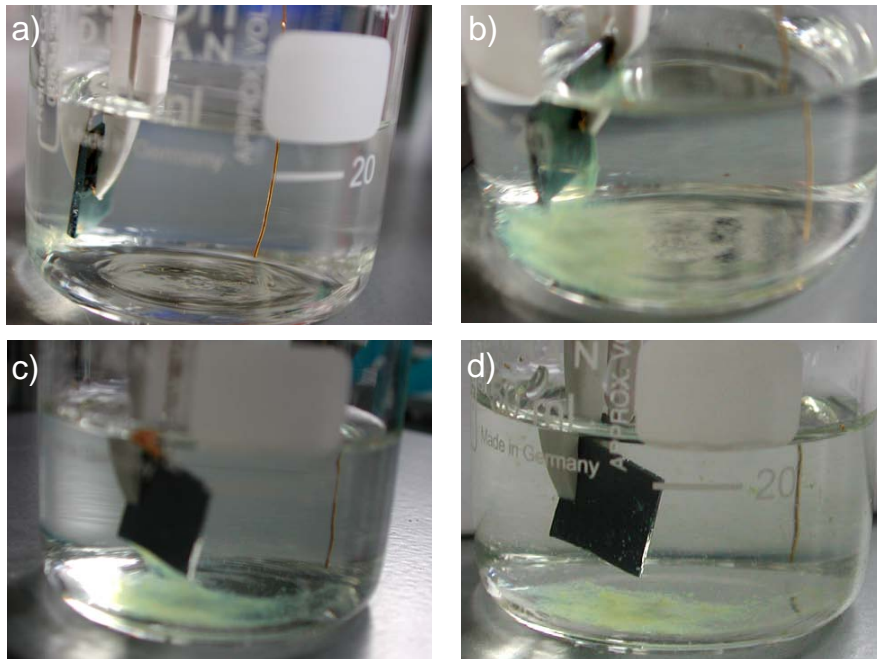


Abbildung 5.21: Stadien der DDP-SCMOL-Bildung bei elektrochemischer Aktivierung. Die verwendete Silberschicht hat eine Dicke von etwa 30 nm. a) Nach etwa 15 min hatte sich etwas Niederschlag gebildet, der in der Lösung und in der Nähe der Schichtoberfläche gelbliche Schlieren bildete. b) Nach etwa 30 min hatte sich die Niederschlagsbildung deutlich verstärkt, was in einer verstärkten Schlierenbildung ersichtlich war. c) Nach 45 min bildeten sich immer noch ein Niederschlag in der Lösung, welcher sich langsam am Boden absetzte. d) Nach etwa 1 h war das Schichtwachstum abgeschlossen und eine weitere Niederschlagsbildung konnte nicht mehr beobachtet werden. Der Niederschlag war vollständig sedimentiert.

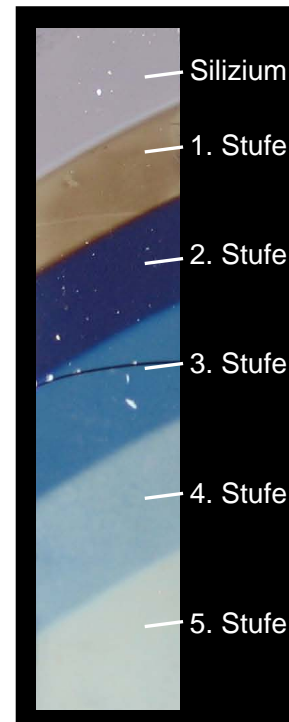
In Abbildung 5.22 ist eine unter „schlechten“ Bedingungen gebildete DDP-Gradientenstufenprobe zu sehen. Die Metalloberfläche war vermutlich zu stark oxidiert und es wurde eine oxidierte Lösung verwendet. Die Kupferschicht hatte wieder Gradientenstufen in der Schichtdicke, deren Dicke von 2 nm bis 10 nm in 2-nm-Schritten zunimmt. Diese Probe wurde bei Raumtemperatur einer DDP-Lösung ausgesetzt. Die Schichtdicke nimmt von oben nach unten zu. Die Rauigkeit bzw. die Streuung der Oberfläche nimmt mit der Schichtdicke zu, was an der Zunahme der weißlichen Überstrahlung der Interferenzfarben der Schichtdickenstufen zu erkennen ist. Die erste Gradientenstufe bildet eine Ausnahme, sie besitzt eine höhere Rauigkeit als die zweite Gradientenstufe.

In Abbildung 5.23 sind Aufnahmen der Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop zu sehen. Man sieht auf den Oberflächen kristallförmige Ablagerungen. Abbildung 5.23(a) zeigt die zweite Schichtdickengradientenstufe der Probe, dort ist eine geringere Belegungsichte der kristallförmigen Ablagerungen vorhanden als in der fünften Schichtdickengradientenstufe (Abbildung 5.23(b)).

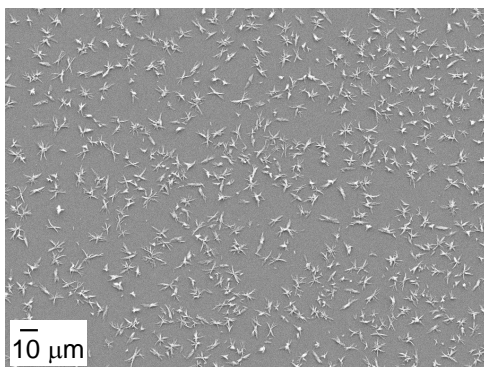
In Abbildung 5.24 sind die AFM-Topographiebilder aller Gradienten abgebildet. Es wurde der TappingMode<sup>TM</sup> verwendet, das Scanfeld war immer  $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$  groß. Die optische Beobachtung kann hier bestätigt werden, die erste Gradientenstufe weist eine höhere Dichte von kleinen Kristallen auf als die zweite Gradientenstufe, dadurch



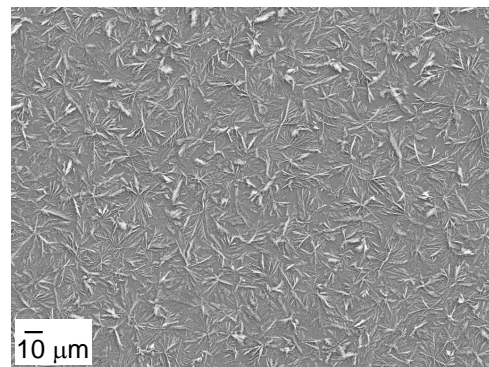
Abbildung 5.22: Eine unter „schlechten“ Bedingungen gebildete DDP-Gradientenstufenprobe. Die Kupferschicht war vermutlich zu stark oxidiert. Die Schichtdicke nimmt von 2 nm bis 10 nm in 2-nm-Schritten zu. Die Schichtdicke des daraus bei RT gebildeten DDP-SCMOL nimmt von oben nach unten zu. Die Rauigkeit bzw. die Streuung der Oberfläche nimmt mit Schichtdicke zu. Die erste Gradientenstufe bildet eine Ausnahme, da seine Rauigkeit größer ist als die Rauigkeit der zweiten Gradientenstufe.



wirkte sie auch optisch rauher. Von der zweiten bis zur fünften Gradientenstufe kann keine Zunahme der Nukleationspunkte beobachtet werden, die Kristalle werden mit zunehmender Schichtdicke nur größer. Nach abgeschlossenem Schichtwachstum war auch



(a) Diese Aufnahme zeigt den zweiten Gradientenstufe (Filmdicke etwa 60 nm) der Probe. Es befinden sich kristallförmige Ablagerung auf der Schichtoberfläche.



(b) Hier ist ein Bereich der fünften Gradientenstufe (Filmdicke etwa 95 nm) abgebildet. Man kann deutliche eine Größenzunahme der kristallförmigen Ablagerungen erkennen. Die Anzahl der Nukleationspunkte ist annähernd gleich geblieben.

Abbildung 5.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (10 kV) einer rauen DDP-Schicht. Sie hatte sich aus einer Kupfergradientenstufenprobe gebildet. Die Aufnahmen stammen von zwei unterschiedlichen Dickenbereichen innerhalb der Schicht.

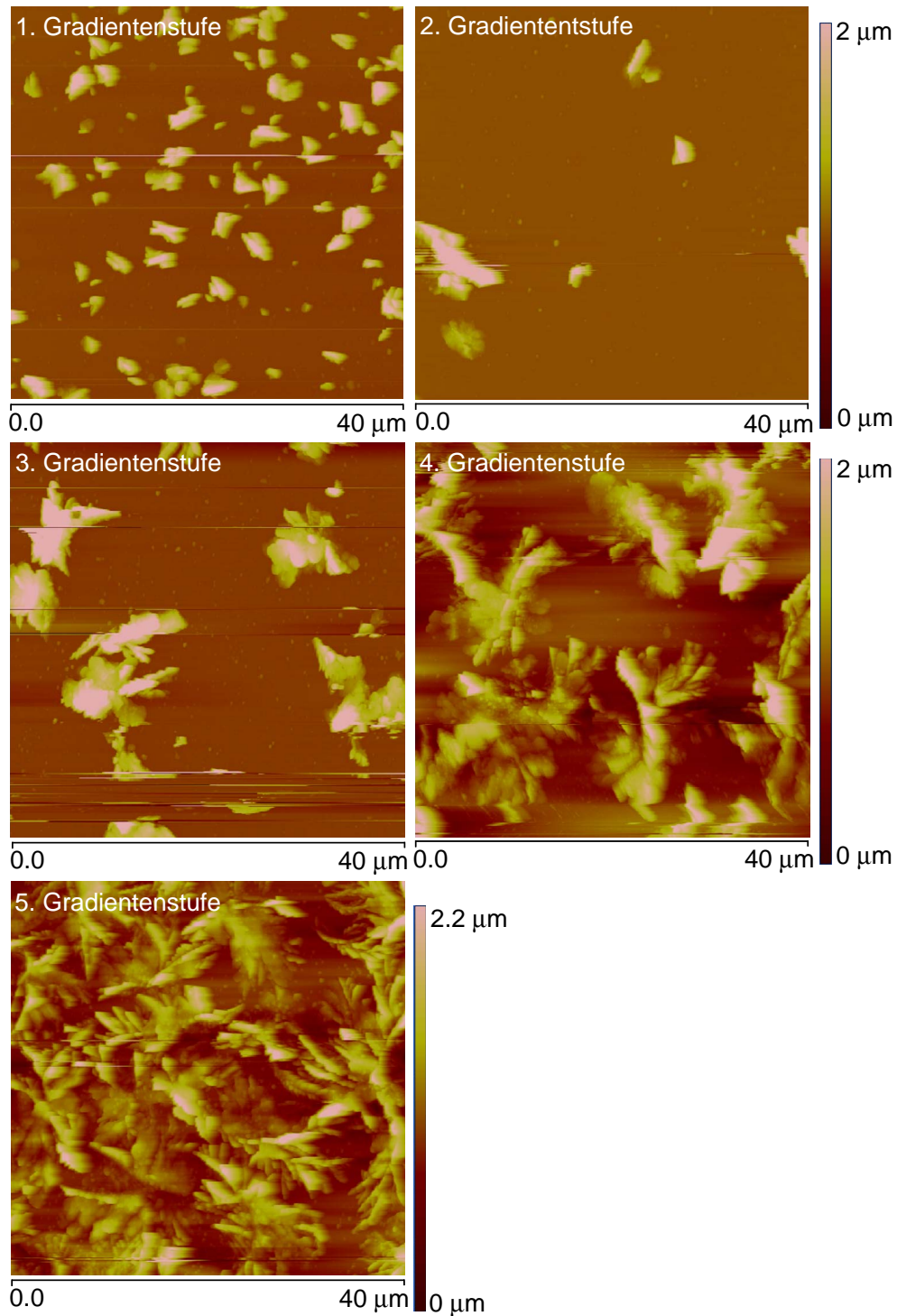
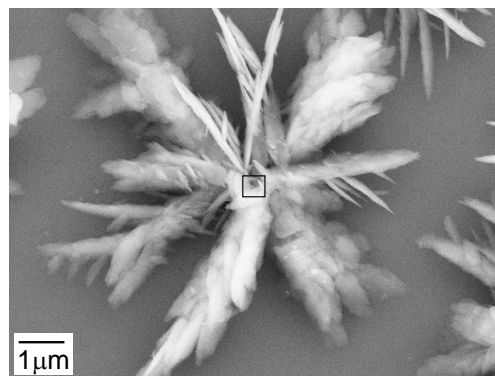


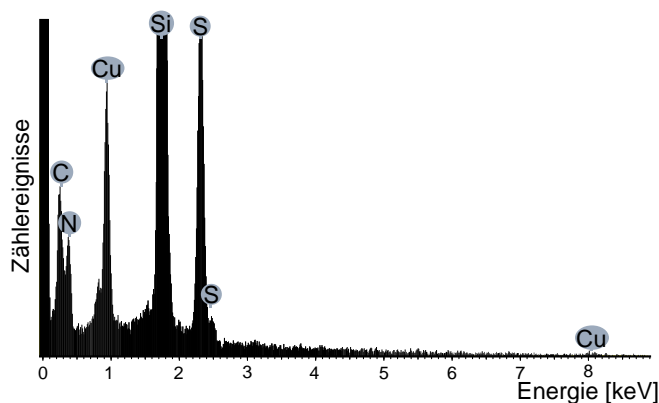
Abbildung 5.24: AFM-Topographiebilder aller Gradientenstufen der rauhen DDP-Schicht. Die Bilder wurden im TappingMode<sup>TM</sup> aufgenommen, die Scanfelder waren  $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$  groß. Die Kristalle sind höher als  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Die erste Gradientenstufe hat eine höhere Dichte kleiner Kristalle als die zweite Gradientenstufe, dadurch wirkte sie optisch streuender als die Zweite. Vom zweiten bis zum fünften ist keine Zunahme in der Anzahl der Kristalle zu beobachten, sondern eine Vergrößerung der Kristalle mit zunehmender Schichtdicke.

Abbildung 5.25: REM-Aufnahme der kristallinen Ablagerung auf der rauhen DDP-Schicht. Das eingezeichnete Feld markiert den Messbereich der EDX-Messung. Die Beschleunigungsspannung betrug 10 kV.



das Wachstum der Kristalle beendet. Dies zeigte sich dadurch, dass sich die Kristalle auf den dünnen Schichtdickengradienten nach dem Ende des Schichtwachstums nicht weiter vergrößert hatten, obwohl sich die Schicht weiterhin in der Lösung befand. Die Kristalle sind höher als 2 µm und damit ist man an der oberen Messgrenze des verwendeten AFMs angelangt. Durch die dichte Belegung der Oberfläche mit Kristallen kann in den unterschiedlichen Schichtdickenbereichen nicht mehr von einer Rauigkeit der SCMOL-Oberfläche ausgegangen werden, sondern von einer Belegungsichte der Schicht mit Kristallen.

In Abbildung 5.25 ist eine REM-Aufnahme eines Kristalls im fünften Schichtdickenbereich zu sehen. Der eingezeichnete Bereich in der Mitte des Kristalls markiert den Messbereich der EDX-Messung. In Abbildung 5.26 ist das dazugehörige Spektrum zu sehen.



(a) EDX-Spektrum

Element	Gewichts%	Atom%
C	14.02±1.52	25.29
N	13.95±1.20	21.57
S	16.00±0.40	10.81
Cu	12.22±0.51	4.17

(b) Elementanteile

Abbildung 5.26: EDX-Messung eines Kristalls auf der rauhen DDP-Schicht. Anhand des Vorhandenseins des Si-Peaks kann man erkennen, dass die Analyse über die komplette Schichtdicke des SCMOLs erfolgte. Dadurch sind im Spektrum auch die Elemente der unter dem Kristall liegenden SCMOL mit enthalten. Es können dadurch keine quantitativen Aussagen bezüglich der Zusammensetzung der Kristalle getroffen werden. Allerdings kann eine Zunahme der molekülspezifischen organischen Bestandteile beobachtet werden.

Die EDX-Analyse erfolgte über die komplette Schichtdicke der SCMOL; auch das Si des Substrats wird angezeigt. Die Elemente der unter dem Kristall befindlichen SCMOL-Schicht befinden sich ebenfalls im Detektionsvolumen und deren Beitrag ist im EDX-Spektrum enthalten. Somit können keine allzu quantitativen Aussagen über die Zusammensetzung der Kristalle getroffen werden. Qualitativ beobachtet man eine Zunahme der molekülspezifischen organischen Bestandteile im Vergleich zum Metallanteil. Dies führt zum Schluss, dass die kristallinen Ablagerungen aus organischem Material bestehen. Eine genauere strukturelle Untersuchung der Kristalle ist noch nötig um die genaue Zusammensetzung festzustellen.

Die kristallinen Ablagerungen konnten nach dem Schichtwachstum durch mehrmaliges Spülen nicht entfernt werden. Eine Behandlung der Oberfläche mit Snowjet sorgte jedoch für das Zusammenpressen der Kristalle, dadurch wirkte die Probe nicht mehr so rau. Die Kristalle konnten mit dieser Methode allerdings nicht von der Oberfläche entfernt werden. Wurde eine neue Probe in die Lösung getaucht, konnte eine erneute Kristallbildung auf der Oberfläche beobachtet werden.

Die bisher gemachten Beobachtungen der unter „schlechten“ Bedingungen gewachsenen DDP-SCMOLs lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Eine oxidierte Metalloberfläche und Lösung sorgen während des Schichtwachstums für eine gelbe Niederschlagsbildung, die sich mit zunehmender Wachstumszeit verstärkt. Die niederschlagsbildenden Moleküle werden vermutlich auch mit in die Schicht eingebaut, dadurch wird die Oberfläche sehr rau und hat eine gelbliche Färbung.
- Der Niederschlag bildet sich nur direkt an der Schichtoberfläche. Ist das Schichtwachstum abgeschlossen, so wird keine weitere Niederschlagsbildung beobachtet.
- Es sind immer genügend Moleküle zur Schichtbildung in der Lösung vorhanden. Wird eine neue Probe in die Lösung gegeben, bildet sich ein neuer Niederschlag.
- Die Oberflächenrauigkeit kommt daher, dass sich auf der Oberfläche kristalline Ablagerungen befinden.
- Bei einer Schichtdickengradientenstufenprobe kann mit zunehmender Dicke ein Zunahme der Oberflächenrauigkeit beobachtet werden. Bei näherer Betrachtung sieht man, dass die Kristalle auf den dünneren Schichten kleiner sind als bei den dickeren Schichten. Die Anzahl der Nukleationspunkte ist aber annähernd gleich. Die Kristallbildung ist nicht nur von der Lösung abhängig sondern auch vom Schichtwachstum, ist es abgeschlossen, so wachsen die Kristalle nicht mehr weiter.
- Das Kristallwachstum beginnt von neuem, wenn eine neue Probe in die Lösung gegeben wird.
- Die Kristalle auf der Oberfläche sind aus organischen Bestandteilen aufgebaut, die molekülspezifisch sind.
- Die Kristalle sind fest an der Schichtoberfläche gebunden und können nicht mechanisch mit Snowjet entfernt werden.

Mit dem hier vorgestellten Phänomen der Kristallbildung auf den Schichten ist eine hohe Oberflächenrauigkeit verbunden. Deshalb wurde eine Strategie entwickelt, die zu einer Verminderung oder Vermeidung der Oberflächenrauigkeit der DDP-SCMOLs führt und das Kristallwachstum verhindert. Diese wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

#### 5.4.6 Verminderung der Oberflächenrauigkeit von DDP-SCMOL

Die Kristall- und Niederschlagsbildung ist verbunden mit dem Schichtwachstum: findet kein Schichtwachstum mehr statt, so bildet sich kein weiterer Niederschlag in der Lösung und auch die Kristalle wachsen nicht mehr weiter. Die Niederschlags- und Kristallbildung ist nur unter „schlechten“ Bedingungen zu beobachten, bei sehr reaktiven Molekülen in Verbindung mit stark oxidierten Lösungen und Metalloberflächen. Die Kristalle oder der Niederschlag sind vermutlich polymerisierte DDP-Moleküle, die aufgrund der sich ausbildenden Disulfidbindungen entstehen. Aus Thiolen bilden sich in Anwesenheit von Sauerstoff Disulfide [98]. Der Sauerstoff ist in der Lösung gelöst und wird eventuell frei, wenn das Metall des Metalloxids für das Schichtwachstum verbraucht wird. Solange die Schicht wächst entsteht vermutlich Sauerstoff, der frei wird und somit die Kristallbildung auf der Schichtoberfläche begünstigen kann und gleichzeitig zu der Niederschlagsbildung führt. Wenn kein Metall mehr vorhanden ist, so endet das Schichtwachstum und die Polymerisation der Moleküle: die Kristalle hören auf zu wachsen. Diese These passt zu den bisherigen Beobachtungen mit dem DDP-Molekül:

- Bei dünneren Schichten endet das Kristallwachstum gleichzeitig mit dem Schichtwachstum, obwohl die Probe sich noch längere Zeit in der Lösung befand.
- Bei dem elektrochemisch aktivierten Schichtwachstum konnte eine Niederschlagsbildung direkt an der Schichtoberfläche beobachtet werden. Nachdem das Schichtwachstum abgeschlossen war, konnte keine weitere Niederschlagsbildung beobachtet werden.

Um zu Überprüfen ob die Kristalle aus polymerisierten DDP-Molekülen bestehen, wurde versucht die Kristalle auf der Oberfläche mit einer DTE-Lösung zu entfernen, da diese Disulfidbindungen aufbrechen können [93–95]: Es konnte jedoch keine Veränderung der Schichtoberfläche beobachtet werden. Dies liegt aber vermutlich nicht daran, dass die Kristalle nicht aus Disulfid-Polymeren bestehen, sondern dass die DDP-Oligomere bzw. -Polymere durch ihre langen Kohlenstoffketten mit zunehmender Länge immer hydrophober werden. Dadurch befinden sich die Oligomere oder Polymere in einer anderen Phase als die DTE-Moleküle, die sich in der wässrigen Phase befinden. Die vorhandenen Disulfidbindungen können daher nicht durch das DTE-Molekül aufgebrochen werden.

Bei der elektrochemischen Aktivierung findet neben der Oxidation des Metalls auch eine Reduktion der zur Schichtbildung verwendeten Dithiolmoleküle statt. Diese so reduzierten Moleküle könnten neben dem beschleunigten Schichtwachstum zu einer verstärkten Polymer- bzw. Niederschlagsbildung an der Substratoberfläche (Anode) führen.

Die raue Oberfläche resultiert aus den schon in der Lösung befindlichen Oligomeren und Polymeren, die sich aufgrund der in der Lösung befindlichen Sauerstoffs oder durch Reduktion der Moleküle durch das angelegte Potential gebildet hatten. Diese lagern

sich bereits in der ersten Monolage auf der Metalloberfläche an. Dadurch ist die erste Monolage nicht optimal geordnet was zu Fehlstellen auf der Schichtoberfläche führt. Wegen dieser Fehlstellen können auch noch weitere Polymere bzw. Oligomere mit in die Schicht eingebaut werden. Dadurch erhält die Schicht eine gelblich Färbung. Diese Fehlstellen könnten vermutlich die Nukleationspunkte auf der Schichtoberfläche sein, was die homogene Verteilung über die Schicht erklären würde.

Bei DTE konnte nur eine leichte Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit Silber und großer Schichtdicke ( $> 500\text{ nm}$ ) beobachtet werden. Dies liegt wohl daran, dass das DTE-Molekül Disulfidbindungen aufbricht und somit auch eine Polymerbildung durch Disulfidbindungen verhindert wird (siehe Abbildung 5.2). Deshalb können keine oder nur sehr wenige Polymere in die Schicht eingebaut werden. Dieser Effekt kann erst bei dickeren Schichten eine Vergrößerung der Rauigkeit bewirken kann, ist aber sehr gering.

Um die Polymerbildung von DDP bei stark oxidierten Oberflächen oder aktivierten Lösungen zu verhindern, könnte man zu der DDP-Lösung eine niedrig konzentrierte DTE-Lösung hinzugeben, die die Polymerisation direkt in der Lösung verhindert. Bei einer zu hoch gewählten Konzentration würden allerdings die DDP-SCMOL signifikant verändernde DTE-Moleküle mit in die Schicht eingebaut werden. Dadurch wäre die SCMOL aus einer Mischung von DDP- und DTE-Molekülen aufgebaut, mit dem Effekt, dass auch die physikalischen Eigenschaften zwischen denjenigen der reinen homomolekularen SCMOLs läge. Da in dieser Arbeit der Fokus auf den reinen homomolekularen SCMOLs lag, wurde nach einem anderen Inhibitor der Polymerbildung geforscht.

Eine andere Möglichkeit um den Einbau von Polymeren in die Schicht zu verhindern, wäre vor dem Schichtwachstum eine Filter- oder Passivierungsschicht auf die Metallschicht aufzubringen, so dass keine Polymere mehr auf der Oberfläche angelagert und in die Schicht eingebaut werden können. Erfolgreich konnte diese Strategie mit einem dünnen Polymerfilm umgesetzt werden. Dieser bestand aus Polyethylenoxid mit einer Thiolendgruppe (HS-PEO) (Abbildung 5.27). Dieses Polymer bildet eine so genannte Bürste (Brush) auf der Metalloberfläche, indem der Schwefel an das Metall bindet.

Beim SCMOL-Wachstum werden neue Moleküle stets an der Grenzfläche zum Metallsubstrat eingebaut, dadurch befindet sich der Polymerfilm immer an der Schichtoberseite. In Abbildung 5.28 ist das Schichtwachstum einer SCMOL mit dem Polymer HS-PEO schematisch dargestellt, die Schichtdickendarstellungen sind nicht maßstabsgetreu. Das obere Bild zeigt die Bindung des HS-PEO an der Oberfläche des Metalls. Das mittlere Bild stellt dar, wie sich aus einem Teil des Metalls ein SCMOL gebildet hat, der PEO-Brush verbleibt während des Wachstums an der Schichtoberseite. Das Metall ist noch nicht komplett verbraucht. Das letzte Bild zeigt eine komplett durchgewachsene

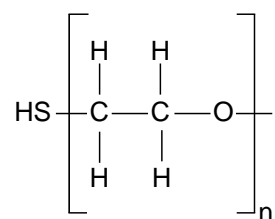


Abbildung 5.27: Thiolterminiertes Polyethylenoxid (HS-PEO),  $M_n=2000\text{ g/mol}$ .

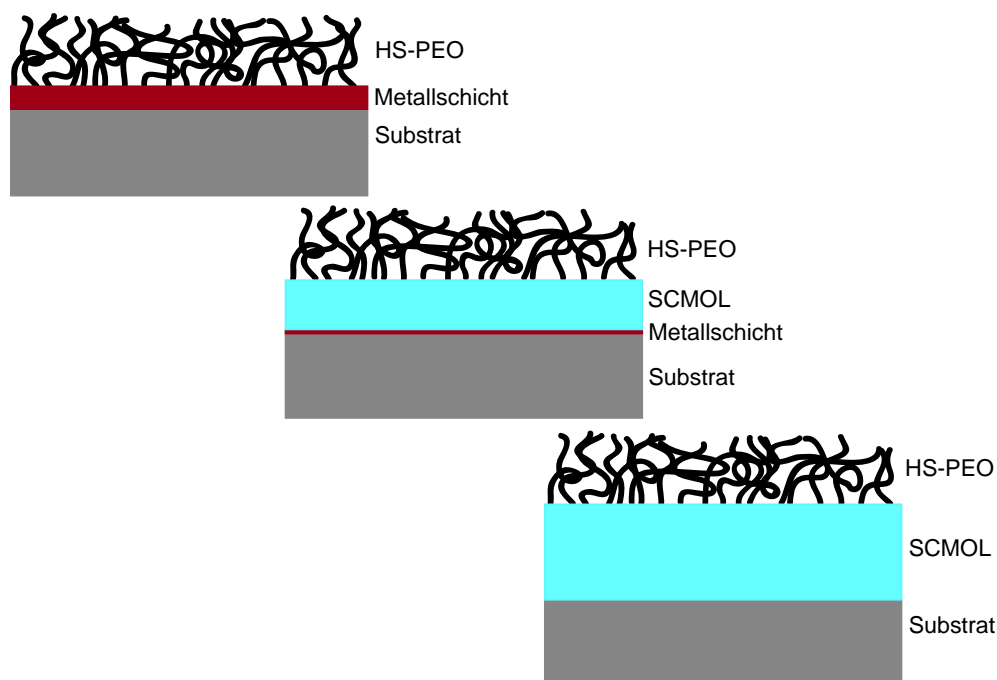


Abbildung 5.28: Schematische Darstellung der Schichtbildung mit einem Polymerfilm an der Schichtoberfläche. Das erste Bild zeigt die Bindung des Polymers (HS-PEO) an die Metalloberfläche. Im Zweiten sieht man, dass der größte Teil des Metalls in einen SCMOL umgewandelt wurde. Das Schichtwachstum erfolgt von unten nach oben, deshalb bleibt der PEO-Brush an der Schichtoberseite. Die dritte Abbildung zeigt den durchgewachsenen SCMOL mit HS-PEO an der Oberfläche der Schicht, das Metall wurde komplett verbraucht und in die Schicht eingebaut. Die Darstellung der Schichtdicken ist nicht maßstabsgetreu.

SCMOL, der Polymerfilm befindet sich immer noch auf der SCMOL-Oberfläche.

Eine mit HS-PEO hergestellte Lösung (Abschnitt 4.3) wurde mit Gold getestet. Dazu wurde 30 nm Gold auf Silizium aufgedampft und sofort nach dem Aufdampfen der Wasserkontaktwinkel gemessen. Er betrug etwa  $70^\circ \pm 3^\circ$ , was ein typischer Wert für Gold ist und in der Literatur mit  $62^\circ \pm 6^\circ$  angegeben wird [102, 103]. Weitere Goldproben wurden unterschiedlich lange von 1 min bis mehreren Stunden in eine HS-PEO-Lösung gelegt. Wenn sich ein kompletter HS-PEO-Film auf der Goldschicht ausgebildet hatte, lag der Wasserkontaktwinkel bei etwa  $30^\circ \pm 5^\circ$ , was schon nach 5 min der Fall war. Der Literaturwert liegt hier bei  $34^\circ \pm 11^\circ$  [102, 103]. Bei den Kupfer- und Silberschichten wurden auch vor- und nach der HS-PEO-Behandlung der Wasserkontaktwinkel gemessen. Bei Messungen ohne HS-PEO konnte eine starke Streuung der Winkelwerte beobachtet werden, was vermutlich auf die schnelle Oxidation dieser Metalle zurückzuführen ist und auch während der Messung zu einer Verfälschung bzw. Veränderung der Benetzungseigenschaften führte. Wurden die Silber- und Kupferschichten sofort in eine PEO-Lösung gelegt, so konnten schon nach etwa 15 min Kontaktwinkel von etwa  $30^\circ \pm 5^\circ$  beobachtet werden, was auf eine zuverlässige Belegung der Oberfläche mit PEO-Molekülen schließen lässt.

Die Proben wurden zunächst für 15–45 min in eine HS-PEO-Lösung getaucht und wurden danach für das Schichtwachstum in die frisch vorbereitete DDP-Lösung für etwa



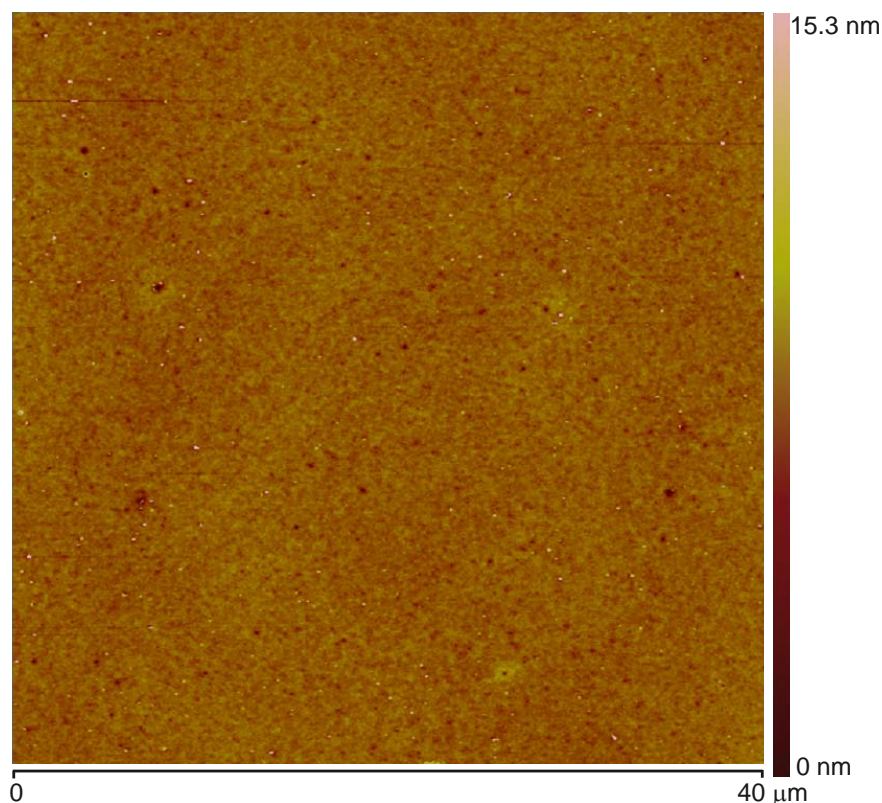


Abbildung 5.29: AFM-Topographiebild einer DDP-Schicht mit einem PEO-Brush auf der Schichtoberfläche. Der SCMOL ist sehr homogen und es befinden sich keine Ablagerungen auf der Schichtoberfläche.

2–4 h eingetaucht. Bei einem beschleunigten Schichtwachstum (thermische (60 °C) oder elektrochemische Aktivierung) konnte – im Vergleich zu einem Wachstum ohne Filterschicht – eine deutliche Verminderung der Oberflächenrauigkeit beobachtet werden. Die Lösungen zeigten nach dem Wachstum eine geringe gelbliche Verfärbung ohne sichtbaren Niederschlag.

Um einen Eindruck von der Schichtoberfläche einer solchen Probe zu vermitteln, ist in Abbildung 5.29 ein AFM-Topographiebild zu sehen. Die Schicht ist in ihrer Dicke sehr homogen und hat keinerlei Ablagerungen auf der Oberfläche. Die Rauigkeit der gesamten Oberfläche hat einen RMS-Wert von 0.688 nm bei einer gesamten Schichtdicke von 50 nm. Eine Schicht, die mit einem PEO-Brush gewachsen wurde, besitzt im Vergleich zu der ohne PEO-Brush eine etwa halb so große Oberflächenrauigkeit.

Diese Polymerschicht hat folgende Auswirkungen auf das Schichtwachstum: ein Anlagern der Polymere auf die SCMOL-Oberfläche ist nicht mehr möglich und die Moleküle gelangen langsamer an die Grenzfläche von Metall/SCMOL wodurch eine höhere Ordnung innerhalb der Schicht erreicht wird. Eine Anlagerung und Verankerung der aus dem DDP-Molekül gebildeten Polymere ist durch die Polymerfilterschicht nicht mehr möglich, da keine Angriffspunkte (Fehlstellen) der Schichtoberfläche zugänglich sind. Aufgrund der Filterschicht könnten die Moleküle mehr Zeit benötigen um an die Grenzfläche Metall/SCMOL zu gelangen. Die Schichten wachsen langsamer, wodurch eine höhere Ord-



nung erzielt wird. Vermutlich werden auch nur kleinere Moleküle (Monomere, Dimere) von der Filterschicht durchgelassen. Durch das verlangsamte Schichtwachstum entstehen keine oder nur wenige Polymere. Dadurch ist keine oder nur eine geringe Niederschlagsbildung zu beobachten. Dies könnte daran liegen, dass der durch das Schichtwachstum entstehende Sauerstoff durch die Filterschicht in konzentrierter Form vorliegt und sich so weniger Polymere bilden können.

Bei dem elektrochemisch aktivierten Wachstum konnte eine deutlich Verringerung der Niederschlagsbildung beobachtet werden.

Durch die Verwendung des PEO-Brush auf der Schichtoberfläche konnte:

- das Wachstum von Kristallen verhindert werden.
- der Einbau und die Bildung von Polymeren auf ein Minimum reduziert werden. Das Resultat sind glattere und homogenere Schichtoberflächen.
- die Oberflächenrauigkeit dadurch halbiert werden.
- auch bei thermischer und elektrochemischer Aktivierung glatte und homogene Schichten erzeugt werden.
- eine gute Reproduzierbarkeit der Schichten erreicht werden.

Der einzige Nachteil dieser Filterschicht ist, dass sich die Wachstumszeiten in etwa verdoppeln, da die Moleküle vermutlich länger brauchen um an die Grenzfläche Metall/SCMOL zu diffundieren.

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle mit ihren unterschiedlichen Eigenschaften vorgestellt. Die aus den Molekülen hergestellten SCMOLs besitzen unterschiedliche Brechungsindizes und Schichtdickenverstärkungsfaktoren. Die DTE-SCMOLs haben einen Brechungsindex von 2.1 ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) und der Schichtdickenverstärkungsfaktor liegt bei 10. Der Brechungsindex von den DDP-SCMOLs liegt bei 1.7 ( $\lambda = 32 \text{ nm}$ ) und zeigen einen Verstärkungsfaktor von 12. Der Schichtdickenverstärkungsfaktor ist von der Moleküllänge abhängig: je länger das Molekül um so größer ist der Verstärkungsfaktor. Die DDP-SCMOL zeigten einen größeren Verstärkungsfaktor als von der Moleküllänge zu erwarten war, da außer den Monomeren vermutlich auch Dimere mit in die Schicht eingebaut werden (es wird von einem laminaren Schichtaufbau ausgegangen).

Die beiden verwendeten Moleküle haben jeweils unterschiedliche Wachstumszeiten, die auch vom verwendeten Metall abhängig sind. Die Wachstumsdauer um eine 30 nm dicke Metallschicht bei Raumtemperatur in eine 300 nm dicke DTE-SCMOL umzuwandeln lag mit Silber bei zwei Wochen, während mit Kupfer eine Woche benötigt wurde. DDP zeigte ein schnelleres Wachstum: um 30 nm Metall in 360 nm SCMOL umzuwandeln wurde bei Silber ein voller Tag benötigt, während bei Kupfer nur 10 h dazu nötig waren. Die Schichten waren sehr glatt und kompakt.

Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C konnte eine Verdoppelung der Wachstumsgeschwindigkeit bei beiden Molekülen beobachtet werden.

Da eine Oxidschicht auf dem Metallfilm für das Schichtwachstum vermutlich notwendig ist, wurde eine Methode entwickelt mit der eine kontinuierliche Oxidation der Metallschicht gewährleistet ist und dadurch ein noch schnelleres Wachstumsverhalten zu erwarten ist: die elektrochemische Aktivierung. Durch die Bereitstellung eines Potentials zwischen Anode (Metallschicht) und Kathode (Golddraht) konnte eine weitere Beschleunigung des Wachstums bzgl. der Temperaturerhöhung erzielt werden. Durch die elektrochemische Methode ergaben sich folgende Beschleunigungsfaktoren für die unterschiedlichen Systeme (bzgl. der Wachstumsgeschwindigkeit bei RT): DTE/Ag  $\approx$  34, DTE/Cu  $\approx$  28, DDP/Ag  $\approx$  6 und DDP/Cu  $\approx$  5. Die DTE-basierten Schichten sind trotz des stark beschleunigten Wachstums glatt und kompakt.

Eine unter schlechten Bedingungen (oxidierte Metalloberfläche und Lösung) gebildete SCMOL wird sehr rau. Während des Schichtwachstums entsteht in der Lösung ein gelber Niederschlag, der sich mit zunehmender Wachstumszeit verstärkt. Die Schichtoberfläche wird rauher, weil vermutlich die niederschlagsbildenden Moleküle mit in die Schicht eingebaut werden. Die Niederschlagsbildung findet in der Nähe der Schichtoberfläche statt und ist beendet wenn das Schichtwachstum abgeschlossen ist. Wird eine neue Probe in die Lösung gegeben beginnt die Niederschlagsbildung von neuem. Die Rauigkeit entsteht durch kristalline Ablagerungen auf der Oberfläche. Die Kristalle sind aus organischen Bestandteilen aufgebaut, die molekülspezifisch sind. Mit zunehmender Schichtdicke kann eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit beobachtet werden. Bei dünneren Schichten sind die Kristalle kleiner als bei dickeren. Die Anzahl der Nukleationspunkte ist annähernd gleich. Das Kristallwachstum endet wenn auch das Schichtwachstum abgeschlossen ist. Die Kristallbildung könnte mit dem entstehenden Sauerstoff, der sich durch den Verbrauch des Metalloxids bilden könnte, gekoppelt sein. Denn bei abgeschlossenem Schichtwachstum wachsen die Kristalle nicht mehr weiter. Wird eine neue Probe in die Lösung gegeben bilden sich von neuem Kristalle auf der Oberfläche. Die Kristalle sind fest mit der Schicht verbunden und können auch nicht mechanisch mit dem Snowjet entfernt werden.

Die idealen Bedingungen für die Herstellung glatter DDP-SCMOL sind zum einen frisch angesetzte Lösung mit geringer Oxidation und frisch aufgedampfte Metallschichten. Durch ein beschleunigtes Schichtwachstum durch Temperaturerhöhung oder elektrochemische Aktivierung kann hier bei DDP wiederum eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit, die mit einer Niederschlagsbildung verbunden ist, beobachtet werden. Die Rauigkeit resultiert vermutlich aus dem Einbau von polymerisierten Molekülen in die Schicht, wobei der Niederschlag vermutlich aus den polymerisierten Molekülen besteht.

Durch die Einführung einer Filterschicht an der Metalloberfläche vor dem Wachstum, die aus einem Polymerbrush (Polyethylenoxid) besteht, konnte der Einbau und die Bildung von Dithiol-Polymeren deutlich reduziert werden. Man erhält dadurch glattere und homogenere Schichten. Bei einer glatten SCMOL, die sich unter idealen Bedingungen gebildet hatte konnte mit dem Polymerbrush die Oberflächenrauigkeit halbiert werden. Bei der Schichtbildung unter schlechten Bedingungen, wie oxidierte Lösung und Metall oder thermische und elektrochemische Aktivierung erhält man mit der Filterschicht glatte Schichten. Und es konnte während der Schichtwachstums keine Niederschlagsbildung mehr beobachtet werden. Lediglich bei der elektrochemischen Aktivierung war noch eine leichte Niederschlagsbildung zu beobachten.



## 6 SCMOL-Wachstum auf gekrümmten Oberflächen

### 6.1 Kupferkugeln

Um das Schichtwachstum der SCMOLs genauer zu untersuchen würden sich gekrümmte Oberflächen sehr gut eignen. Durch die Entstehung von Kupferkugeln, sog. „Droplets“, während des Aufdampfvorgangs konnten gekrümmte Oberflächen auf einer Metalloberfläche erzeugt werden (Abschnitt 4.2). Aufgrund ihrer hohen Symmetrie eignen sich diese Kugeln sehr gut zur Untersuchung des Schichtwachstums. In Abbildung 6.1 ist eine aufgedampfte Kupferschicht mit eingebetteten Kugeln zu sehen. Die Filmdicke der Metallschicht beträgt etwa 30 nm und man sieht, dass die Kugeln sehr unterschiedliche Durchmesser von etwa 200 nm bis 11  $\mu\text{m}$  besitzen. Die Aufdampfparameter konnten so gewählt werden, dass sich während des gesamten Aufdampfvorgangs die Kugeln bildeten und zu unterschiedlichen Zeiten auf der Substratoberfläche landeten. Dies hatte zur Folge, dass die Kugeln unterschiedlich tief in der Metallschicht eingebettet waren. Die Kugeln, die am Anfang des Metallschichtwachstums auf der Oberfläche landeten, waren

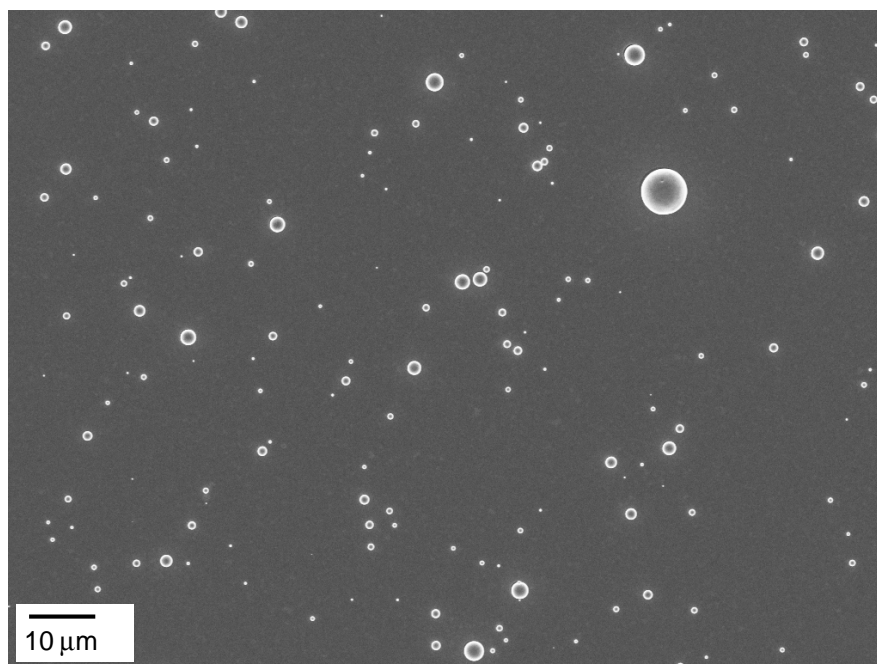


Abbildung 6.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer etwa 30 nm dicken Kupferschicht mit Kupferkugeln. Die Kugeln haben unterschiedliche Durchmesser (200 nm–10  $\mu\text{m}$ ) und sind über die gesamte Oberfläche verteilt. Die Beschleunigungsspannung betrug 10 kV.

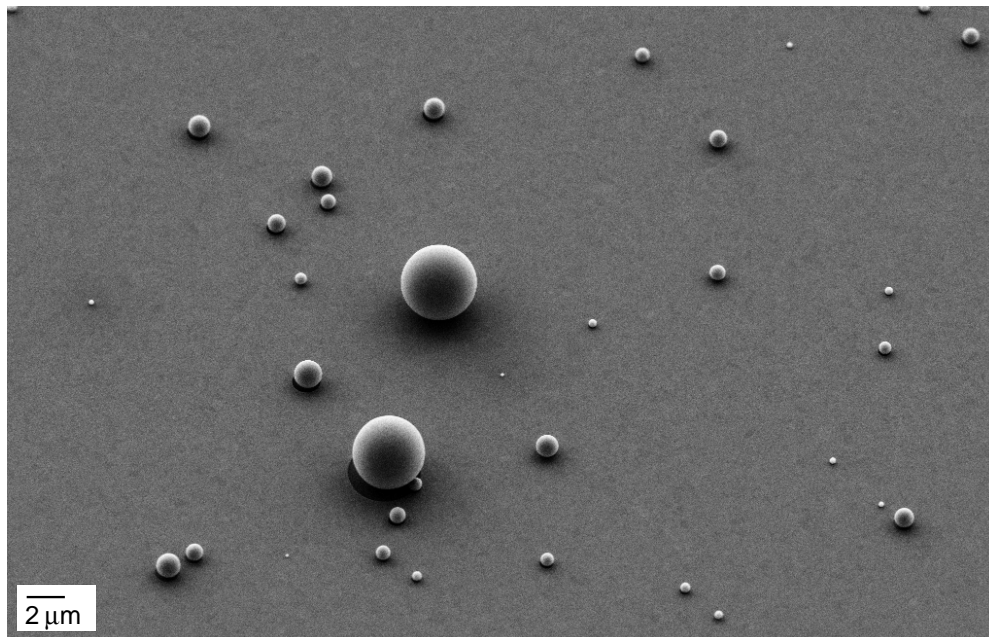


Abbildung 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (10 kV) einer Kupferschicht mit eingebetteten Kupferkugeln, der Aufnahmewinkel betrug  $40^\circ$ .

tiefer im Metallfilm eingebettet, als Kugeln die erst später gebildet wurden. Kugeln, die sich am Ende des Aufdampfvorgangs bildeten, wurden direkt auf der Metalloberfläche angelagert.

Betrachtet man die Probe aus Abbildung 6.1 mit einem Aufnahmewinkel von  $40^\circ$  (Abbildung 6.2) so sieht man, dass die Kupferkugeln trotz des Aufpralls auf die Schichtoberfläche eine sehr symmetrische Form besitzen. Auf der Oberfläche konnten aber auch teilweise deformierte Kugeln entdeckt werden. Die REM-Aufnahme in Abbildung 6.3 (Aufnahmewinkel  $40^\circ$ ) zeigt eine solche gestauchte bzw. deformierte Kugel. Im Bereich des Auftreffpunktes lag bereits eine kleine Kugel.

In der rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abbildung 6.4, mit Neigungswinkel von  $20^\circ$ , kann man die Abschattung der Bedampfung durch die Kugeln deutlich erkennen. Die kleine Kugel besitzt einen scharfen Aufdampfgradienten mit einer Stufe (vergrößerten Aufnahme in Abbildung 6.4). Die Gradientenstufe ist vermutlich durch die Landung der größeren Kugel auf der kleineren Kugel entstanden nachdem ein Teil

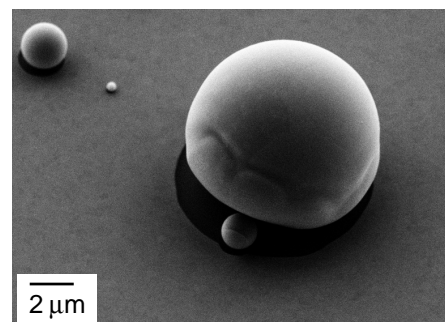


Abbildung 6.3: In dieser Abbildung mit dem REM (10 kV, Aufnahmewinkel  $40^\circ$ ) lag im Auftreffpunkt der größeren Kugel eine kleine Kugel. Die auftreffende Kugel wurde deformiert.

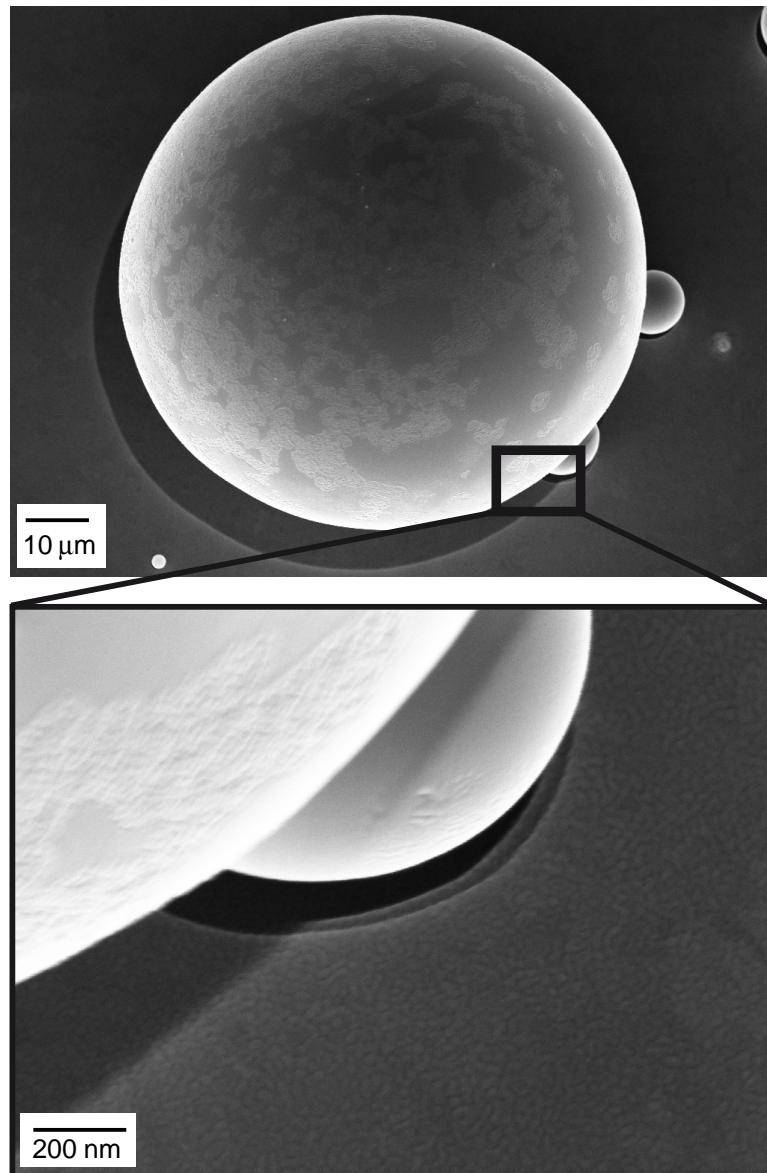
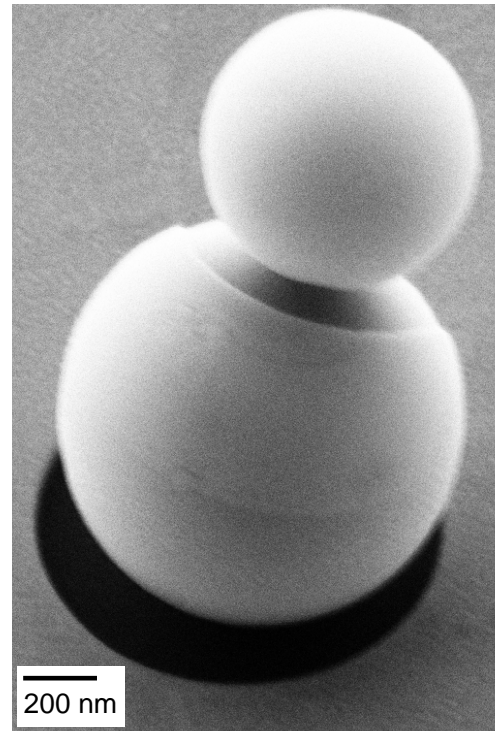


Abbildung 6.4: Aufnahme mit dem REM bei 10 kV. Aufgrund des Einfallswinkels von  $20^\circ$  kann man sehr gut den Abschattungsbereich unterhalb der Kugeln sehen. Unter der kleinen Kugel hatte sich ein scharfer Aufdampfgradient gebildet. In der vergrößerten Aufnahme ist er als kreisförmige Stufe erkennbar. Bei der großen Kugel ist aufgrund des großen Abstandes zwischen Kugel und Oberfläche ein Aufdampfgradient mit geringer Randschärfe entstanden.

des Kupfers aufgedampft war. Durch den Aufprall hatte sich die kleine Kugel nach links verschoben, wodurch diese Gradientenstufe entstanden ist. Durch einen größeren Abstand der größeren Kugel zur Schichtoberfläche ist hier kein scharfer Aufdampfgradient entstanden.

Wenn die Kugeln während des Aufdampfvorgangs und nicht am Ende dieses Prozesses auf der Oberfläche landen, wird der Bereich der Kugel, der nicht abgeschattet ist, auch

Abbildung 6.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (10 kV) mit einem Einfallswinkel von  $40^\circ$ . Die Doppelkugel hatte sich entweder vor dem Aufprall in Flugphase oder durch einen gemeinsamen Aufprall an der gleichen Stelle gebildet. Sie wurde noch nachträglich mit Kupfer bedampft, da der Aufdampfprozess noch nicht abgeschlossen war. Der Abschattungs-bereich auf der unteren Kugel, der durch die obere Kugel verursacht wurde, ist deutlich zu sehen.



mit Kupfer bedampft. Dies kann man deutlich in Abbildung 6.5 an der Doppelkugel sehen. Die Doppelkugel hat sich entweder vor dem Aufprall auf die Schicht während der Flugphase oder (wahrscheinlicher) durch die Landung der kleineren Kugel auf der Größeren gebildet. In der Abbildung ist der abgeschattete Bereich auf der unteren Kugel, der durch die obere Kugel verursacht wurde, deutlich zu sehen. Die Dicke der auf die Kugeln aufgedampften Kupferschicht ist abhängig vom Auftreffzeitpunkt der Kugel auf die Schichtoberfläche und der noch aufzudampfenden Metallfilmdicke. Je früher die Kugeln auf die Oberfläche landen um so dicker ist der Kupferfilm der auf die Kugeln aufgedampft wurde. Auch hier ist wieder der Abschattungs-bereich unterhalb der Kugel zu sehen.

### Diskussion

In Abbildung 6.6 ist schematisch in vier Schritten die Bildung einer Kupferschicht mit verschieden tief eingebetteten Kupferkugeln dargestellt. In a) sieht man, dass sich schon am Anfang der Bedampfung Kupferkugeln auf dem Substrat anlagern. Die Durchmesser der Kupferkugeln reichen von etwa 200 nm bis 11  $\mu\text{m}$ . Im weiteren Aufdampfverlauf, dargestellt in b–d, wird die Metallschichtdicke sukzessive dicker während gleichzeitig ankommende Kugeln in diese Kupfermatrix eingebettet werden. Wegen dieser gleichzeitigen Abscheidung von Metaldampf und Metallkugeln werden diese unterschiedlich tief in die Metallschicht eingebettet.

Da nicht erstarrte Kugeln beim Aufprall vermutlich leicht deformieren würden, kann davon ausgegangen werden, dass diese Kugeln zum größten Teil erstarrt sind, wenn sie auf der Oberfläche auftreffen. Landet eine nicht vollständig erstarrte Kugel auf der

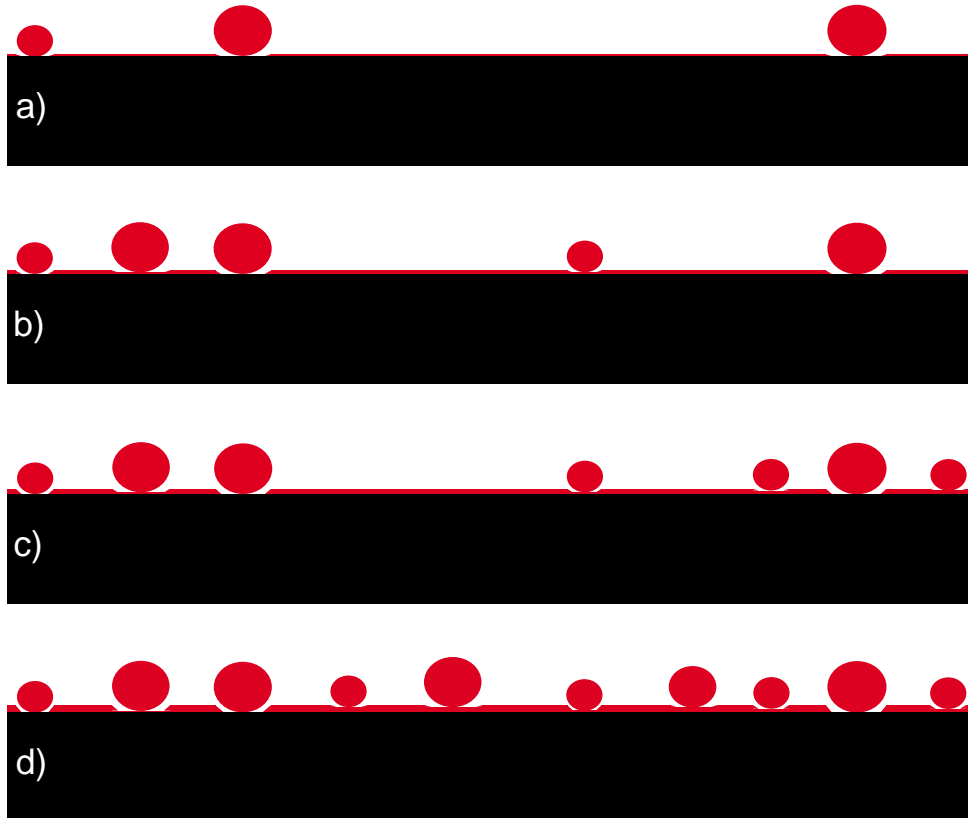


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der Bildung einer Kupferschicht mit eingebetteten Kupferkugeln. Die Schichtdicken und Kugeldurchmesser sind nicht maßstabsgetreu abgebildet. In den Bildern a–d sind unterschiedliche Stadien des Aufdampfens der Metallschicht zu sehen. In a) sieht man, dass während sich die ersten Kupferatome (rote Schicht) auf der Substratoberfläche (schwarz) anlagern, auch schon Kupferkugeln (rote Kugeln) mit abgeschieden werden. Sie besitzen Durchmesser von etwa 200 nm bis 11  $\mu\text{m}$ . In den Bildern b–d sieht man das weitere Fortschreiten des Aufdampfvorgangs bei dem weitere Kupferatome und -kugeln auf der Oberfläche abgeschieden werden. Dadurch erhält man eine Kupferschicht mit unterschiedlich tief eingebetteten Kugeln. Die Kugeln die zuerst auf der Oberfläche landen, sind am tiefsten in die Kupfermatrix eingebettet.

Oberfläche so wird sie deformiert: ihre kinetische Energie wird in Deformations- und Wärmeenergie umgewandelt. Eine besonders große Deformation kann bei einer erstarrten Kugel entstehen, wenn wie in Abbildung 6.3 eine kleine Kugel in der Aufprallfläche liegt und dadurch ein hoher Aufpralldruck und ein Drehmoment bei der Landung erzeugt wird.

## 6.2 SCMOL-Bildung auf Kugeln

Zur Beobachtung des SCMOL-Schichtwachstums auf gekrümmten Oberflächen wurden Kupferproben mit den eingebetteten Kugeln DTE- und DDP-Lösungen ausgesetzt. Die Lösungen wurden wieder in den Standardkonzentrationen verwendet (Abschnitt 4.3).



Da die Durchmesser der Kupferkugeln mit etwa 200 nm bis 11  $\mu\text{m}$  deutlich größer als die Metallfilmdicke waren, ist eine komplette Umwandlung der Kupferkugeln in SCMOLs während der typischen Umwandlungszeit des Metallfilms nicht zu erwarten. Die Kupferschichten waren etwa 30 nm dick und die Proben blieben so lange in der Lösung bis sich das Metall der Schicht in eine SCMOL umgewandelt hatte, dies konnte anhand der Interferenzfarbe überprüft werden. Die Wachstumszeit sind in Abschnitt 5.4.3 angegeben. Wurde dagegen die Proben etwas länger in der Lösung gelassen um ein längeres Wachstum der Schicht auf den Kugeln zu gewährleisten, so hat sich der Film meist teilweise vom Substrat abgelöst. Der Grund hierfür ist möglicherweise, dass eine vollständig durchgewachsene metallorganische Schicht eine geringere Haftung auf dem Substrat besitzt als ein Metallfilm. Die SCMOL kann sich somit teilweise oder komplett vom Substrat ablösen.

In Abbildung 6.7 ist eine solche Schicht zu sehen. Diese Seitenansicht eines freitragenden Filmes wurde durch das Ablösen und Aufrollen des Filmes ermöglicht. Auf der Oberfläche befinden sich Kugeln mit verschiedenen Durchmessern, die unterschiedlich tief in die Schicht eingebettet sind. Da sich auf der Oberfläche der Metallschicht und den Kugeln gleichzeitig eine SCMOL bildet, sollte der Zwischenraum unter den Kugeln schnell zuwachsen und dies müsste zu Verspannungen innerhalb der Schicht führen, die wiederum Risse in der Schicht erzeugen würden.

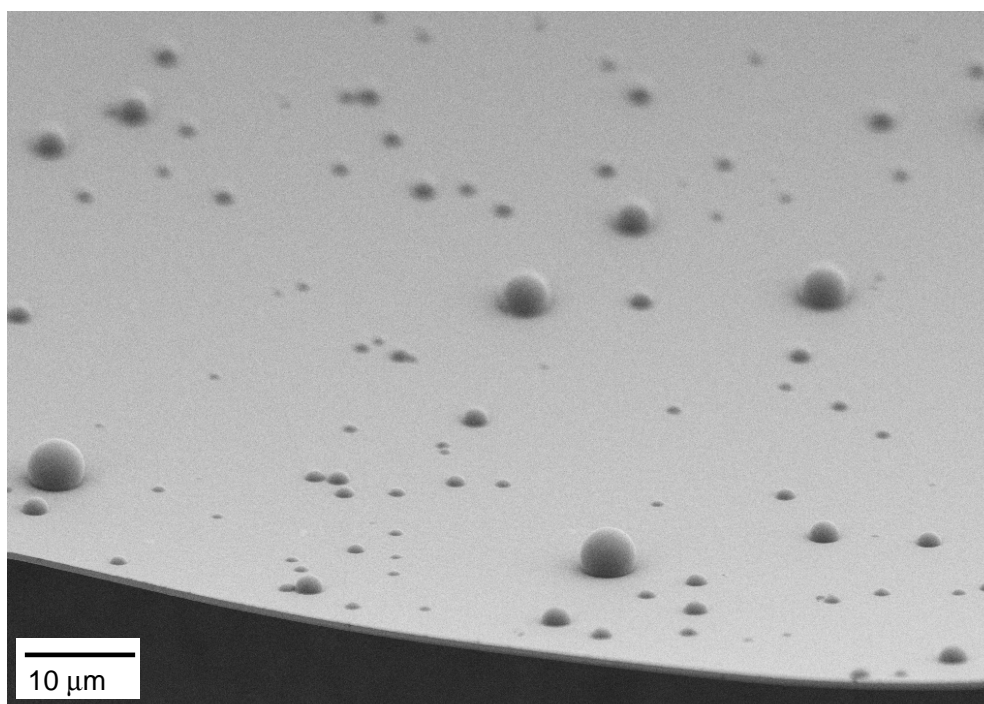


Abbildung 6.7: REM-Aufnahme einer DTE-Schicht mit eingebetteten Kugeln bei 2 kV. Eine etwa 30 nm dicke Kupferschicht mit Kupferkugeln wurde in eine DTE-Lösung gelegt. Auf der Oberfläche der Metallschicht und den Kugeln hat sich eine SCMOL gebildet. Die Seitenansicht wurde durch das teilweise Ablösen des Films vom Substrat ermöglicht. Auf der Oberfläche befinden sich Kugeln mit unterschiedlichen Durchmessern, die wiederum unterschiedliche tief in die SCMOL eingebettet sind.

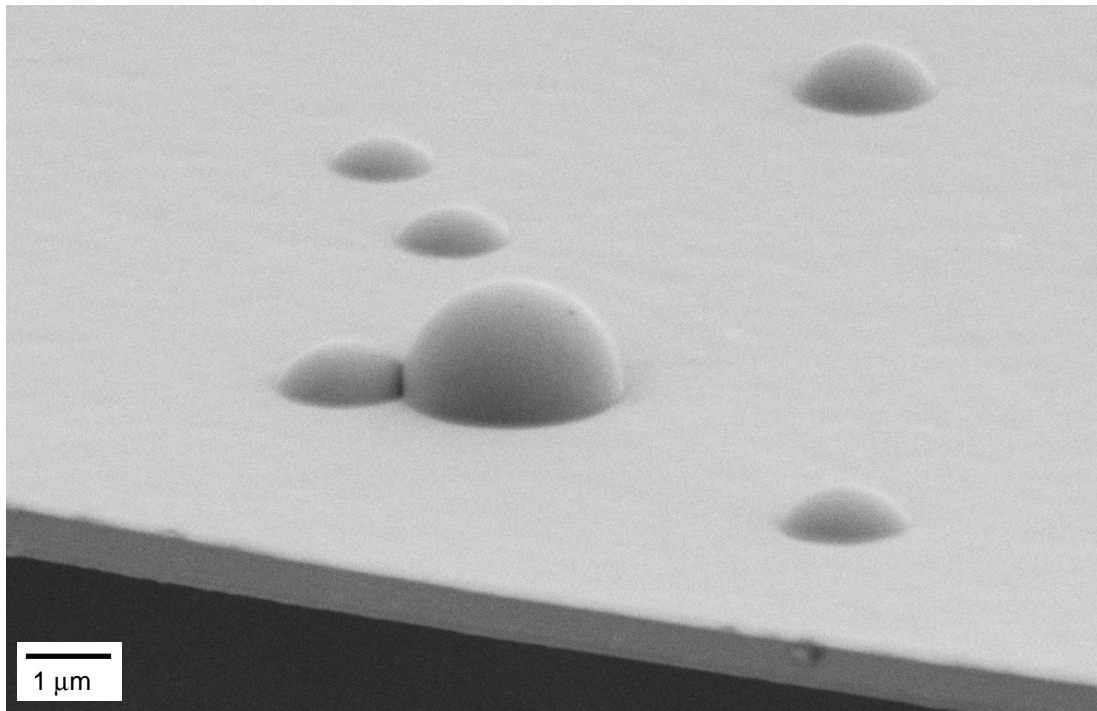


Abbildung 6.8: Vergrößerte rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (2kV) der gleichen Probe von Abbildung 6.7. Es sind keine Risse in der Schicht zu sehen.

Wie in Abbildung 6.8 zu sehen sind keinerlei Risse oder plastische Deformation der SCMOL bei dieser Vergrößerung zu sehen. Die Schicht auf der planaren Oberfläche und den Kugeln ist glatt. Es konnten keinerlei Wülste oder Hügel um die Kugel beobachtet werden. Bemerkenswert ist, dass die Kugeln im umgebenden SCMOL zu versinken scheinen. Folglich ist die Schichtwachstumsgeschwindigkeit des umgebenden SCMOLs größer als auf der Kugeloberfläche.

In Abbildung 6.9 ist eine Kugel zu sehen, die gegen Ende des Aufdampfprozesses auf der Oberfläche gelandet ist. Dadurch, dass sie erst sehr spät auf der Metalloberfläche gelandet ist, ist sie nicht tief in die Schicht eingebettet, sondern liegt auf der Schichtoberfläche auf. Nach der Abscheidung wurde noch etwas Kupfer aufgedampft, was an der kreisförmigen Vertiefung unter der Kugel zu erkennen ist. Dieser Bereich war von einer weiteren Bedampfung abgeschattet, weshalb sich hier weniger Kupfer befand. Dadurch hatte sich hier eine dünnere SCMOL gebildet, als auf der umliegenden Schichtoberfläche. Dieser Bereich ist in Abbildung 6.9 vergrößert dargestellt. Unterhalb der Kugel ist deutlich eine SCMOL-Bildung zu erkennen.

Eine mit SCMOL bewachsene, bei der Landung deformierte Kugel ist in Abbildung 6.10 zu sehen. Auch hier konnte ein Erhalten der Form beobachtet werden. Da sie nicht tief in den Film eingebettet ist, muss sie sich erst am Ende des Aufdampfvorgangs angelagert haben. Die vorgegebenen Formen der Kupferkugeln bleiben durch das Schichtwachstum erhalten.

Da die Kugeln im Verhältnis zur Metallfilmdicke deutlich größer sind, ist ein Durchwachsen der Kugeln nicht zu erwarten. Daher sollten die Kugeln einen Kupferkern be-

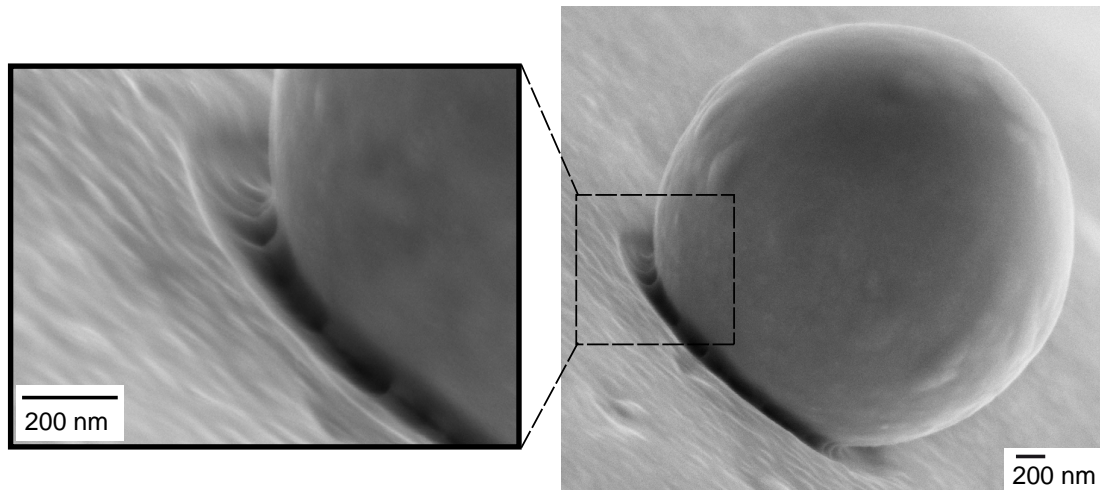


Abbildung 6.9: REM-Aufnahme (5 kV) einer gewachsenen Kugel die sich im späteren Verlauf des Aufdampfprozesses gebildet hatte. Die DTE-SCMOL hatte sich vom Substrat abgelöst und so die Seitenansicht ermöglicht. Die kreisförmige Vertiefung um die Kugel, ist durch die Abschattung der Kugel durch ein nachträgliches Bedampfen entstanden. Hier hatte sich eine dünnere metallorganische Schicht gebildet, als auf der umliegenden Schicht. Auch unter der Kugel kann man eine Schichtbildung erkennen.

sitzen, der von einer SCMOL-Hülle umgeben ist.

In Abbildung 6.11 ist die Schicht exakt in der Mitte einer Kugel gerissen und man kann dadurch sehr genau das Innere einer SCMOL-Kugelschale betrachten. Man kann erkennen, dass diese Kugel aus zwei unterschiedlichen Materialien besteht, einem Kern und einer Hülle. Die Kugelhülle ist mit der umgebenden SCMOL-Schicht verbunden und es sind wiederum keine Risse in der Schicht zu erkennen. Die Hülle scheint homogen um den Kern gewachsen zu sein.

In Abbildung 6.12 sieht man zwei Kugelhälften ohne Kugelkern. Hier kann der Bereich des Übergangs von umgebender SCMOL auf die SCMOL der Kugel genauer betrachtet werden. In Abbildung 6.12(a) handelt es sich um eine DTE-, in Abbildung 6.12(b) um eine DDP-SCMOLs. In beiden Fällen wurde das komplette Kupfer verbraucht und der Film hatte sich vom Substrat abgelöst. Der Übergang zwischen planarer Schicht und

Abbildung 6.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (5 kV) einer gewachsenen deformierten Kupferkugel. Die Kugel ist an der Unterseite abgeflacht und liegt auf der Oberfläche, da sie sich am Ende des Aufdampfens angelagert hatte. Die vorgegebene Form der Kugeln bleibt durch das Wachstum erhalten.

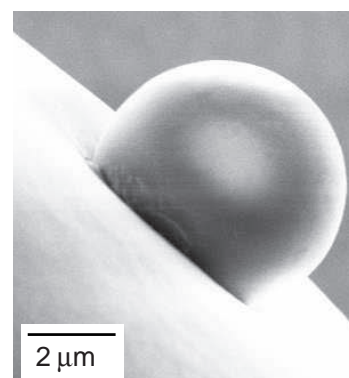
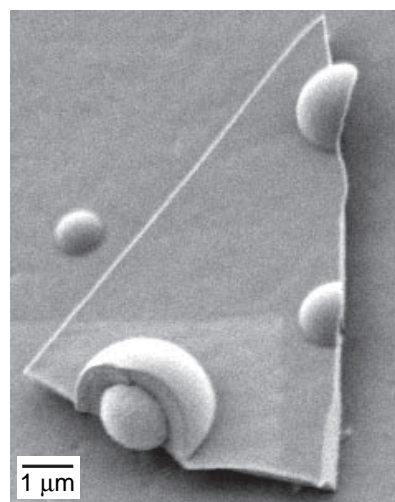
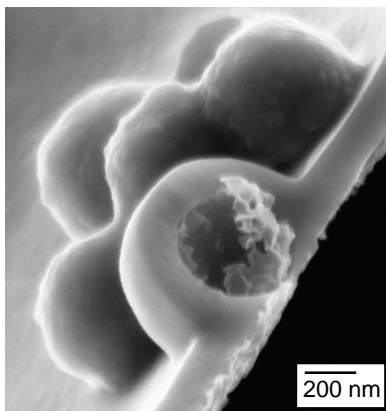


Abbildung 6.11: REM-Aufnahme (2 kV, Einfallswinkel 30°) einer gewachsenen Kugelhälfte. Die Hälfte der Kugel besteht vermutlich aus zwei unterschiedlichen Materialien, einer Hülle und einem Kern. Die Hülle könnte aus einem DTE-SCMOL bestehen, während der Kern aus dem nicht verbrauchten Kupfer aufgebaut sein könnte. Die Hülle ist homogen ohne Risse um die Kugel gewachsen.

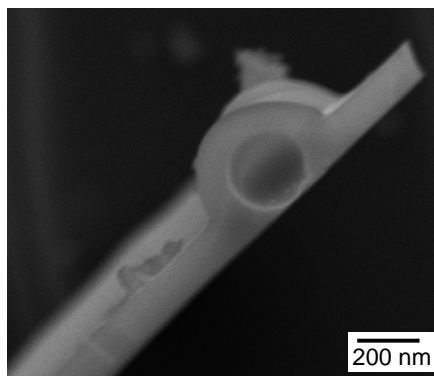


Kugel ist nicht deformiert und ohne Risse. Am Auflagepunkt der Kugeln ist nur sehr wenig SCMOL gewachsen. Die SCMOL-Schicht unter den Kugeln ist der Kugelform angepasst, die Kugeln sind also in eine SCMOL-Matrix eingebettet. Die Kugelhülle wirkt dünner als die umgebende SCMOL. Diese Beobachtungen sind unabhängig vom eingesetzten Dithiol-Molekül.

Um einen Eindruck des Materials zu bekommen aus dem jeweils Kugelhülle und -kern aufgebaut sind, wurde eine elementspezifische Analyse durchgeführt. Dabei wurde eine Probe verwendet bei der die Kupferschicht (50 nm) mit den eingebetteten Kugeln



(a) DTE-SCMOL. Die Aufnahme wurde bei 5 kV gemacht.



(b) DDP-SCMOL. Dieses Bild entstand bei 10 kV.

Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen von zwei Kugelhälften ohne Kern. Die Kupferschicht wurde in beiden Fällen komplett in eine SCMOL umgewandelt und die Schicht hatte sich vom Substrat abgelöst. Im Übergangsbereich von planarer Schicht und Kugel sind keine Deformationen oder Risse zu sehen. Am Auflagepunkt der Kugeln hatte sich nur wenig SCMOL gebildet. Die metallorganische Schicht an der Kugelunterseite hatte sich der Kugelform angepasst. Die Kugelhülle hat eine geringere Dicke als die planare metallorganische Schicht.

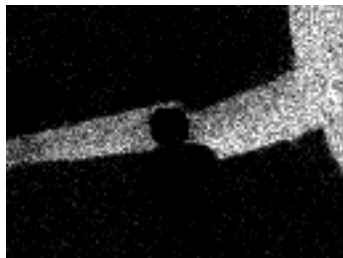
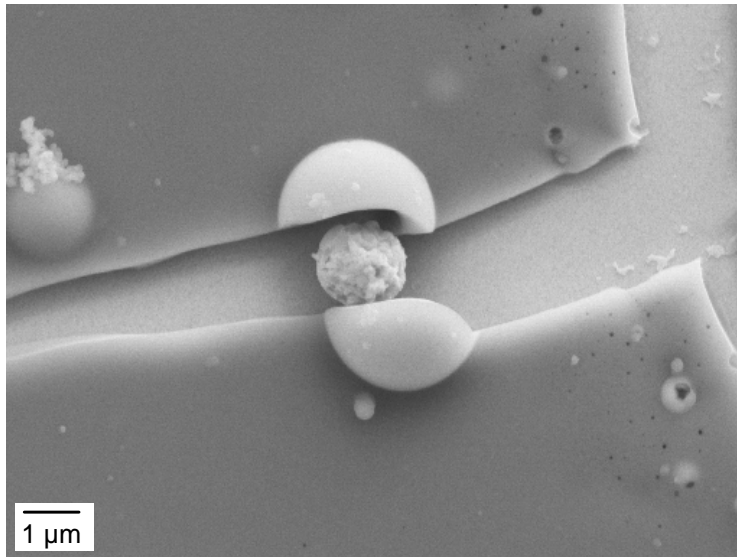
nicht direkt auf das Siliziumsubstrat aufgebracht wurde, sondern zuerst etwa 50 nm Gold aufgedampft wurde. Aus dem Kupfer hatte sich eine DDP-SCMOL gebildet, die sich teilweise vom Gold abgelöst hatte, wobei Risse in der SCMOL entstanden sind. Die REM-Aufnahme in Abbildung 6.13 zeigt den mit der Elementanalyse untersuchten Bereich der Probe. An dieser Stelle hatte sich in der SCMOL ein Riss gebildet: Der Kugelnkern hatte sich komplett von der Hülle gelöst und ist zwischen den beiden Hälften der Kugelhülle fixiert. Dieser Bereich wurde mit dem Mapping-Modus des EDX analysiert. Dabei wurde die Elementverteilung innerhalb eines Oberflächenbereichs gemessen. Die sechs Abbildungen unterhalb der REM-Aufnahme zeigen die jeweiligen Elementkonzentrationen in diesem Bereich; hellere Stellen bedeuten höhere Konzentration.

Signale der EDX-Messung für die SCMOL und Kugelnkern stammen nur von Röntgenemission aus der Schicht bzw. der Kugelnkern, da kein Silizium des Substrats nachweisbar war. Ob die Schicht wie der Kugelnkern vollständig erfasst wurde bleibt unklar, ist aber eher unwahrscheinlich. Im Elementverteilungsbild von Silizium kann man erkennen, dass nur im Bereich des Risses ohne Kugel die komplette Filmdicke bis ins Silizium gemessen wurde. Das Elementverteilungsbild für Gold zeigt, dass dieses Element auch nur im Bereich des Risses ohne Kugel nachgewiesen werden konnte. Bei Kupfer hingegen sieht man sehr gut die hohe Konzentration von Kupferatomen bei der Kugel, während wie erwartet im SCMOL eine geringere Dichte der Kupferatome vorhanden ist. Innerhalb des Risses konnte kein Kupfer nachgewiesen werden, was darauf hinweist, dass die Kupferschicht vor dem Reißen komplett in die SCMOL eingebaut wurde. Die molekülspezifischen Elemente, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, sind nur in der SCMOL enthalten. Auf der Kupferkugel konnten diese Elemente nicht nachgewiesen werden, was aber die Existenz von einer oder mehreren Monolagen des Moleküls auf der Kupferkugel nicht ausschließt, da dies unterhalb der Nachweisempfindlichkeit dieser Messmethode liegt. Die Messung zeigte, dass die Kugelnkerne aus Kupfer bestehen, während die Kugelhüllen und Schichten aus metallorganischem Material bestehen, dessen Zusammensetzung vom verwendeten Molekül und Metall abhängig ist.

Da Stellen, in denen der Film gerade in der Mitte einer Kugel reißt, sehr selten sind, wurden einige intakte, umwachsene Kugeln gezielt mit Focused Ion Beam (FIB) aufgeschnitten.

In der Abbildung 6.14 sind verschiedene Kugeln zu sehen, die mit FIB aufgeschnitten wurden. Bei den Aufnahmen wirken die Hüllendicken der Kugeloberseite viel dünner als in den anderen Bereichen, dieser Eindruck entsteht durch den Einfallswinkel von  $52^\circ$ . Es sind zwei verschiedene Arten von Kugeln zu sehen. Bei den ersten beiden Kugeln, A) und B), sind die Schichtdicken der SCMOLs auf der Oberfläche und den Kugeln nicht sehr dick. Die umgebenden Schichten sind noch nicht durchgewachsen; das Kupfer ist noch nicht komplett in einen SCMOL umgewandelt. Bei den beiden anderen Kugeln, C) und D), war die Probe länger in der Lösung – länger als das Kupfer der Schicht braucht, um sich komplett in eine SCMOL umzuwandeln. Dadurch hat sich das Schichtwachstum auf den Kugeln fortsetzen können, während es auf der umgebenden Schicht stagnierte, da dort kein weiteres Metall mehr vorhanden war. Die Dicke der Kugelhülle ist größer als die Dicke der planaren Schicht. Zwischen Kern und Hülle hatte sich ein Spalt gebildet. Der Spalt ist in Abbildung D) stärker ausgeprägt.

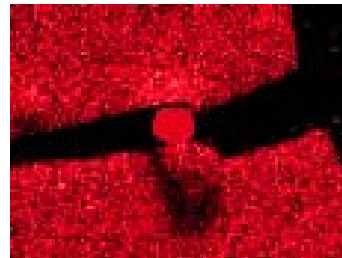
In Abbildung 6.15 wurde eine Kugel mehrmals mit FIB geschnitten. Im unteren Bereich der Kugel, indem die Kugelhülle und die planare Schicht aufeinander treffen, kann



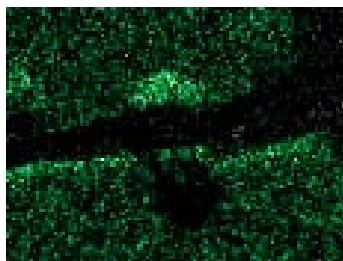
Si



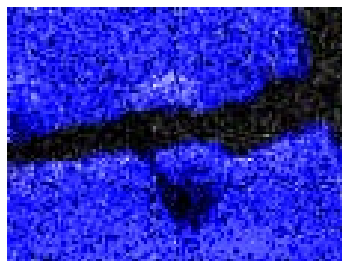
Au



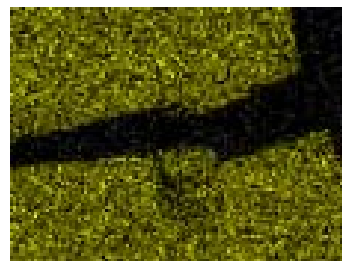
Cu



C



N



S

Abbildung 6.13: Elementspezifische Analyse einer Kupfer-SCMOL-Kugel. In der REM-Aufnahme ist der mit EDX-Mapping untersuchte Bereich zu sehen. Beim Ablösen des DDP-SCMOLs von der Goldschicht hatten sich Risse im Film gebildet und dabei an dieser Stelle den Kugelnkern aus der Kugelhülle freigelegt. Beim EDX-Mapping wurde die Elementverteilung innerhalb einer Fläche gemessen. Es sind die Elementverteilungsbilder von Silizium (weiß), Gold (braun), Kupfer (rot), Kohlenstoff (grün), Stickstoff (blau) und Schwefel (gelb) abgebildet. Silizium und Gold konnte nur innerhalb des Risses ohne Kugel nachgewiesen werden. Kupfer befindet sich nur in der Kugel und in der SCMOL. Dies zeigt, dass der Kupferfilm komplett in eine SCMOL umgewandelt wurde. Die organischen, molekülspezifischen Elemente befinden sich nur innerhalb der SCMOL. Die Messung ergab, dass beim Kugelnkern Kupfer nachgewiesen werden konnte, während die Kugelhülle und der Film aus metallorganischem Material bestehen.



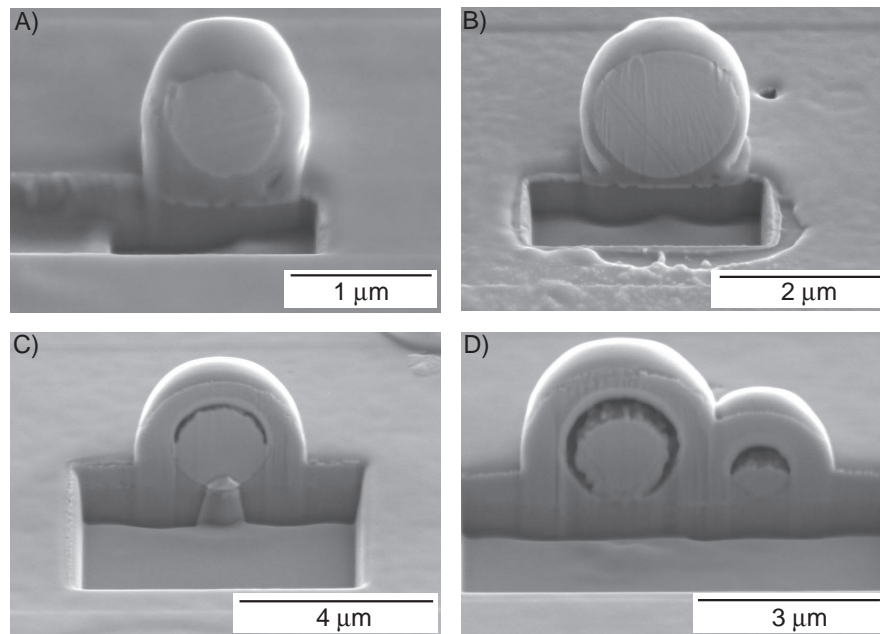


Abbildung 6.14: REM-Aufnahmen (5 kV, Einfallswinkel 52°) von Kugeln nach dem Aufschneiden mit FIB. Bei den ersten beiden Kugeln, A) und B), ist der Film nicht komplett durchgewachsen. Dadurch hat sich nur ein dünner Film auf der Oberfläche von Metallfilm und Kugeln gebildet. Bei den anderen Kugeln, C) und D), wurde die Probe etwas länger in der Lösung belassen als das Kupfer der Schicht benötigt, um komplett verbraucht zu werden. Dadurch konnte dort kein weiteres Schichtwachstum beobachtet werden, während die Schicht auf der Kugel weiter gewachsen ist. Deshalb ist die Kugelhülle dicker als die planare SCMOL. Zwischen Kugelhülle und Kern hatte sich ein Spalt gebildet.

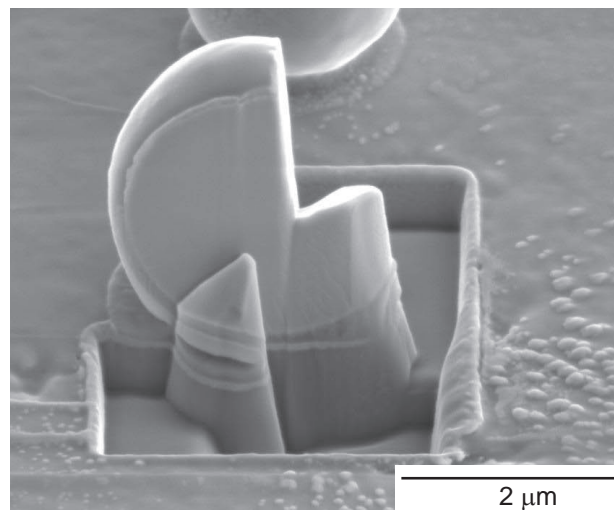


Abbildung 6.15: REM-Aufnahme einer mehrmals mit FIB geschnittenen Kugel. Im unteren Bereich der Kugel, wo die Kugelhülle und die Schicht aufeinandertreffen, ist eine klare Trennung der SCMOLs – vom Substrat und von der Kugelunterseite – zu beobachten.

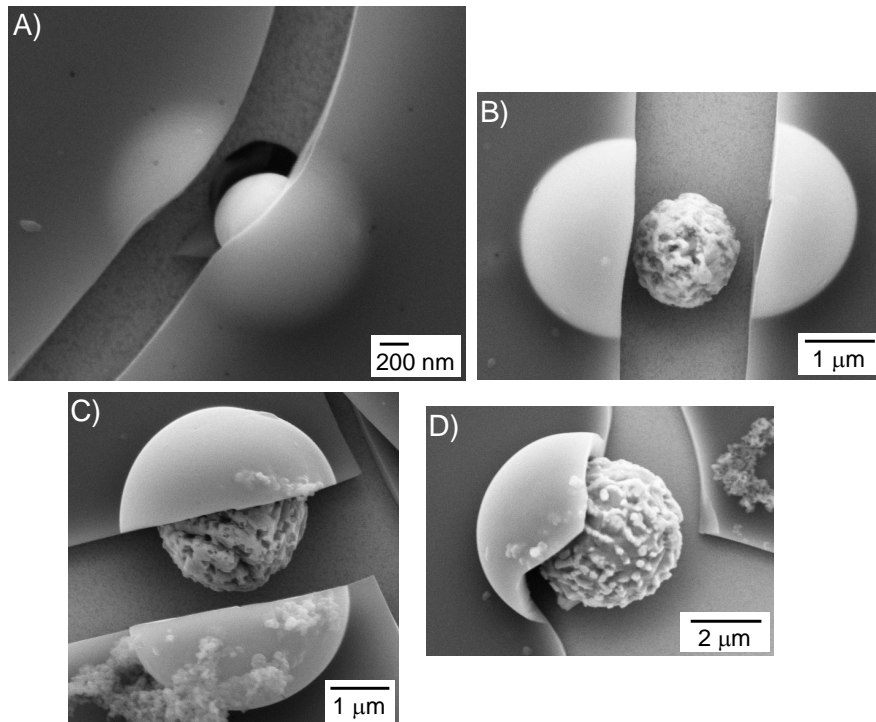


Abbildung 6.16: REM-Aufnahmen von unterschiedlichen Kupferkernen. A) Der Kupferkern ist sehr glatt. B)–D) Die Kupferkerne besitzen unterschiedliche Oberflächenrauigkeit.

man eine klare Trennung dieser Schichten erkennen.

In der Abbildung 6.16 sind vier unterschiedliche Oberflächen von Kupferkernen zu sehen. In A) ist der Kern sehr glatt und in den Bildern B)–D) weisen die Kupferkernoberflächen unterschiedliche Rauigkeiten auf. Eine Ursache für das unterschiedliche Aussehen der Kugelkerne könnte der atomare Aufbau der Kupferkugeln sein. Um eine tiefere Einsicht in den Kugelaufbau zu bekommen, kann man mit einem  $\text{Ga}^+$ -Ionenstrahl die Kugel Schicht für Schicht abtragen. Durch den Channeling Contrast erhält man somit Informationen bezüglich des kristallinen Aufbaus der Kugeln.

In Abbildung 6.17 A.) ist eine Kupferkugel mit dünner SCMOL-Hülle in Seitenansicht vor der Abtragung mittels  $\text{Ga}^+$ -Ionenstrahl ( $I=30\text{ pA}$ ) zu sehen. Die Zwischenergebnisse sind jeweils in den Seitenansichten B.) und C.) zu sehen. In den Aufsichtsbildern, die mit Nummern versehen sind, wurde die Entwicklung zwischen den Zwischenergebnissen dokumentiert. Durch die unterschiedlichen Kristallorientierungen erhält man voneinander verschiedene Sputterraten, die dafür sorgen, dass das Material mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgetragen wird. Dies zeigt, dass die Kugeln einen polykristallinen Aufbau besitzen können. Bei einem Einkristall wäre aufgrund der gleichen Kristallorientierung eine über die gesamte Kugel gleichbleibende Sputterraten zu erwarten.

### Diskussion

In Abbildung 6.18 ist schematisch die SCMOL-Bildung auf – mit Kugeln versehenen – Kupferoberflächen dargestellt. Die Schichtdicken und Kugeldurchmesser sind nicht maß-



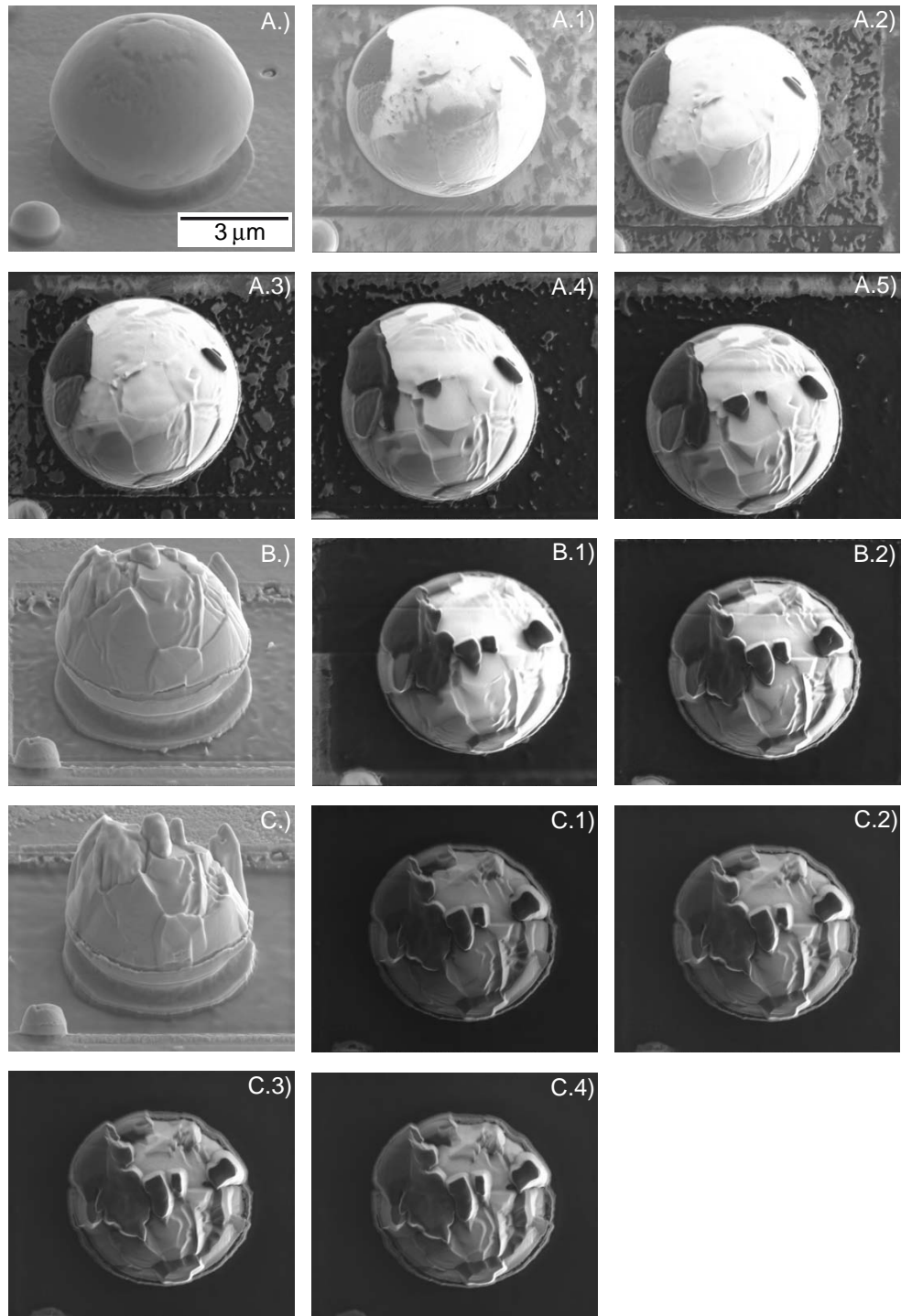


Abbildung 6.17: Channeling Contrast einer Kupferkugel mit dünner SCMOL-Hülle. In Abbildung A.) ist die Seitenansicht der Kugel vor der Abtragung mit dem  $\text{Ga}^+$ -Ionenstrahl zu sehen. Es befindet sich noch eine dünne SCMOL auf der Kugeloberfläche. In B.) und C.) sind die Seitenansichten der Zwischenergebnisse zu sehen. Die mit Nummern versehenen Bilder zeigen die Aufsicht während der Abtragung und dokumentieren die Entwicklung zwischen den Zwischenergebnissen. Durch unterschiedliche Kristallorientierungen erhält man voneinander verschiedene Sputterraten bei der Abtragung. Diese Serie zeigt deutlich den polykristallinen Aufbau der Kupferkugel.

stabsgetreu abgebildet. In a) ist die aufgedampfte Kupferschicht mit Kugeln dargestellt. Die Probe mit einer solchen Metallschicht kommt nun in eine DTE- oder DDP-Lösung. Es bildet sich wie bei den planaren Schichten eine Monolage von Dithiolen auf der gesamten Oberfläche. Die Ordnung der ersten Monolage ist maßgeblich für die Rauigkeit der Oberfläche. Wird die Monolage zu schnell gebildet so entstehen vermutlich mehr Fehlstellen in dieser Lage und diese könnten während des Schichtwachstums zu Nukleationsstellen werden, was eine höhere Rauigkeit der Oberfläche bewirken könnte. Fehlstellen lassen sich aber nicht ganz vermeiden, auch in einer sehr geordneten Monolage sind

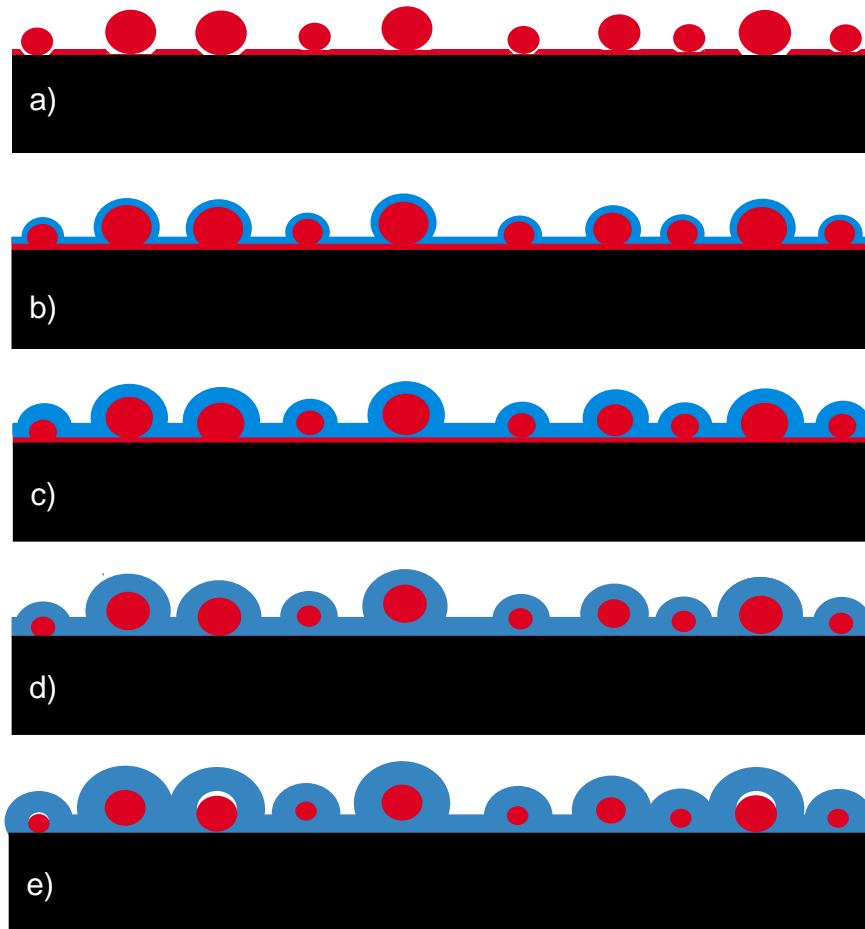


Abbildung 6.18: Schematische Darstellung der SCMOL-Bildung auf einer Kupferschicht mit Kupferkugeln. Die Darstellung bezüglich Filmdicke und Kugeldurchmesser ist nicht maßstabsgetreu. a) Aufgedampfte Kupferschicht mit unterschiedlich tief in die Schicht eingebetteten Kugeln (rot). b) Aus einem Teil des Kupfers auf Oberfläche und Kugeln hat sich die SCMOL gebildet (blau). Auf Schicht- und Kugeloberfläche wächst die Schicht gleichmäßig. c) Die SCMOL unter kleinen Kugeln, die nicht tief eingebettet sind, ist vermutlich dicker als unter tiefer eingebetteten Kugeln und größeren Kugeln. d) Die Metallschicht hat sich komplett in eine SCMOL umgewandelt. e) Die Probe bleibt weiter in der Lösung und das Wachstum auf den Kugeln geht weiter. Dabei löst sich die SCMOL-Hülle zu einem bestimmten Zeitpunkt vom verbleibenden Kupferkern.

sie vorhanden. Vermutlich sind einige Fehlstellen in der Schicht auch notwendig für das Schichtwachstum, da sich an solchen Stellen vermutlich Nanokanäle bilden, die einen Transport der schichtbildenden Moleküle zur Grenzfläche von Metall/SCMOL ermöglichen. Kleine Dithiol-Moleküle können vermutlich auch durch die Schicht diffundieren, aber die Wechselwirkung mit den eingebauten Molekülen ist vermutlich so groß, dass mit zunehmender Schichtdicke die Diffusion immer stärker behindert wird.

Die Abbildung 6.18 b) zeigt schematisch die Probe nachdem sich ein Teil des Kupfers in eine SCMOL umgewandelt hat. Aufgrund der großen Oberflächenkrümmung der Kugeln müsste es während des Wachstums zu Spannungen innerhalb der Schicht kommen, die sich in Rissen innerhalb der Schicht äußern würden. Dies wäre der Fall, wenn man von einer elastischen Verformung der Schicht ausgehen würde. In den REM-Aufnahmen konnten jedoch keine Risse auf der Kugeloberfläche oder in der Schicht beobachtet werden. Die Schicht ist sehr glatt und kompakt. In den Übergangsbereichen von Kugel und planarer Schicht könnten sich aufgrund des Schichtwachstums Wülste oder Hügel bilden. Auch darauf konnte bei den durchgeführten REM-Untersuchungen kein Hinweis gefunden werden. Aufgrund dieser Beobachtungen kann also von einer plastischen Verformung der Schicht ausgegangen werden. Alternativ könnten sich während des Wachstums auf der Kugeloberfläche sehr kleine Risse bilden, die aufgrund der hohen Mobilität der Moleküle und der Kupferatome wieder ausgefüllt werden. Dies könnte auch der Grund sein, warum ein durchgewachsener planarer Film dicker ist als die SCMOL-Hüllen der Kugeln. Durch das Auffüllen der Lücken könnte es so zu einem langsameren Schichtwachstum auf den Kugeln kommen. Bei einer planaren Schicht müssen Lücken nur selten oder gar nicht aufgefüllt werden, deshalb wird hier in der gleichen Zeit eine dickere Schicht gebildet als auf der Kugeloberfläche. Durch das zumindest makroskopische „fließende“ Verhalten dieses Materials bilden sich erst gar keine Verspannungen innerhalb der Schicht und entstehende Lücken werden sofort selbstorganisierend ausgebessert. Bei der mehrmals mit FIB geschnittenen Kugel in Abbildung 6.15) konnte eine klare Trennung der SCMOL der Kugel und dem planaren Bereich beobachtet werden. Es konnte kein zusammenfließen der Schichten beobachtet werden. Deswegen ist diese „fließende“ Eigenschaft der Schicht wohl nur im molekularen Bereich relevant und beobachtbar.

Wenn sich unter den Kugeln auch eine Kupferschicht befindet, so wird nur sehr wenig oder kein Kupfer in einen SCMOL umgewandelt. Wie viel davon umgewandelt wird, hängt vermutlich von der Größe der Kugeln ab: bei kleinen Kugeln können die Moleküle vermutlich besser unter die Kugel diffundieren aufgrund der kleineren Auflagefläche als bei größeren Kugeln. Die Tiefe der Kugel in der Kupferschicht wird hierbei auch noch eine Rolle spielen: je tiefer die Kugel in die Kupfermatrix eingebettet ist um so schlechter können die Moleküle unter die Kugel diffundieren. In den Abbildung 6.18 b) und c) ist dies schematisch dargestellt. Unter kleinen Kugeln, die nicht tief eingebettet sind, kann sich eine dickere SCMOL bilden als unter tiefer eingebetteten Kugeln und größeren Kugeln.

Wenn nun wie in Abbildung 6.18 d), das komplette Kupfer in eine SCMOL umgewandelt wurde und die Probe sich weiter in der Moleküllösung befindet, so kann, wenn der Film auf dem Substrat haften bleibt, beobachtet werden wie die Schicht auf der Kugel weiterwächst und dadurch dicker wird als auf der Schichtoberfläche (e). Bei den aufgeschnitten Kugeln konnte ein Lücke zwischen Kern und Hülle an der Kugeloberseite beobachtet werden. Diese könnte dadurch entstanden sein, dass das Schichtwachstum

auf der Oberfläche gestoppt hatte, während es auf der Hülle fortgesetzt wurde. Die Hülle wird durch das Wachstum nach oben gedrückt, der Kupferkern haftet jedoch am Substrat, dadurch löst sich die Hülle vom Kern (Abbildung 6.18 e)). Dieser Effekt kann vermutlich kompensiert werden, wenn sich unter der Kugel ein SCMOL befindet, der die Verspannungen ausgleichen kann. Durch den entstandenen Hohlraum könnten weitere Moleküle an die Kupferkugel vordringen. Aufgrund der Mobilität der Kupferatome und der stärkeren Bindung von Kupfer zu Schwefel im Vergleich zu den Kupferatomen untereinander, könnten Kupferatome von den Molekülen aus der Kugel herausgerissen werden und für ein weiteres Schichtwachstum verwendet werden oder um eventuell entstandene Lücken in der Schicht durch diese Verbände zu füllen.

Durch die EDX-Analyse wurde bestätigt, dass sich im Innern einer Kugel nach dem Wachstum ein Kupferkern befindet, der von einer SCMOL-Hülle umgeben ist.

Durch den Materialabtrag einer Kugel mit dünner SCMOL-Hülle mittels FIB konnte gezeigt werden, dass die Kugeln einen polykristallinen Aufbau besitzen. Kleinere Kugeln könnten aber auch aus einem Einkristall bestehen.

Bei einem Einkristall hätte man aufgrund der gleichen Kristallorientierung eine über die gesamte Kugel gleichbleibende Sputterratenrate [68]. In Abbildung 6.16 wurden unterschiedliche Kugelkernoberflächen gezeigt. Der kleinste Kugelkern bei A.) könnte aus einem Einkristall bestehen, was die glatte Oberfläche erklären würde. Die größeren Kerne der Abbildungen B.)–D.) haben vermutlich einen polykristallinen Aufbau. Die unterschiedlichen Kristallorientierungen könnten auch beim Schichtwachstum eine Rolle spielen. An Oberflächen unterschiedlicher Kristallorientierung sind die Kupferatome unterschiedlich stark gebunden. Somit können Atome bestimmter Orientierung leichter aus dem Verband herausgelöst werden. Durch ein unterschiedliches Wachstumsverhalten der einzelnen Kristallorientierungen entstehen vermutlich die rauen Oberflächen der Kerne. Dies wäre wiederum ein Hinweis auf eine hohe Mobilität der Moleküle und Metallatome, denn die Kugelhüllen sind glatt und haben keinerlei erkennbare Struktur auf ihrer Oberfläche.

## 6.3 Zusammenfassung

Die aufgedampften Kupferkugeln mit den Durchmessern von 200 nm bis 11  $\mu\text{m}$  sind unterschiedlich tief in eine etwa 30 nm dicke Kupferschicht eingebettet. Unter den Kugeln findet eine Abschattung während des Aufdampfens statt. Bei der SCMOL-Bildung auf den Oberflächen von Kupferkugel und planarer Kupferschicht konnten keine sichtbaren Risse oder Wülste beobachtet werden, die durch Verspannungen innerhalb der Schicht entstehen könnten. Deshalb kann von einer plastischen Verformung der Schicht ausgegangen werden. Vermutlich bilden sich während des Schichtwachstums auf den Kugeln sehr kleine Risse, die durch eine hohe Mobilität der Moleküle und Kupferatome wieder aufgefüllt werden können, was aber das Schichtwachstum verlangsamt. Diese Vermutung wird unterstützt durch die Beobachtung, dass bei einer Wachstumszeit in der ein planarer Film durchgewachsen ist, der Film eine höhere Dicke besitzt als die Hülle der Kugel. Durch dieses „fließende“ Verhalten der Schicht könnten sich erst gar keine Verspannungen innerhalb der Schicht bilden und eventuell vorhandene Risse werden selbstorganisierend aufgefüllt. Diese „fließende“ Eigenschaft ist aber nur im molekularen

Bereich relevant und beobachtbar, denn es konnte kein zusammenfließen von Schichten beobachtet werden.

Im Innern der Kugeln befindet sich ein Kupferkern der von der SCMOL-Hülle umgeben ist, was mit EDX nachgewiesen werden konnte. Werden die Proben länger in der Lösung gelassen als vermutlich die 30 nm dicke Kupferschicht benötigt eine SCMOL zu bilden, bildet sich ein Spalt zwischen Kern und Hülle im oberen Bereich der Kugel. Dies könnte dadurch kommen, dass das Schichtwachstum auf der Hülle weitergeht während auf dem planaren Substrat kein weiteres Metall für ein weiteres Schichtwachstum vorhanden ist. Die Kugel kann nicht nach oben gezogen werden, deshalb löst sich die Hülle vom Kern und der Spalt entsteht. Mittels Channeling Contrast konnte bei einer Kupferkugel mit dünner SCMOL-Hülle gezeigt werden, dass die großen Kugeln einen polykristallinen Aufbau besitzen. Kleinere Kugeln können auch aus einem Einkristall bestehen. Unterschiedliche Kristallorientierungen können auch beim Schichtwachstum eine Rolle spielen. Die verbleibenden Kerne besitzen nach dem Wachstum raue Oberflächen. In unterschiedlichen Kristallorientierungen haben die Kupferatome unterschiedliche Bindungsenergien, dadurch können Atome aus bestimmten Kristallorientierungen leichter aus dem Verband herausgelöst werden. Die Kugelhüllen sind trotzdem glatt, dies wäre wiederum ein Hinweis auf die hohe Mobilität von Molekülen und Metallatomen.

## 7 SCMOL-Nanolithographie mit dem AFM

SCMOL-Strukturen, die durch Vorstrukturierung mit Micro-Contact Printing ( $\mu$ CP) in der Arbeit von Barczewski hergestellt wurden, lagen in ihrer lateralen Größe im Mikrometerbereich bzw. im Bereich einiger hundert Nanometer (Kapitel 2.4.5, [1]). Ziel des lithographischen Teils dieser Arbeit war es die laterale Ausdehnung der Strukturen bei gleichzeitiger Erhaltung scharfer Kanten zu minimieren. Dies wurde mit der AFM-Strukturierung umgesetzt und soll im Folgenden beschrieben werden. Für eine nähere Erläuterung der Strukturierungsmethode möchte ich auf die Dissertation von Roland Gröger verweisen [50].

### 7.1 Strukturierung von Kupferfilmen mit dem AFM

Bei der Strukturierung von Metallfilmen mit dem AFM werden mit einer Spitze Strukturen in die Oberfläche gefräst. Die Auflagekraft des Cantilevers bestimmt dabei die Eindringtiefe der Spitze in das Metall. Die Filmdicken von Kupfer, die auf Silizium aufgedampft wurden, betrugen zwischen 15 nm und 30 nm. Zur Strukturierung wurde der Cantilever NSC15 von Silicon NDT (40 N/m) verwendet. Die zur Strukturierung verwendete Labyrinthstruktur „INT-Labyrinth“ wurde in der Dissertation von Roland Gröger entworfen [50]. Sie besteht aus einem eckigen Labyrinth in dessen Mitte „INT“ geschrieben ist, die Abkürzung des Institutes für Nanotechnologie (Forschungszentrum Karlsruhe). Die in der Abbildung 7.1 gezeigte Linien einer solchen Labyrinthstruktur wurden in eine etwa 15 nm dicke Kupferschicht geschrieben. Die Linien im linken Bild von Abbildung 7.1 wurden mit einer Auflagekraft von etwa 10.2  $\mu$ N geschrieben, während im rechten Bild eine Auflagekraft von etwa 15.2  $\mu$ N verwendet wurde. Die Kräfte hatten in beiden Fällen nicht ausgereicht um das Kupfer bis auf das Substrat abzutragen. In Abbildung 7.2 wurde dagegen in eine etwa 30 nm dicke Kupferschicht mit einer Auflagekraft von etwa 24.3  $\mu$ N geschrieben, so dass das Kupfer an der tiefsten Stelle der Linie vollständig entfernt wurde. Der dadurch entstandene Spalt in der Kupferschicht ist nur noch durch einige einzelne kleine Metallinseln überbrückt. In den freigelegten Bereichen konnten minimale Linienbreiten von etwa 20 nm beobachtet werden und der Linienverlauf ist von der Lage der Metallinseln abhängig, wodurch die Linien nicht immer einen geraden Verlauf besitzen. Die in dieser Arbeit verwendete Labyrinthstruktur „INT-Labyrinth“ ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Bei Kupfer bilden sich bei entsprechend hohen Auflagekräften durch die Strukturierung auf der Oberfläche große Späne, die bis zu einige Mikrometer lang werden können und meist in den Eckpunkten der Strukturen haften blieben (siehe Abbildung 7.3). Bei Gold und Silber konnte dies aufgrund ihrer geringeren Härte nicht beobachtet werden [104]. Diese Späne konnten bei einer nachträglichen Reinigung mit dem Snowjet leicht von der Oberfläche entfernt werden.

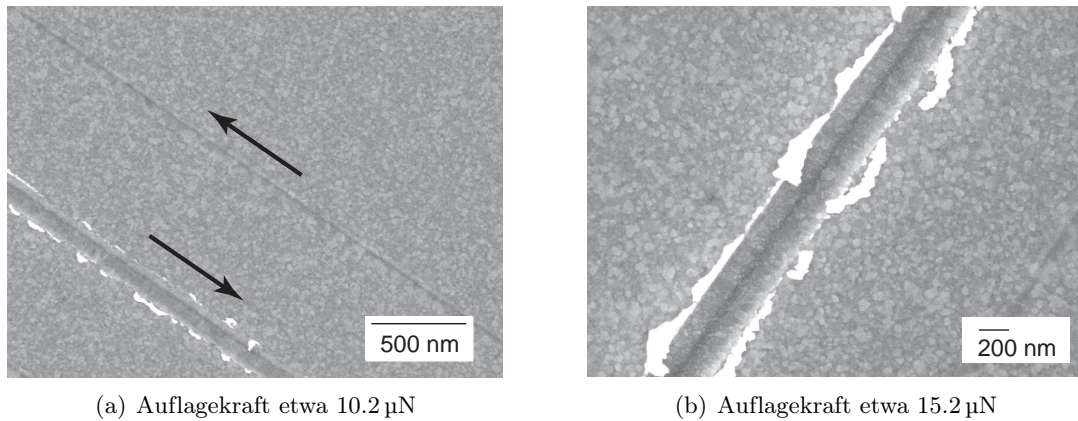


Abbildung 7.1: REM-Aufnahmen von AFM strukturierten Linien in Kupfer. Die Auflagekräfte waren in beiden Fällen nicht ausreichend um die etwa 15 nm dicke Kupferschicht bis auf das Siliziumsubstrat abzutragen. In a.) sieht man deutlich eine Richtungsabhängigkeit der Strukturierungstiefe.

### Diskussion

Anhand des Datenblattes des Herstellers können die Federkonstanten der Cantilever teilweise stark von den angegebenen Mittelwerten abweichen. Dadurch konnte die Auflagekraft nicht exakt bestimmt werden. Der Spitzenradius des NSC15 wird vom Hersteller kleiner als 10 nm angegeben. Durch die Strukturierung und die damit verbundene Wechselwirkung mit der Kuperoberfläche wird während des Schreibens an der Unterseite der Spitze Material abgetragen. Da durch dieses Abflachen der Spitze sich

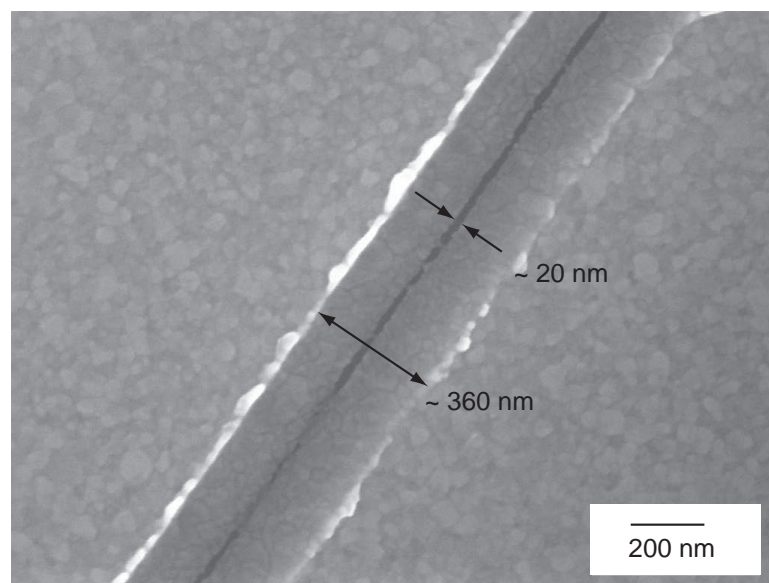


Abbildung 7.2: REM-Aufnahme einer in Kupfer strukturierten Linie mit einer Auflagekraft von etwa 24.3  $\mu\text{N}$ . Die Kupferschicht hatte eine Dicke von 30 nm.



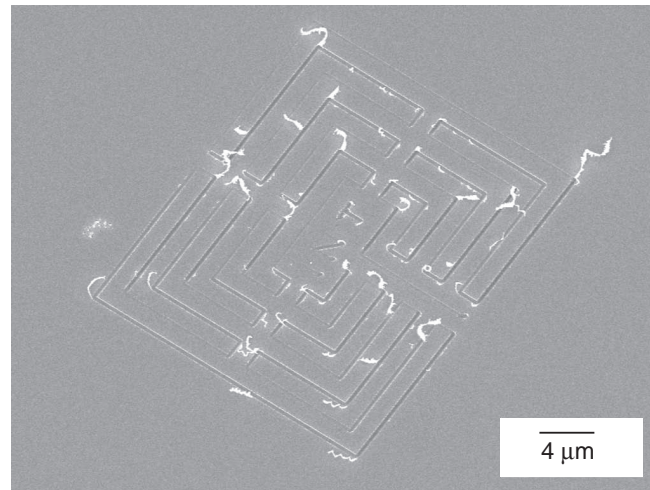


Abbildung 7.3: REM-Aufnahme des komplett strukturierten „INT-Labyrinths“. Durch die Strukturierung bilden sich auf der Oberfläche einige Mikrometer große Späne, die aus abgetragenem Material bestehen und bevorzugt an den Linienenden haften bleiben. Diese Späne können durch eine nachträgliche Reinigung mit dem Snowjet entfernt werden. „INT“ steht für Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe.

ihr Druck auf die Oberfläche verändert, wird eine höhere Auflagekraft für die Strukturierung benötigt und die Linien werden entsprechend dem Maß der Abflachung breiter. Auch spielt die Bewegungsrichtung der Spitze eine entscheidende Rolle. Die mit der Spitze in Rückwärtsrichtung geschriebenen Linien („gezogen“) sind deutlich schwächer ausgeprägt als die in Vorwärtsrichtung geschriebenen („geschoben“), was bei allen Strukturen beobachtet werden konnte. In Abbildung 7.1(a) ist jeweils eine Linie zu sehen, die in Vor- und Rückwärtsrichtung geschrieben wurde. Die in Vorwärtsrichtung geschriebene Linie ist mit dem Pfeil nach rechts unten markiert. Die unterschiedliche Ausprägung der Linien in Abhängigkeit der Bewegungsrichtung liegt an der Geometrie der Spitze. In Vorwärtsrichtung wird das Eindringen der Spitze erleichtert, während in Rückwärtsrichtung das Eindringen erschwert wird. Die grabenartige Form der strukturierten Linien ist durch die Geometrie der Spitze bedingt, die hier eine 400 nm breite Linie hinterlässt.

## 7.2 Schichtbildung auf in Kupfer und Silber geschriebenen Strukturen

Ziel der Strukturierung war es hier Linien weit unterhalb des Mikrometerbereichs mit großer Randschärfe zu erzeugen. Durch die Strukturierung in den Metallfilmen sind Linien entstanden, die eine grabenartige Form haben (Abbildung 7.2). Dadurch ist kein stufenartiger Übergang von Substrat zu Kupferfilm entstanden, sondern die Kupferfilmdicke steigt von der Mitte mit einem Winkel von ca.  $10^\circ$  stetig an bis zur kompletten Kupferfilmdicke (Abbildung 7.4(b)). Um eine höhere Randschärfe der Kupferschicht zu erhalten, wurden die – mit dem AFM erzeugten – Strukturen einem nasschemischen Ätzprozess unterzogen. Der flache Teil des Schichtdickengradienten kann mit dieser Behandlung entfernt und damit die Basis der Linien möglichst vollständig von Kupfer befreit werden.



(Abbildung 7.4(c)). Die Vorgehensweise des Ätzens ist in Abschnitt 4.3 beschrieben. Ein Nebeneffekt ist, dass die Ätzlösung nicht nur die Grabenstruktur entfernt sondern auch die Kupferschichtdicke vermindert. Des Weiteren werden die Flanken der Schicht durch den Ätzprozess leicht abgerundet [1].

Die 15 nm dicken Kupferschichten wurden nach dem Strukturieren und Ätzen mit einem PEO-Brush versehen und anschließend einer DDP-Lösung ausgesetzt. Abbildung 7.5 zeigt solche strukturierten und gewachsenen Schichten.

### Diskussion

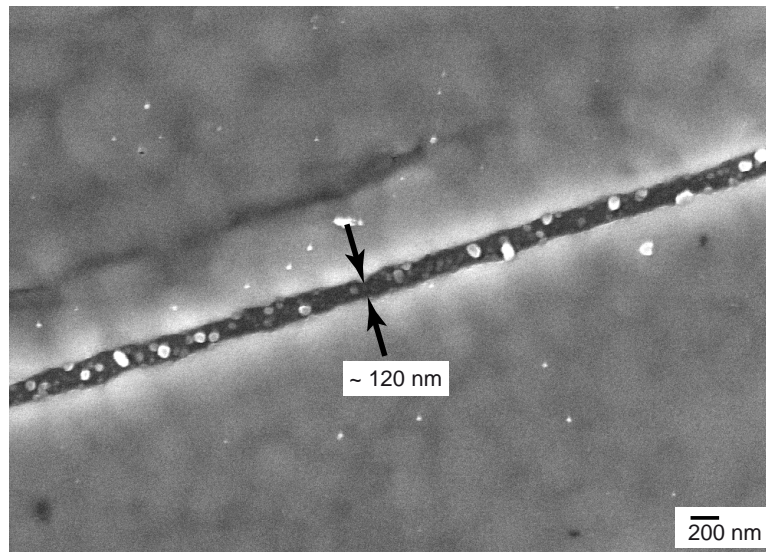
Im oberen Bild von Abbildung 7.5 sieht man, dass die Linienbreite an den dünnsten Stellen bei etwa 120 nm liegt und bei den dickeren Stellen bei etwa 150 nm. Neben dem Unterschied bei der Strukturierung zwischen Vor- und Rückwärtsrichtung kann bei einer Strukturierung von 90° diesbezüglich eine noch größere Linienbreite erreicht werden. Dies ist im unteren Bild zu sehen. Die dadurch erreichte Linienbreite liegt bei etwa 250 nm. Diese größere Linienbreite kann durch die Verkipfung des Cantilvers während des Strukturierens entstehen. Die Linienbreite ist neben der Strukturierungsrichtung und des Spitzenradius auch vom Ätzprozess abhängig. Das Ätzen verbreitert vermutlich zusätzlich noch die Linienbreite. In den Linien befanden sich nicht weggeätzte Kupferinseln, die sich auch in einen SCMOL umgewandelt hatten und in den Linien zu sehen sind. Die laterale Linienbreite dieser Strukturierung ist mit etwa 120–150 nm allerdings erheblich besser als die mit  $\mu$ CP erreichte laterale Auflösung. Durch das Wachstum der SCMOL wurde die verbleibende Kupferschicht in eine etwa 50 nm dicke metallorga-



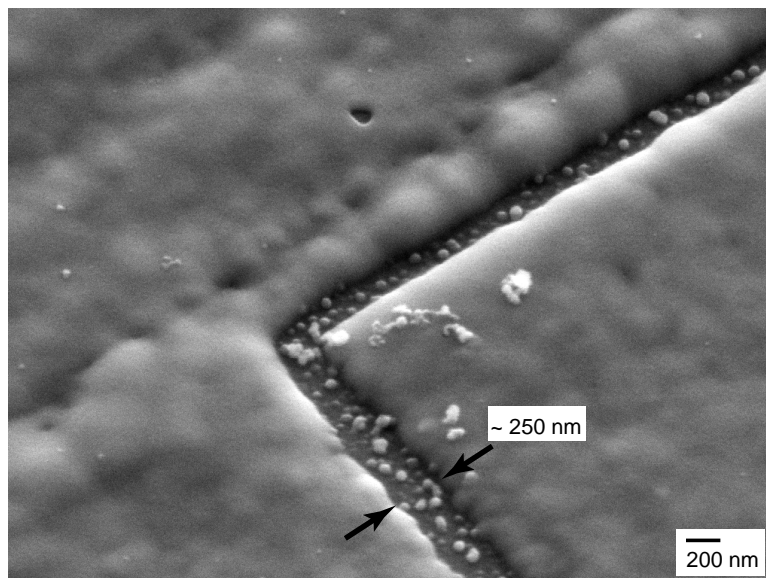
Abbildung 7.4: Schematisch dargestellte Schnitte durch unbehandelte, strukturierte und nach dem Strukturieren geätzte Kupferschichten. Durch die Strukturierung ist eine grabenartige Struktur der Linie entstanden, die keine scharfen Übergang zwischen Substrat und Metallschicht besitzt. In der Mitte der Linie wurde bis zum Substrat strukturiert. Die Metallschichtdicke wächst langsam von der Mitte der Linie bis zu kompletten Metallschichtdicke an. Die Metallfilme wurden geätzt um den flachen Teil des Schichtdickengradienten zu entfernen. Durch den Ätzprozess wird die Filmdicke der Kupferschicht gemindert und die Flanken der Kupferschicht abgerundet. Die Schichtdicken und Linienbreiten sind nicht maßstabsgetreu abgebildet.

## 7.2 Schichtbildung auf in Kupfer und Silber geschriebenen Strukturen

nische Schicht umgewandelt. Die Abrundung der Kupferflanken durch den Ätzprozess wurden durch das Schichtwachstum erhalten, weshalb man keine scharfkantigen Flanken beobachten konnte. Durch den Ätzprozess wurde auch ein großer Teil, etwa zwei



(a) Die Linienbreite liegt zwischen 120 nm und 150 nm.



(b) Der Einfallswinkel beträgt hier  $40^\circ$ . Die Strukturierungsrichtung bestimmt die Breite der Linie. Diese kann hier bis zu etwa 250 nm breit werden.

Abbildung 7.5: REM-Aufnahmen von in Kupfer strukturierten Linien nach der SCMOL-Bildung. Die Linien wurden in 15 nm dickes Kupfer geschrieben und anschließend geätzt. Aus dem noch verbleibenden Kupfer hatte sich mit DDP-Molekülen ein etwa 50 nm dicke SCMOL gebildet. Die Flanken der Schicht sind leicht abgerundet, aber münden fast mit  $90^\circ$  ins Substrat.

Drittel, der Schichtdicke entfernt, was dazu führte, dass die maximale Schichtdicke der metallorganischen Schicht dadurch stark eingeschränkt ist.

Es konnten aber auch Linienbreiten unterhalb von 100 nm hergestellt werden, mit sehr schmalen Bereichen bei ca. 30 nm und den dicksten bei 90 nm. Eine solche Linie ist in Abbildung 7.6 zu sehen. Rechts und links der Linie befinden sich erhabene Linien, wo sich benachbarte Linien der Labyrinthstruktur befinden sollten. Für die Strukturierung wurde eine 15 nm dicke Kupferschicht verwendet, die nach dem Ätzen mit einem PEO-Brush versehen wurde und einer DDP-Lösung ausgesetzt wurde. Durch das Schichtwachstum hatte sich eine etwa 60 nm dicke Schicht gebildet.

### Diskussion

Bei der in Abbildung 7.6 zu sehenden Probe wurde vermutlich in Vor- und Rückwärtsrichtung die Kupferschicht nicht komplett bis zum Substrat strukturiert. Dies ist schematisch in Abbildung 7.7(a) zu sehen, wobei die in Vorwärtsrichtung strukturierte Linie tiefer strukturiert wurde, wie die in Rückwärtsrichtung geschriebene. Durch die geringere Auflagekraft wurde nicht durch, sondern entlang der Metallinseln strukturiert, was deutlich in der Linie von Abbildung 7.6 zu sehen ist. Ein Drittel der normalen Ätzdauer

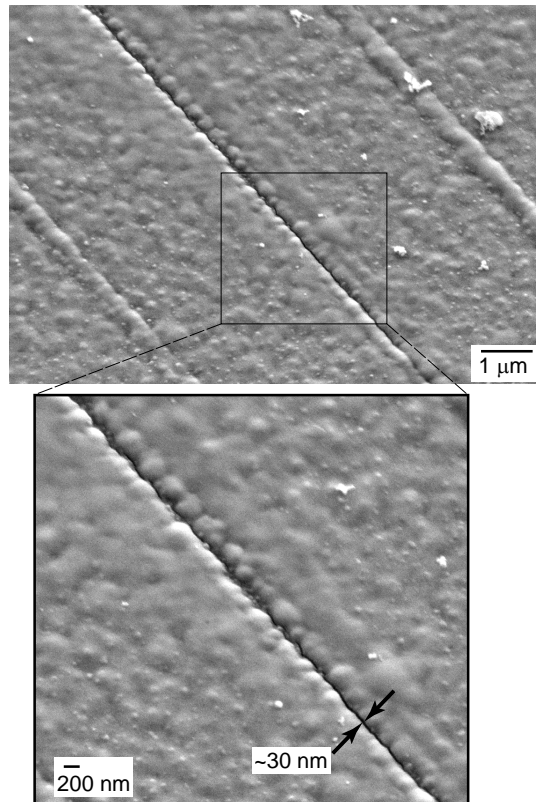


Abbildung 7.6: REM-Aufnahme einer angeätzten strukturierten Linie nach dem SCMOL-Wachstum. Der Einfallswinkel beträgt 40°. Die geringste Linienbreite liegt bei etwa 30 nm und die Höchste bei etwa 90 nm. Parallel dazu befinden sich rechts und links der Linie Wölbungen, an den Stellen an denen sich jeweils benachbarte Linien der Struktur befinden müssten. Die Filmdicke liegt bei etwa 60 nm.

hatte vermutlich gerade ausgereicht um die vorhandene Verbindung der Kupferinseln im Linienbereich, der in Vorwärtsrichtung geschriebenen Linien, aufzulösen (Abbildung 7.7(b)). Während bei der in Rückwärtsrichtung geschriebenen Linien die Ätzung nicht ausgereicht hatte um das Substrat freizulegen. Durch eine Strukturierung in Vorwärtsrichtung, die nicht bis zum Substrat erfolgte, und ein kurzes Ätzen der Struktur konnten sehr dünne Linie bis zu einer Breite von 30 nm erreicht werden. Angesichts der geringen Dicke der SCMOL und des kurzen Ätzprozesses kann davon ausgegangen werden, dass das Kupfer nicht komplett in eine SCMOL umgewandelt wurde und sich noch restliches Kupfer unter der metallorganischen Schicht befand.

Bei Linien, die in Rückwärtsrichtung geschrieben wurden und somit nicht so tief strukturiert waren wie die in Vorwärtsrichtung strukturierten grabenförmigen Linien, ergaben sich teilweise statt Gräben erhabene Linien (Abbildung 7.6). Durch den Ätzprozess ist der Kupferfilm in den Linien, die in Rückwärtsrichtung geschrieben wurden, etwas dünner geworden. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Kupferfilm in diesem Bereich noch komplett geschlossen war (Abbildung 7.7(b)). Durch den sehr dünnen Film in der Linie im Vergleich zur dickeren Kupferfilmdicke, ist dies ein ähnlicher Fall wie bei der Negativ-Lithographie von Barczewski, bei der ein mit  $\mu\text{CP}$  erzeugtes Muster ebenfalls nicht komplett bis zum Substrat geätzt wurde (siehe Kap. 2.4.5, Abb. 2.14 [1]). Dort befand sich in den Linien noch ein restlicher, dünner Metallfilm. Nachdem die SCMOL gewachsen war, hatten sich in diesen Bereichen verdeckte Kanäle gebildet. Deshalb kann nun auch hier davon ausgegangen werden, dass sich unter den Wölbungen verdeckt Nanokanäle befinden. Unter diesen hier beobachteten Wölbungen werden also aufgrund des Schichtwachstums von unten nach oben und einer vorhandenen dünnen Metallschicht in den Linien auch hier diese Tunnel erwartet.

In Abbildung 7.8 ist schematisch die Bildung dieser Tunnel und Linien dargestellt. In a) ist die strukturierte und geätzte Kupferschicht, die für das Schichtwachstum verwendet wurde, abgebildet. Durch das Schichtwachstum bildet sich auf den Bereichen der

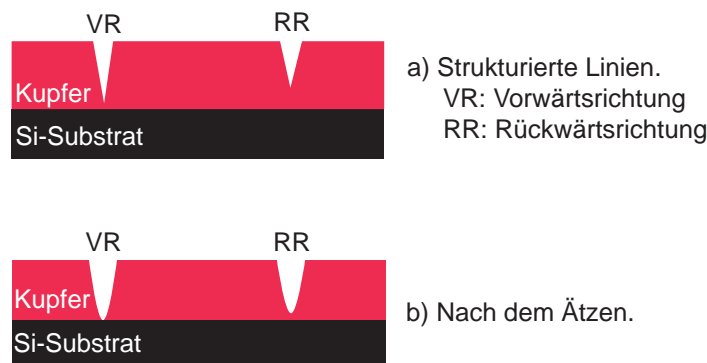


Abbildung 7.7: Schematische Schnitte durch nicht komplett bis zum Substrat strukturierten Linien. Die in Vorwärtsrichtung geschriebenen Linien sind tiefer strukturiert als die in Rückwärtsrichtung geschriebenen. Durch das Ätzen konnte die Verbindung der Kupferinseln in der in Vorwärtsrichtung geschriebenen Linien aufgelöst werden, während sich in den Rückwärts geschriebenen Linien immer noch Kupfer befand. Die Schichtdicken und Linienbreiten sind nicht maßstabsgetreu gezeichnet.

Probe eine SCMOL-Schicht, die mit Metall belegt sind (b). Sind die Metallatome in den Bereichen, die durch Strukturierung und Ätzen ausgedünnt wurden, aufgebraucht, so bricht an diesen Stellen das Schichtwachstum ab. In den dickeren Metallbereichen setzt sich das Schichtwachstum fort. Die Teile der Schicht, die weiter wachsen, schieben die bisher gebildete Schicht, die kein Metall mehr an ihrer Unterseite besitzen, mit nach oben (c). In diesen Bereichen entstehen dann Hohlräume, die mit Lösungsmittel gefüllt sind. Nachdem alle Metallatome in die SCMOL eingebaut sind bricht das Schichtwachstum ab (d).

Die Breite der Hohlräume an der Substratgrenzfläche kann durch die maximale Breite der strukturierten und geätzten Linie festgelegt werden. Die Höhe ist abhängig von der ursprünglichen strukturierten und geätzten Tiefe bzw. des Schichtdickenverstärkungsfaktors der Schicht. In den Bereichen, in denen sich die Hohlräume befinden, sind an der Schichtoberseite Wölbungen zu sehen, die aber vermutlich nicht der Höhe der Hohlräume entsprechen. Diese könnten durch Spannungen während des Wachstums innerhalb der Schicht entstanden sein. Bei einer Schichtdicke von etwa 60 nm, die sich aus einer kurz geätzten 15 nm dicken Kupferschicht gebildet hatte, kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht nicht komplett durchgewachsen ist. Es haben sich vermutlich schon

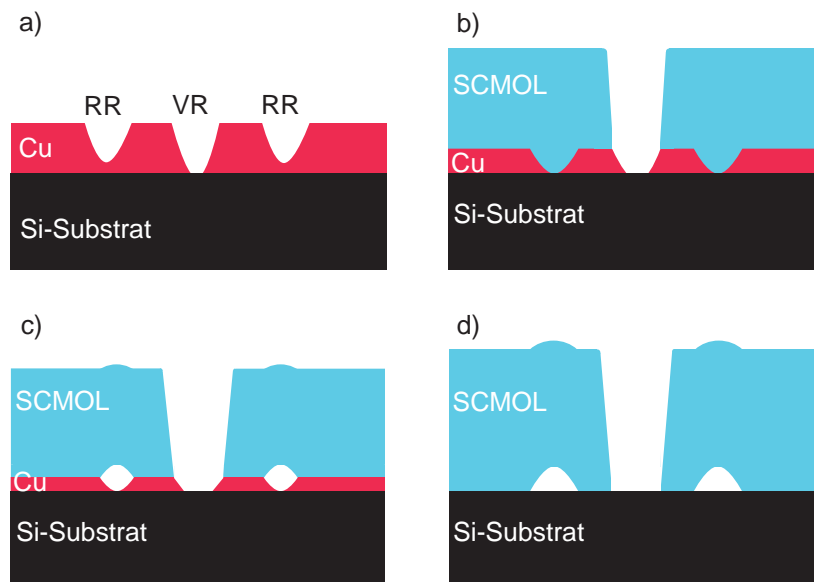


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der Tunnelbildung durch einen restlichen Kupferfilm in strukturierten und geätzten Linien. In a) ist die strukturierte und geätzte Kupferschicht zu sehen. Bei der in Vorwärtsrichtung (VR) geschriebenen Linie wurde das restliche Kupfer durch einen Ätzprozess in einem schmalen Linienbereich vollständig entfernt. In den in Rückwärtsrichtung (RR) geschriebenen Linien war noch ein durchgehender, aber in seiner Dicke reduzierter, Kupferfilm vorhanden. b) In den Bereichen, die mit Metall belegt sind, bildet sich homogen eine SCMOL. c) Sind die Metallatome in den dünnen Bereichen komplett verbraucht, so bricht das Schichtwachstum ab. Die umliegenden Bereiche wachsen weiter und transportieren die gesamte Schicht nach oben, weshalb Hohlräume entstehen. d) Sind alle Metallatome in die SCMOL eingebaut, so bricht das Schichtwachstum ab. Die Darstellung der Linienbreiten und Schichtdicken ist nicht maßstabsgetreu.

Hohlräume gebildet, was an den Wölbungen auf der Schichtoberfläche erkenntlich ist, aber das komplette Kupfer wurde noch nicht in eine SCMOL umgewandelt (Abbildung 7.8(c)). Diese Tunnel in der Schicht konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Sie könnten aufgrund der anderen Strukturierungsart einen Öffnungsdurchmesser von 30–120 nm besitzen, was der Breite der strukturierten Linie entsprechen würde.

Die in Abbildung 7.9 dargestellte Probe war ursprünglich eine 30 nm dicke Silberschicht mit einem SAM an der Metalloberfläche, bestehend aus 1-Octadecanthiol (ODT) Molekülen. Mit dem AFM wurde die Labyrinthstruktur in die Schicht gefräst, dabei wurde durch die ODT- und Silberschicht bis auf das Si-Substrat strukturiert. Es wurde der Cantilever OMCL-AC160TS von Olympus verwendet mit einer Auflagekraft von 32  $\mu\text{N}$  bei 10facher Wiederholung. Es erfolgte kein Ätzprozess und die Probe wurde anschließend 10 h einer DTE-Lösung mit elektrochemischer Aktivierung ausgesetzt.

### Diskussion

Die Schichtdicke der SCMOL betrug etwa 70 nm und die Linienbreiten der strukturierten Linien variierten – abhängig von der Strukturierungsrichtung – stark untereinander. Es konnte jedoch hier eine sehr feine Linie mit einer minimalen Breite von etwa 18 nm erreicht werden. Dies ist die schmalste Linienbreite, die mit dieser Methode erreicht werden konnte. Aufgrund der beobachteten SCMOL-Dicke kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht noch nicht vollständig durchgewachsen ist und sich noch restliches Silber auf dem Substrat befindet. In Abbildung 7.10 ist eine maßstäblich gezeichnete Prinzipskizze dieser Linie zu sehen. Bei einer Filmdicke von etwa 70 nm und einer Linienbreite

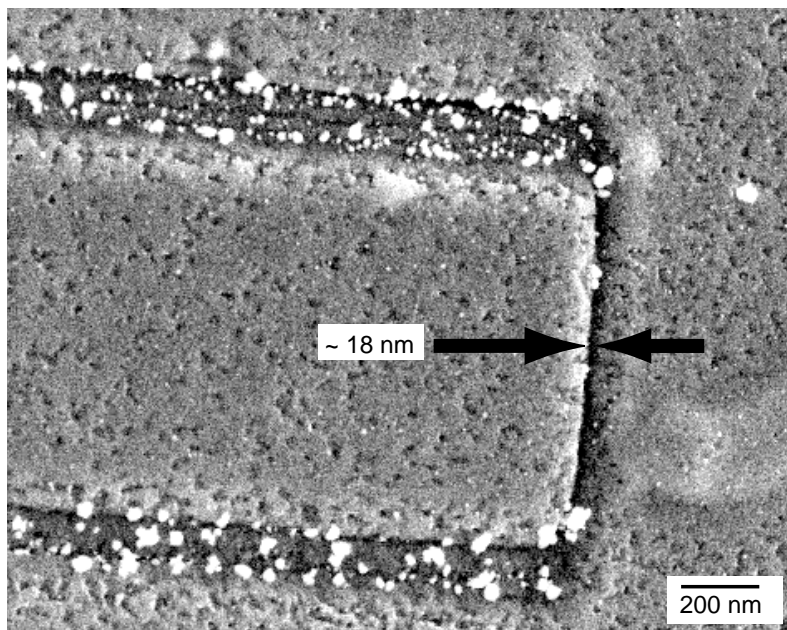


Abbildung 7.9: REM-Aufnahme einer in Silber strukturierten Probe, die mit einer ODT-Schicht versehen war und anschließend einer DTE-Lösung ausgesetzt wurde. Es konnte hier eine Linienbreite von 18 nm erreicht werden, bei einer Schichtdicke von etwa 70 nm.



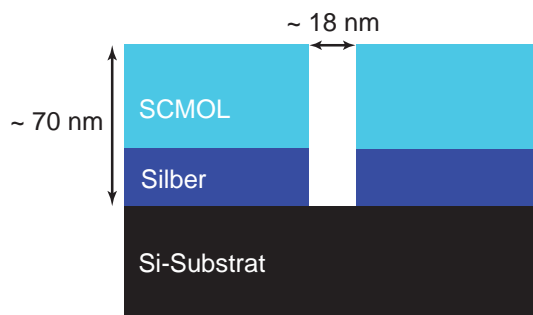


Abbildung 7.10: Prinzipskizze der Linienbreite im Verhältnis zur Filmdicke. Das Verhältnis von Linienbreite und Schichtdicke ist maßstäblich dargestellt. Mit einer Filmdicke von ca. 70 nm und einer Linienbreite von ca. 18 nm erhält man ein Aspektverhältnis von  $\sim 4$ .

von etwa 18 nm erhält man ein Aspektverhältnis von  $\sim 4$ . Ein so hohes Aspektverhältnis konnte mit der bisherigen Strukturierungsmethode bzw.  $\mu$ CP nicht erreicht werden.

Durch diese Art der Lithographie konnten also sehr schmale Linien erzeugt werden. Es konnten aber nicht beliebig dicke Metallschichten strukturiert werden, dadurch ist die erreichbare SCMOL-Schichtdicke prinzipiell limitiert. Durch einen oft nicht vermeidbaren Ätzprozess wurde die Kupferschichtdicke gemindert, was eine weitere Limitierung der maximal erreichbaren SCMOL-Dicke darstellte. Des Weiteren wurden die Flanken durch das Ätzen leicht abgerundet, dies führte dazu, dass die SCMOL-Flanken auch eine leichte Rundung aufweisen.

Für eine mögliche Verbesserung der Lithographie wäre ein Resist ideal, den man vor dem Strukturieren auf die Metallschicht aufbringt und der bei der Strukturierung in den strukturierten Bereichen entfernt wird. Die Experimente zu diesem viel versprechenden Ansatz werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

### 7.3 Schichtbildung auf in SCMOL geschriebenen Strukturen

Eine Möglichkeit um die Kupferschicht mit einer Resistschicht zu versehen wäre die „Molecular-Editing“-Methode. Hierbei wird die Möglichkeit des AFM ausgenutzt chemische Bindungen aufzubrechen [105–107]. Dabei wird ein SAM auf die Oberfläche aufgebracht, z.B. aus 1-Octadecanthiol (ODT) [1]. Durch das Strukturieren werden mit der AFM-Spitze die Moleküle des SAMs an den geschriebenen Stellen entfernt. Geschieht dies in der Lösung mit anderen Molekülen, so werden die so freigelegten metallischen Bereiche mit diesen belegt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten, im Vergleich zu ODT, kleinen Moleküle konnte schon nach kurzer Zeit auf der mit ODT belegten Fläche eine unbeabsichtigte SCMOL-Bildung beobachtet werden. Deshalb konnte hier ODT nicht als Resist verwendet werden (siehe auch Abbildung 7.9). Da dieses Thiol eine lange Alkankette besitzt und bei noch etwas längeren Thiolen keine wirkliche Verbesserung zu erwarten ist, kann diese Art der Lithographie bei den hier betrachteten Molekülen nicht verwendet werden. Es musste deshalb eine andere Resistschicht gefunden werden. Da die SCMOLs sehr kompakt sind, lag es nahe, eine dünne SCMOL-Schicht als Resist zu verwenden. Um dies zu realisieren wurde vor der Strukturierung zuerst ein

PEO-Brush auf der Metalloberfläche aufgebracht und wenige Minuten der DDP-Lösung ausgesetzt (Abschnitt 4.3). Aus einem Teil des 30 nm dicken Kupferfilms hatte sich eine etwa 15 nm dicke SCMOL gebildet, in die die Labyrinth-Struktur geschrieben wurde. Zur Strukturierung wurde der Cantilever OMCL-AC160TS von Olympus (42 N/m) mit einer Auflagekraft von 16  $\mu\text{N}$  verwendet.

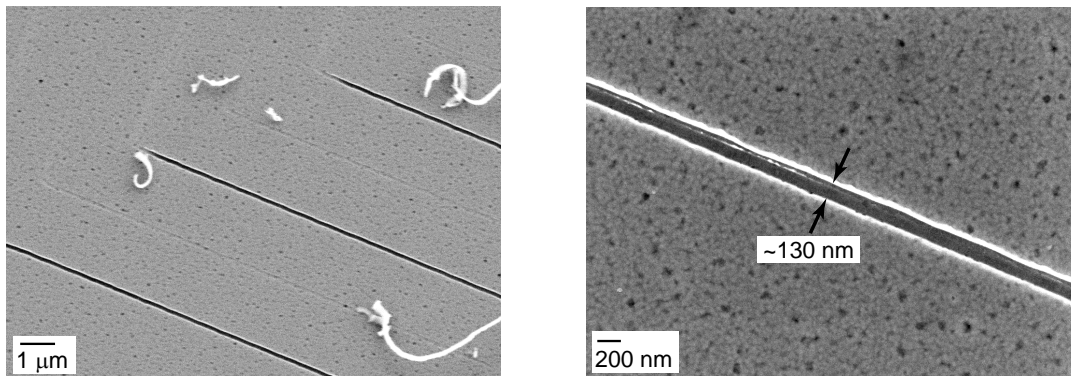
In Abbildung 7.11 sind die so geschriebenen Linien in einer DDP-SCMOL zu sehen.

#### Diskussion

Die Breite der Linien, die in Vorwärtsrichtung geschrieben wurden, lagen bei etwa 130 nm. Diese Linienbreite resultiert vermutlich aus der Abflachung der Spitze durch die Strukturierung. Die Tiefe der Linie ist auch hier wieder abhängig von der Bewegungsrichtung der AFM-Spitze. Bei den Linien, die in Rückwärtsrichtung geschrieben wurden, hatte die Auflagekraft nicht ausgereicht um die SCMOL-Schicht zu durchdringen. Die Linien sind sehr gerade, was bei Metallschichten aufgrund der unterschiedlich großen Metallinseln nicht immer möglich ist. Auf der Oberfläche der Schicht gab es keine Wülste entlang der geschriebenen Linie wie es bei Metallen häufiger zu beobachten ist [104]. Es bildeten sich wieder Späne des abgetragenen Materials auf der Schichtoberfläche. Diese waren einige Mikrometer groß und hafteten meist an den Linienenden der Struktur. Auch diese konnten durch eine nachträgliche Reinigung mit dem Snowjet entfernt werden.

In Abbildung 7.12 a)–c) ist schematisch die Herstellung einer solchen strukturierten Linie zu sehen. Bei der Strukturierung kann bei ausreichender Auflagekraft nicht nur die SCMOL-Schicht durchdrungen werden, sondern auch geringfügig in die Kupferschicht strukturiert werden. Dies stellt keinen Nachteil dar bei der weiteren Behandlung der Probe. Durch die Geometrie der Spitze hat die strukturierte Linie ein keilförmiges Profil.

Um das in den strukturierten Linien befindliche Kupfer zu entfernen, wurden die



(a) Die Linientiefe ist wieder abhängig von der Bewegungsrichtung der Spitze. Einige Mikrometer große Späne des abgetragenen Materials haften meist an den Enden der Linien.

(b) Die Linienbreite betrug etwa 130 nm.

Abbildung 7.11: REM-Aufnahmen von strukturierten Linien in einer etwa 15 nm dicken DDP-Schicht, die sich aus einem Teil der 30 nm dicken Kupferschicht gebildet hatte. Die Linien wurden mit einer Auflagekraft von etwa 16  $\mu\text{N}$  geschrieben.



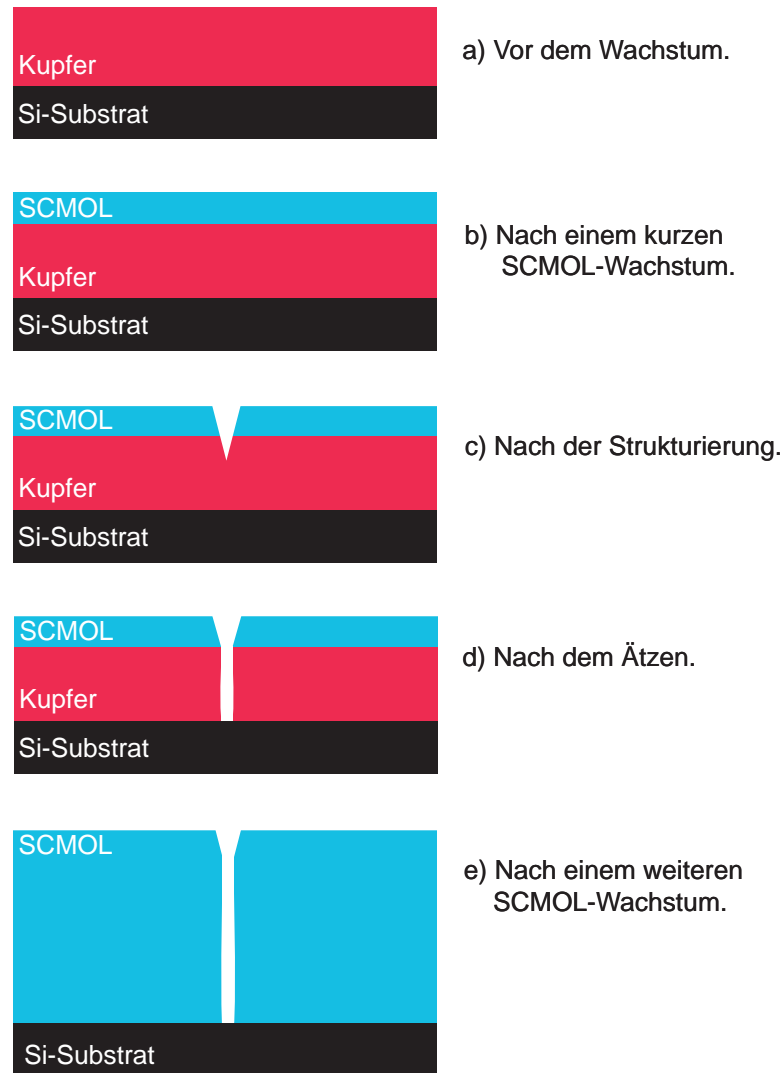


Abbildung 7.12: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte von – in SCMOL – strukturierten Linien. Die Schichtdicken und Linienbreiten sind nicht maßstabsgetreu dargestellt. Die aufgedampfte Kupferschicht (a) wird mit einem DDP-Brush versehen und einer DDP-Lösung für wenige Minuten ausgesetzt. Es bildet sich eine etwa 15 nm dicke SCMOL (b). Diese Schicht wird nun mit dem AFM strukturiert, dabei wird vermutlich nicht nur die SCMOL durchdrungen, sondern auch leicht in die Kupferschicht strukturiert (c). Das in den Linien befindliche Kupfer wird durch einen anschließenden Ätzprozess entfernt (d).

Proben geätzt (Abschnitt 4.3). Die Kupferschicht ist durch die dünne SCMOL für eine gewisse Zeit resistent gegenüber der Ätzlösung, die ausreicht um das Kupfer in den strukturierten Linien zu entfernen (d). Wenn sich in den strukturierten Linien noch eine restliche SCMOL-Schicht befindet (Abbildung 7.11(a)), so kann in diesen Bereichen das Kupfer nicht entfernt werden. Der obere Teil der Flanken kann durch den Ätzprozess nicht abgerundet werden, da die SCMOL resistent gegenüber der Ätzlösung ist. Der kupferhaltige Teil der Flanken könnten durch das Ätzen abgerundet werden, dies kann aber

durch die Ätzdauer auf ein Minimum reduziert werden. Die so strukturierte und geätzte Proben wurden wieder der DDP-Lösung ausgesetzt für ein weiteres Schichtwachstum (e).

In Abbildung 7.13 ist eine Linie eines so strukturierten, geätzten und gewachsenen Labyrinths zu sehen.

#### Diskussion

Die strukturierte Linienbreite von etwa 130 nm konnte durch das Ätzen und das Schichtwachstum erhalten bleiben. Die Schicht ist sehr glatt und hat eine Dicke von etwa 130 nm. Aufgrund der Schichtdicke befindet sich noch eine restliche Kupferschicht unterhalb der metallorganischen Schicht. Der Übergang von Schicht zu Substrat ist sehr scharf. An der Schichtoberseite ist durch die Strukturierung mit der Spitze die Linienbreite etwas größer als am Substrat, dies kommt vermutlich durch die Geometrie der Spitze. In den Linien befanden sich noch nicht komplett entfernte kleine Kupferinseln, auf denen sich auch eine SCMOL-Schicht gebildet hat.

In Abbildung 7.14 ist dieselbe Linie bei einem Einfallswinkel von  $40^\circ$  zu sehen.

#### Diskussion

Durch das Ätzen konnte keine Abrundung der Kanten beobachtet werden. Das nachträgliche Wachstum der Schicht sorgte für eine Konservierung des scharfen Übergangs von Schicht zu Substrat. Die scharfe Vorstrukturierung mit der Spitze konnte durch das Wachstum erhalten bleiben. Dies deutet auf die Bildung scharfer Kanten bei der Schicht-

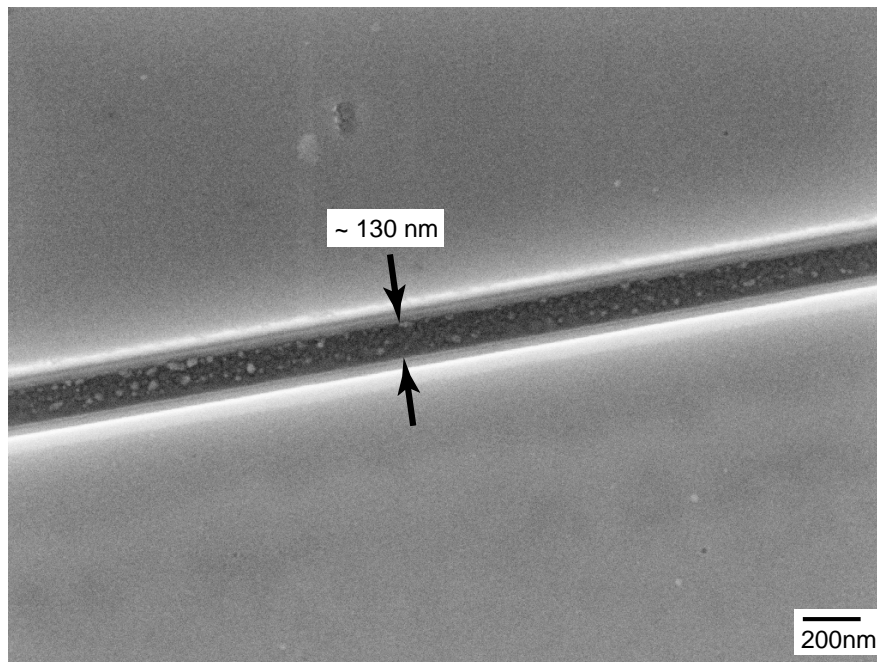


Abbildung 7.13: REM-Aufnahme einer in DDP-SCMOL strukturierten Linie, die anschließend geätzt und weiter gewachsen wurde. Die Linienbreite beträgt hier wieder etwa 130 nm. Durch den Ätzprozess und das Schichtwachstum blieb diese Linienbreite erhalten. Die Schicht ist etwa 120 nm dick und glatt.

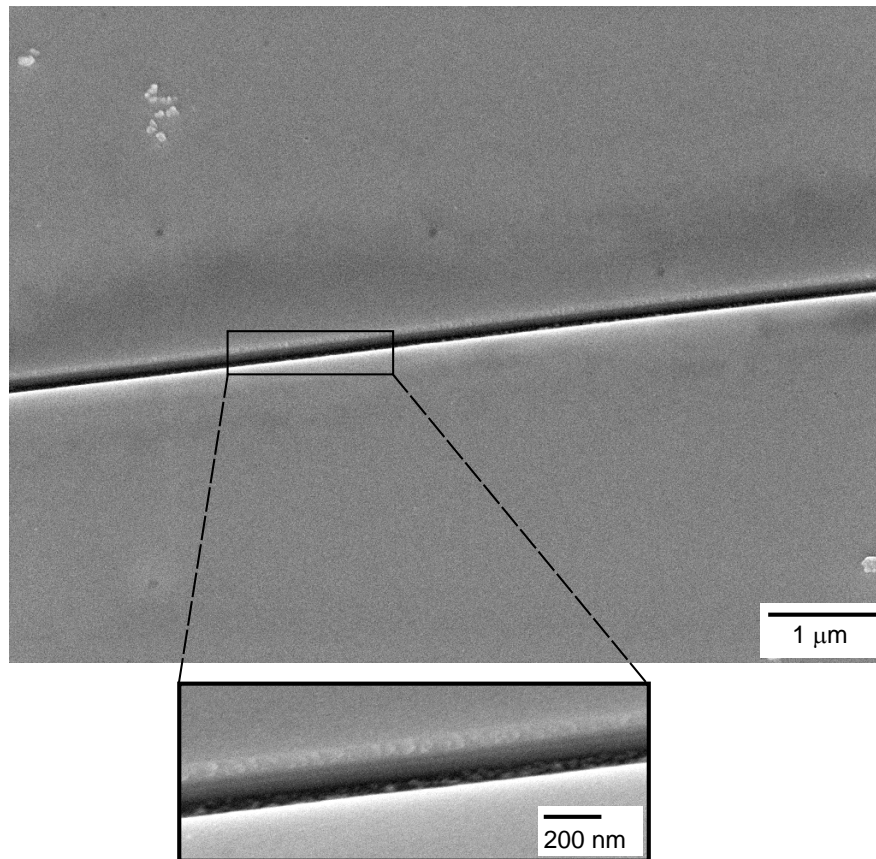


Abbildung 7.14: REM-Aufnahme der strukturierten Linie (Abb. 7.13) mit Einfallswinkel von  $40^\circ$ . Durch den Ätzprozess konnte keine Abrundung der Kanten beobachtet werden, die scharfe Vorstrukturierung konnte durch das Wachstum erhalten bleiben. Dadurch kann von einem Schichtwachstum ausgegangen werden, das scharfe Kanten bildet. Die Schicht ist glatt und kompakt.

bildung hin. Im Detailbild (unten) kann man sehr schön erkennen, dass die Kanten sehr scharf sind und die Schicht wie erwartet kompakt ist.

Durch diese Strukturierungsmethode konnten bislang keine so dünne Linien erzeugt werden wie mit der anderen Methode, dafür sind die Linien sehr gerade. Die Flanken sind sehr steil und es konnte keine Abrundung der Flanken durch den Ätzprozess beobachtet werden.

In Abbildung 7.15 ist ein größerer Ausschnitt der Labyrinthstruktur zu sehen. Neben der hier sehr schwach ausgeprägten unterschiedlichen Linientiefe in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung (Abschnitt 7.1) kann hier eine Vergrößerung der Linienbreite bei einer Strukturierungsrichtung quer zur Cantileverachse beobachtet werden. Dies ist vermutlich durch die Spitzengeometrie bedingt.

Die Abbildung 7.16 sind zwei unterschiedlich strukturierte Linien zu sehen. Die bis zum Substrat geschriebene und geätzte Linie wurde mit einer Auflagekraft von  $21 \mu\text{N}$  strukturiert. Die etwas später geschriebenen Linien sind Teil eines Labyrinths die mit einer Auflagekraft von  $9 \mu\text{N}$  geschrieben wurden. Hier hatte die Auflagekraft nicht ausge-

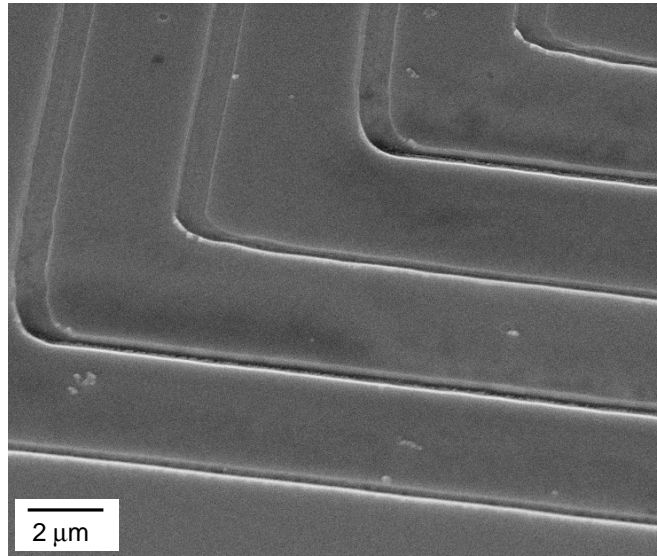


Abbildung 7.15: REM-Aufnahme (6 kV) eines größeren Ausschnitts der Labyrinthstruktur. Mit dieser Art der Strukturierung können auch größere Bereiche der Probe nahezu gleichmäßig strukturiert werden. Durch die Strukturierung in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung kann eine unterschiedliche Linientiefe beobachtet werden. Bei der Strukturierung quer zur Cantileverachse kann eine größere Linienbreite beobachtet werden.

reicht um im strukturierten Bereich die SCMOL-Schicht komplett zu entfernen. Dadurch wurde beim Ätzprozess an diesen Stellen kein Material entfernt. In diesen Bereichen befindet sich die strukturierte SCMOL-Schicht, die durch den anschließenden Wachstumsprozess an Dicke zugenommen hat.

## 7.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten der Nanolithographie entwickelt. Bei der ersten Methode wurde in Metall strukturiert und eventuell geätzt um dann die Metallschicht in eine SCMOL umzuwandeln. Bei der zweiten Methode wurde in eine dünne SCMOL-Schicht strukturiert, um sie als Resistschicht für den anschließenden Ätzprozess zu verwenden. Für ein weiteres Schichtwachstum wurde die so strukturierte Probe anschließend noch einmal der Moleküllösung ausgesetzt.

Bei der ersten Methode wurde in Metall strukturiert, dazu wurde eine definierte Auflagekraft benötigt um komplett bis zum Substrat zu strukturieren. Die Strukturierung war richtungsabhängig, in Vorwärtsrichtung wurde tiefer strukturiert als in Rückwärtsrichtung. Durch die Geometrie der AFM-Spitze hinterließ die Strukturierung einen Graben mit V-förmigen Profil. Dadurch war zunächst kein scharfer Übergang zwischen Substrat und Kupferfilm vorhanden. Dies konnte mit einer Ätzlösung, die bevorzugt den sehr dünnen Mittelteil der Linien entfernt, beseitigt werden. Dieser Ätzprozess verminderte aber auch die Gesamtkupferfilmdicke. Durch ein anschließendes Schichtwachstum mit dem DDP-Molekül konnte eine laterale Ausdehnung von 120–150 nm erreicht werden, welche erheblich besser war als die mit  $\mu$ CP erreichte laterale Auflösung. Des Weiteren

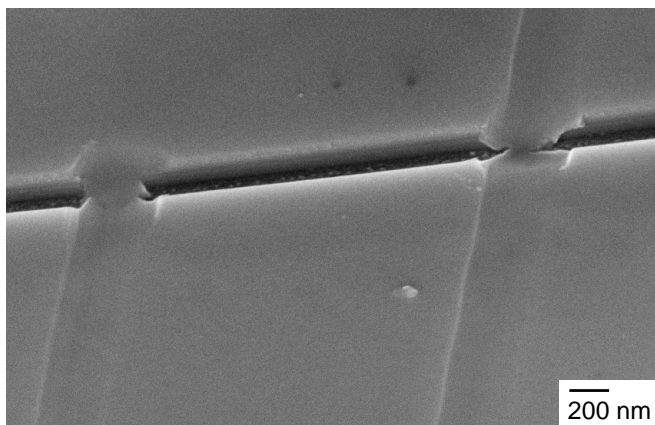


Abbildung 7.16: REM-Aufnahme (6 kV) von zwei unterschiedlich tief strukturierten Linien. Bei der zum Substrat reichenden Linie wurde bei der Strukturierung die SCMOL-Schicht komplett entfernt und mit dem anschließenden Ätzprozess konnte das Kupfer bis zum Substrat entfernt werden. Bei den anderen Linien war dies nicht der Fall. Hier hatte die Auflagekraft nicht ausgereicht um die SCMOL in den strukturierten Bereichen komplett zu entfernen. Dadurch konnte durch den Ätzprozess in diesen Bereichen nichts entfernt werden. Durch den anschließenden Wachstumsprozess konnte auch hier eine Zunahme in der Schichtdicke beobachtet werden.

konnten so Linien unterhalb von 100 nm strukturiert werden. Die schmalsten Stellen lagen bei 30 nm. Aufgrund des Ätzens waren die Flanken leicht abgerundet und die Linien etwas breiter. Wenn sich durch die Strukturierung und das Ätzen in den Linien noch ein durchgehender, dünner Kupferfilm befindet, so könnten sich in diesen Bereichen unterhalb der Schicht Tunnel bilden. Die beobachteten erhabenen Linien an der SCMOL-Oberfläche sind hierfür ein starkes Indiz. Bei der Strukturierung einer mit ODT versehenen Silberprobe und anschließendes Schichtwachstum mit dem DTE-Molekül konnte eine minimale Linienbreite von 18 nm erzielt werden. Dies ist die schmalste Linie, die mit dieser Methode erreicht werden konnte. Bei einer Schichtdicke von etwa 70 nm entspricht dies einem Aspektverhältnis von etwa vier zu eins.

Bei der zweiten Methode wurden die Strukturen in eine dünne SCMOL-Schicht von etwa 15 nm geschrieben, die auf einen 30 nm dicken Kupferfilm aufgewachsen wurde. Durch diese Art der Strukturierung wurden Linienbreiten von 130 nm erreicht. Bei dieser Strukturierung musste die komplette SCMOL-Schicht im Linienbereich entfernt werden, da die SCMOL-Schicht resistent gegenüber der Ätzlösung ist. Durch den Ätzprozess konnte das in den Linien befindliche Kupfer entfernt werden. Danach wurden die Proben wieder einer DDP-Lösung ausgesetzt, um durch ein weiteres Schichtwachstum die endgültige Struktur zu erhalten, die bei einer Filmdicke von 120 nm eine Linienbreite von 130 nm aufweist. Die SCMOL ist sehr glatt und kompakt. Durch den Ätzprozess konnte kein Abrunden der Flanken beobachtet werden. Die Flanken sind sehr steil und die in die SCMOL strukturierte Linie ist sehr gerade.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Substrate Consuming Metal Organic Layers (SCMOLs) der Moleküle 1,4-Dithioerythritol (DTE) und 4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidin (DDP) mit Kupfer und Silber hergestellt und charakterisiert. Beim Aufbau von SCMOLs wird das Metall am Substrat zusammen mit den Dithiolmolekülen stöchiometrisch in die sich bildende Schicht eingebaut. Dabei wird die Metallschicht in eine vielfach dickere SCMOL umgewandelt, deren Dicke abhängig ist von der Größe der Moleküle. In dieser Arbeit wurden zwei wasserlösliche Dithiolverbindungen gewählt, da damit ein wässriges System zur Verfügung stand, welches erlaubte, den Einfluss elektrochemischer Manipulation auf das Wachstum zu untersuchen. Dies ermöglicht auch eine spätere Verwendung der nanostrukturierten Schichten als biologische Grenzflächen. Durch die Umwandlung einer Metaldoppelschicht, bestehend aus Silber und Kupfer, in eine SCMOL-Schicht konnte die Hypothese bestätigt werden, dass das Schichtwachstum am Substrat stattfindet. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Oxidation der Metallschicht auf das Schichtwachstum einen starken Einfluss hat. Mit Hilfe sphärischer Metallobjekte konnte erstmalig das Wachstum von SCMOLs auf gekrümmten Oberflächen beobachtet werden. Des Weiteren wurden neue AFM-basierte Methoden zum lateral nanostrukturierten Wachstum dieser selbstorganisierenden, dreidimensionalen Schichten entwickelt.

### Wachstum und Eigenschaften von SCMOLs

Die Zeit, die für ein vollständig abgeschlossenes Schichtwachstum bei Raumtemperatur benötigt wurde, war abhängig von der verwendeten Molekülsorte und vom Metall. Die DDP-SCMOLs wuchsen schneller als die Schichten aus DTE und mit Silber wurde eine längere Wachstumszeit benötigt als mit Kupfer. In allen vier Fällen (DTE-Ag, DTE-Cu, DDP-Ag und DDP-Cu) waren die Oberflächen der so gebildeten SCMOLs glatt und die Schichten zeigten einen kompakten Aufbau.

Die Messung der Brechungsindizes bei einer Wellenlänge von 632 nm ergab bei der DTE-SCMOL einen Wert von  $n=2.1$ , während die DDP-SCMOL einen Wert von  $n=1.7$  aufwies. Bei Verwendung von DTE konnte ein Schichtdickenverstärkungsfaktor von 10 bestimmt werden, bei DDP lag er bei 12. Die DDP-SCMOLs zeigten einen größeren Verstärkungsfaktor als aufgrund der kürzeren Moleküllänge zu erwarten war. Da das DDP-Molekül im Vergleich zu DTE keine disulfidreduzierende Eigenschaft besitzt, können sich hier auch Disulfidbindungen bilden. Die so gebildeten DDP-Dimere könnten in die SCMOL eingebaut werden, was zu einer dickeren Schicht mit niedrigerem Brechungsindex führt. Die Ergebnisse sind mit einem Modell vereinbar, indem die gebildeten SCMOLs einen laminaren Schichtaufbau besitzen und die metallhaltigen, lamellaren Ebenen parallel zur Schichtebene angeordnet sind. Die Korrelationslänge entspricht in etwa der Länge des eingesetzten Moleküls.

Durch das Wachsen von SCMOLs bei erhöhter Temperatur (60 °C) konnte die Wachstumsdauer bei beiden Molekülen mit beiden Metallen halbiert werden. Da die vor-

herige Arbeit [1] darauf hinwies, dass das Vorhandensein einer Oxidschicht auf dem Metall für das Schichtwachstum eine notwendige Voraussetzung war, wurde eine Methode entwickelt, bei der eine kontinuierliche Oxidation der Metallschicht während des Schichtwachstums gewährleistet war. Diese elektrochemische Aktivierung erlaubte nun ein schnelleres und gleichzeitig auch elektrisch beeinflussbares Schichtwachstum. Dabei wurden jeweils metallbeschichtete Proben als Anode und Kathode bzw. als Kathode ein Golddraht verwendet. Durch das Anlegen eines Potentials konnte an der Anode ein beschleunigtes Schichtwachstum erreicht werden, während an der Kathode die Oberfläche bezüglich eines Schichtwachstums passiviert wurde. Ein Rückbau einer sich so gebildeten Schicht konnte durch Umpolen nicht beobachtet werden. Bei der elektrochemischen Aktivierung wurden einerseits an der Kathode Thiole reduziert ( $\text{SH} \rightarrow \text{S}^-$ ) und somit die Lösung aktiviert und zum anderen an der Anode das Substrat durch kontinuierliche Oxidation für das Wachstum konditioniert. Beide Effekte konnten getrennt voneinander beobachtet werden. Die dadurch erreichte Wachstumsbeschleunigung gegenüber Raumtemperatur lag mit dem DTE-Molekül bei maximal 34, während sie mit DDP bei maximal 6 lag. Die DTE-SCMOLs waren trotz des stark beschleunigten Wachstums glatt und kompakt.

Beim DDP-SCMOL konnte bei einem schnelleren Wachstum eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit beobachtet werden, die mit einer Niederschlagsbildung verbunden war. Die Rauigkeit entstand dabei vermutlich durch den Einbau von polymerisierten DDP-Molekülen in die Schicht, die sich durch Ausbildung von Disulfidbindungen gebildet hatten. Dies konnte durch EDX-Messungen bestätigt werden.

Durch die Einführung einer „Filterschicht“ für polymerisierte Moleküle, die aus einer dünnen Polymerschicht in Form einer an die Filmoberfläche gebundenen Polymerbürste bestand, konnte die Oberflächenrauigkeit auf etwa die Hälfte reduziert werden. Dabei war die Niederschlagsbildung bei Wachstumsbeschleunigung durch elektrochemische Aktivierung stark vermindert bzw. bei erhöhter Temperatur nicht mehr beobachtbar. Durch die aufgetragene Filterschicht konnten bei beiden Methoden glattere Schichten erzeugt werden.

### SCMOL-Wachstum auf gekrümmten Oberflächen

Für das Studium des Wachstums der SCMOLs auf gekrümmten Oberflächen wurden Kupferkugeln mit Durchmessern von 200 nm bis 10  $\mu\text{m}$  aufgedampft, die sich entweder auf der Oberfläche der Metallschicht anlagerten oder unterschiedlich tief in die Kupferschicht eingebettet waren. Durch diese auf einem Substrat fixierten Kugeln konnte erstmals das Wachstum von SCMOLs auf gekrümmten Oberflächen beobachtet werden.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die Schichten tatsächlich an der Grenzfläche zum Metallsubstrat bilden, deshalb ist das Wachstum auf einer Kugel nur in Begleitung starker mechanischer Spannungen vorstellbar. Beim gleichzeitigen Schichtwachstum auf der planaren Oberfläche der Metallschicht und der gekrümmten Oberfläche der Kugeln konnte jedoch keine Riss- und Wulstbildung beobachtet werden. Die SCMOL waren sehr glatt und kompakt, was auf eine plastische Verformbarkeit der Schicht hinweist, die eine hohe Mobilität der Moleküle und der Kupferatome voraussetzt.

Die Kugeln wuchsen aufgrund des großen Durchmessers nicht vollständig durch. Deshalb befanden sich im Innern der SCMOL-Hüllen Kupferkerne, was mit EDX nachgewiesen werden konnte.

## SCMOL-Nanolithographie

Es wurden verschiedene neue Methoden für die SCMOL-Nanolithographie mit dem AFM entwickelt. Dabei wurde entweder die Metallschicht direkt strukturiert oder eine dünne SCMOL als Resistschicht strukturiert.

Nach der AFM-Strukturierung in eine Kupferschicht wurde das restliche, in den Linien verbliebene Metall mit einer Ätzlösung entfernt. Die Probe wurde anschließend einer DDP-Lösung ausgesetzt, wodurch das verbliebene Metall in eine SCMOL umgewandelt wurde. Die Breite der so strukturierten Linien lag bei etwa 120 nm. Durch Verkürzung der Ätzzeit konnte die Linienbreite auf unter 100 nm reduziert werden, wobei die schmalste beobachtete Linienbreite hier bei 30 nm lag. Linien, die nicht bis zum Substrat strukturiert wurden, führten zu SCMOL-Schichten mit leicht erhabenem Linienmuster nach dem SCMOL-Wachstum. Dies ist ein starkes Indiz, dass sich hier Nanokanäle im Substrat gebildet hatten.

Bei der Strukturierung in einer mit 1-Octadecanthiol (ODT) belegten Silberschicht und anschließendem Schichtwachstum mit DTE (ohne Ätzschritt) konnte eine minimale Linienbreite von etwa 18 nm erreicht werden. Dies ist die schmalste Linie, die mit dieser – im konventionellen Sinne negativen – Lithographiemethode erreicht werden konnte. Bei einer erreichten Schichtdicke von etwa 70 nm entspricht dies einem Aspektverhältnis von etwa 4.

Um die Abrundung der Flanken durch den Ätzprozess zu verhindern, wurde eine dünne SCMOL-Schicht, die auf dem Kupfersubstrat erzeugt wurde, als Resistschicht für die Ätzlösung verwendet. Nach dem lokalen Entfernen der SCMOL-Schicht durch AFM-Strukturierung wurden Linien mit einer Breite von etwa 130 nm erreicht. Nach einem anschließenden Ätzprozess und Schichtwachstum konnte die gleiche Linienbreite beobachtet werden. Die SCMOL-Flanken der strukturierten Linie waren sehr steil und zeigten keine Abrundung.

Alle erreichten Linienbreiten, die mit diesen neuen AFM-basierten Arten der SCMOL-Lithographie erzeugt wurden, liegen deutlich unter den Linienbreiten die bisher in der SCMOL-Lithographie mit Micro-Contact Printing ( $\mu$ CP) erreicht werden konnten.

## Ausblick

Der genauere strukturelle Aufbau der DTE- und DDP-SCMOLs soll in naher Zukunft mit Hilfe von Röntgenstreuung untersucht werden. Bei DDP könnte eine komplexe molekulare Schichtarchitektur vorhanden sein. Die hier beobachtete überstöchiometrische Schichtdicke könnte auch durch Nanoporen innerhalb der Schicht erzeugt werden, die sich aus einer komplexeren Architektur ergeben könnte.

Die Kenntnis des strukturellen Aufbaus der DTE- und DDP-SCMOLs kann einen Hinweis liefern bzgl. einer möglichen elektrischen Leitfähigkeit der Schicht. Um eine eventuell vorhandene Leitfähigkeit der SCMOLs nachzuweisen, sollten weitere Methoden entwickelt bzw. getestet werden.

Einen variablen bzw. durchstimmbaren Brechungsindex zwischen 1.7 und 2.1 könnte durch Erzeugung von „Misch“-SCMOLs, d.h. SCMOLs die sich aus beiden Molekülen gebildet haben, erreicht werden.

Eine elektrisch gesteuerte Lithographie könnte mit diesen Schichten entwickelt werden. Dies könnte umgesetzt werden, indem Bereiche gegenüber einem Schichtwachstum durch



das Anlegen eines negativen Potentials elektrisch passiviert werden.

Eine weiterer Einsatz könnte in der Herstellung biologischer Grenzflächen liegen. Durch die Herstellung einer Oberfläche mit Bereichen mit und ohne der Polymerschicht würde man eine Oberflächenstruktur mit glatten und rauhen Bereichen erhalten. Diese wären möglicherweise für die Untersuchung der Zelladhäsion von Interesse.

Die erzeugten SCMOs mit vermutlichen Nanokanälen sollen in naher Zukunft mit dem fokussierten Ionenstrahl (FIB) aufgeschnitten werden um die Existenz der Kanäle nachzuweisen. Diese Kanäle könnten bei der Herstellung von Nanodrähten oder in der Nano-Fluidik Verwendung finden.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer selbstorganisierenden Monolage (SAM) . . .	4
2.2	Schematische Darstellung der SAM-Bildung . . . . .	5
2.3	Schematisches Wechselwirkungspotential von Decanthiol auf Au(111) . .	5
2.4	Desorptionsenergie in Abhängigkeit von der Kohlenwasserstoffkettenlänge	6
2.5	SAM aus Alkanthiolen auf Au(111) . . . . .	7
2.6	Schematisches Phasendiagramm von Decanthiol auf Au(111) . . . . .	8
2.7	Schematischer Aufbau der Silberthiolatverbindungen . . . . .	10
2.8	Entstehung der kolumnaren mizellaren Phase aus Thiolat . . . . .	11
2.9	Schema des Aufbaus von Silberdithiolaten . . . . .	12
2.10	Photodimerisation des Coumarinderivats . . . . .	14
2.11	Strukturformel von 1,9-Nonandithiol . . . . .	14
2.12	Einfluss der Metalldicke auf die SCMOL-Dicke . . . . .	15
2.13	Wachstumsmechanismus der SCMOL-Entstehung . . . . .	17
2.14	Herstellung verdeckter Kanäle durch Bottom-Up-Lithographie . . . . .	18
2.15	Beugungsintensitäten von Silberdithiolatschichten . . . . .	19
3.1	Schematischer Aufbau des REM . . . . .	22
3.2	Sekundäreffekte, die durch die Wechselwirkung mit den Primärelektronen ausgelöst werden und ihre Materialelektivität . . . . .	24
3.3	Idealisierte Energieverteilung der von der Probe emittierten Elektronen	25
3.4	Schematische Darstellung der Entstehung verschiedener Arten von Rückstreu- und Sekundärelektronen . . . . .	25
3.5	Erlaubte elektronische Übergänge zur K-Schale und die dazugehörigen Röntgenspektrallinien . . . . .	27
3.6	Aufbau eines AFM . . . . .	29
3.7	Aufbau des Reflektometers und dessen Messprinzip . . . . .	33
4.1	Skizze des Snowjet-Verfahrens . . . . .	36
4.2	Verwendete Aufdampfanlage . . . . .	37
4.3	Topographiebild einer 30 nm dicken Silberschicht . . . . .	39
4.4	Gradientenstufenproben . . . . .	40
4.5	Schematische Darstellung des Aufdampfgesetzes. . . . .	41
5.1	Strukturformeln von 1,4-Dithioerythritol (DTE) und 4,5-Diamino-2,6-di- mercaptopyrimidin (DDP) . . . . .	43
5.2	Reaktion der Ringbildung von DTE zur Spaltung von Disulfiden . . . .	44

5.3	Schematische Darstellung der Metallschicht und der SCMOL-Schicht nach dem Schichtwachstum . . . . .	45
5.4	Kupfergradientenstufen auf Silizium . . . . .	46
5.5	Gradientenstufenproben von DDP und DTE, die sich aus Kupferstufengradienten gebildet hatten . . . . .	47
5.6	EDX-Analyse der DTE-Gradientenstufenprobe . . . . .	48
5.7	EDX-Analyse der DDP-Gradientenstufenprobe . . . . .	49
5.8	Profile und Oberflächen von DTE- und DDP-SCMOL (REM-Bilder) . .	51
5.9	Mögliche Strukturisomere des Dimers von DDP . . . . .	53
5.10	Modell des lamellaren Schichtaufbaus . . . . .	54
5.11	STEM-Aufnahme einer SCMOL-Doppelschicht . . . . .	56
5.12	Versuchsaufbau eines elektrochemischen Experiments . . . . .	60
5.13	Proben nach dem elektrochemischen Experiment . . . . .	60
5.14	Mechanisch fixierte Proben für das verbesserte elektrochemische Experiment vor und nach dem Wachstum . . . . .	62
5.15	Schematische Darstellung des verbesserten elektrochemischen Versuchsaufbaus . . . . .	63
5.16	Graphische Darstellung der Wachstumszeiten von DTE und DDP . . . .	65
5.17	REM-Aufnahme einer elektrochemisch gewachsenen DTE-SCMOL aus Silber . . . . .	66
5.18	AFM-Topographiebild einer glatten DDP-Schicht . . . . .	68
5.19	Raster auf dem AFM-Topographiebild zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit . . . . .	68
5.20	Stadien der DDP-SCMOL-Bildung bei 60 °C . . . . .	70
5.21	Stadien der DDP-SCMOL-Bildung bei elektrochemischer Aktivierung . .	71
5.22	Eine unter „schlechten“ Bedingungen gebildete DDP-Gradientenprobe . .	72
5.23	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer rauhen DDP-Schicht .	72
5.24	AFM-Topographiebilder aller Gradientenstufen der rauhen DDP-Schicht	73
5.25	REM-Aufnahme der kristallinen Ablagerung auf der rauhen DDP-Schicht	74
5.26	EDX-Messung eines Kristalls auf der rauhen DDP-Schicht . . . . .	74
5.27	Thiolterminiertes Polyethylenoxid . . . . .	77
5.28	Schematische Darstellung der Schichtbildung mit einem an der Oberfläche befindlichen Polymerfilm . . . . .	78
5.29	AFM-Topographiebild einer DDP-Schicht mit einem PEO-Brush an der Schichtoberfläche . . . . .	79
6.1	REM-Aufnahme einer etwa 30 nm dicken Kupferschicht mit Kupferkugeln	83
6.2	Vergrößerte REM-Aufnahme einer etwa 30 nm dicken Kupferschicht mit eingebetteten Kupferkugeln . . . . .	84
6.3	REM-Aufnahme einer durch den Aufprall auf die Schichtoberfläche deformierte Kupferkugel . . . . .	84
6.4	Abschattungsbereich der Kugeln während des Bedampfens . . . . .	85
6.5	REM-Aufnahme einer Doppelkugel . . . . .	86
6.6	Schematische Darstellung der Bildung einer Kupferschicht mit eingebetteten Kupferkugeln . . . . .	87
6.7	REM-Aufnahme einer DTE-Schicht mit eingebetteten Kugeln . . . . .	88

6.8	Vergrößerte REM-Aufnahme der DTE-Schicht mit eingebetteten Kugeln	89
6.9	REM-Aufnahme einer gewachsenen Kugel die sich am Ende des Aufdampfprozesses gebildet hatte . . . . .	90
6.10	REM-Aufnahme einer gewachsenen deformierten Kupferkugel . . . . .	90
6.11	REM-Aufnahme einer gewachsenen Kugelhälfte . . . . .	91
6.12	REM-Aufnahmen von zwei Kugelhälften ohne Kern . . . . .	91
6.13	Elementspezifische Analyse einer Kupfer-SCMOL-Kugel . . . . .	93
6.14	REM-Aufnahmen von Kugeln, nach dem Aufschneiden mit FIB . . . . .	94
6.15	REM-Aufnahme einer mehrmals mit FIB geschnittenen Kugel . . . . .	94
6.16	REM-Aufnahmen von unterschiedlichen Kupferkernen . . . . .	95
6.17	Channeling Contrast einer Kupferkugel mit dünner SCMOL-Hülle . . . . .	96
6.18	Schematische Darstellung der SCMOL-Bildung auf einer Kupferschicht mit Kupferkugeln . . . . .	97
7.1	REM-Aufnahmen von AFM strukturierten Linien in Kupfer . . . . .	102
7.2	REM-Aufnahme einer in Kupfer strukturierten Linien mit einer Auflagekraft von etwa 24.3 $\mu\text{N}$ . . . . .	102
7.3	REM-Aufnahme des komplett strukturierten „INT-Labyrinths“ . . . . .	103
7.4	Schematisch dargestellte Schnitte durch unbehandelte, strukturierte und nach dem Strukturieren geätzte Kupferschichten . . . . .	104
7.5	REM-Aufnahmen von in Kupfer strukturierten Linien nach der SCMOL-Bildung . . . . .	105
7.6	REM-Aufnahme einer angeätzten strukturierten Linie nach dem SCMOL-Wachstum . . . . .	106
7.7	Schematische Schnitte durch die nicht komplett bis zum Substrat strukturierten Linien . . . . .	107
7.8	Tunnelbildung durch restlichen Kupferfilm in strukturierten und geätzten Linien . . . . .	108
7.9	REM-Aufnahme einer in Silber strukturierten Probe . . . . .	109
7.10	Prinzipskizze der Linienbreite im Verhältnis zur Filmstärke . . . . .	110
7.11	REM-Aufnahmen von strukturierten Linien in einer etwa 15 nm dicken DDP-Schicht . . . . .	111
7.12	Schematische Darstellung der Herstellungsschritte von in SCMOL strukturierten Linien . . . . .	112
7.13	REM-Aufnahme einer in DDP-SCMOL strukturierten Linie, die geätzt und gewachsen wurde. . . . .	113
7.14	REM-Aufnahme der strukturierten Linie mit einem Einfallswinkel von 40°	114
7.15	REM-Aufnahme eines größeren Ausschnitts der Labyrinthstruktur . . .	115
7.16	REM-Aufnahme von zwei unterschiedlich tief strukturierten Linien. . . .	116



# Tabellenverzeichnis

4.1	Größe der Metallinseln und Rauigkeit der aufgedampften Metallfilme .	39
4.2	Konzentrationen aller Lösungen, die in der Arbeit verwendet wurden . .	42
5.1	Brechungsindizes und Schichtdickenverstärkungsfaktoren der DTE- und DDP-SCMOLs . . . . .	55
5.2	Wachstumszeiten der DTE- und DDP-SCMOLs bei RT und 60 °C . . . .	58
5.3	Wachstumszeiten der DTE- und DDP-SCMOLs bei elektrochemischer Aktivierung . . . . .	64
5.4	Zusammenstellung der Beschleunigungsfaktoren der Moleküle DTE und DDP . . . . .	64
5.5	Oberflächenrauigkeit der ausgewählten Felder . . . . .	69



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Barczewski. *Konstruktive Lithographie mit selbstorganisierenden metallorganischen Systemen*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2005.
- [2] B. Riedel. *Riesen-Plasmonenresonanzverschiebung in kolloidalen Silbersuspensionen*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [3] S. Walheim, M. Barczewski, Mayor M., A. Blaszcyk, and Th. Schimmel. *Verfahren zur Herstellung einer metallorganischen Schicht, mit diesem Verfahren hergestellte metallorganische Schichten und deren Verwendung*. Patent DE-OS 10 2005 025 693, 07.12.2006.
- [4] A. Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, San Diego, 1991.
- [5] F. Schreiber. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Progress in Surface Science*, 65(5–8):151–256, 2000.
- [6] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, and C. E. D. Chidsey. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 109:3559–3568, 1987.
- [7] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, and Allara D. L. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 3. Preparation and Properties of Solution Adsorbed Monolayers of Organic Disulfides on Gold Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 109:2358–2368, 1987.
- [8] A. Ulman. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4):1533–1554, 1996.
- [9] J. L. Wilbur and G. M. Whitesides. *Self-Assembly and Self-Assembled Monolayers in Micro- and Nanofabrication*, volume book chapter 8 of *Springer*. Nanotechnology, 1999.
- [10] N. Sandhyarani and T. Pradeep. Current Understanding of the Structure, Phase Transitions and Dynamics of Self-Assembled Monolayers on Two- and Three-Dimensional Surfaces. *International Reviews in Physical Chemistry*, 22(2):221–262, 2003.
- [11] A. S. Duwez. Exploiting Electron Spectroscopies to Probe the Structure and Organization of Self-Assembled Monolayers: a Review. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 134(2–3):97–138, 2004.



- [12] J. J. Gooding. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology - Alkanethiol Self-Assembled Monolayers*, volume 1, pages 17–49. American Scientific Publishers, California, 2004.
- [13] Y. Yamamoto, H. Nishihara, and K. Aramaki. Self-Assembled Layers of Alkanthiols on Copper For Protection Against Corrosion. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(2):436–443, 1993.
- [14] H. Zhang, S. W. Chung, and C. A. Mirkin. Fabrication of Sub-50-nm Solid-State Nanostructures on the Basis of Dip-Pen Nanolithography. *Nano Letter*, 3(1):43–45, 2003.
- [15] R. Okada, T. Miyadera, T. Shimada, A. Koma, K. Ueno, and K. Saiki. Methyl-Terminated Si(111) Surface as the Ultra Thin Protection Layer to Fabricate Position-Controlled Alkyl SAMs by Using Atomic Force Microscope Anodic Oxidation. *Surface Science*, 552(1–3):46–52, 2004.
- [16] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, and C. A. Mirkin. ‘Dip-Pen’ Nanolithography. *Science*, 283(5402):661–663, 1999.
- [17] L. H. Dubois and R. G. Nuzzo. Synthesis, Structure and Properties of Model Organic-Surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43:437–463, 1992.
- [18] F. Schreiber, A. Eberhardt, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger, and G. Scoles. Adsorption Mechanisms, Structures, and Growth Regimes of an Archetypal Self-Assembling System: Decanethiol on Au(111). *Physical Review B*, 57(19):12476–12481, 1998.
- [19] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, and R. G. Nuzzo. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of Normal-Alkanthiols on the Coinage Metal-Surfaces, Cu, Ag, Au. *Journal of the American Chemical Society*, 113(19):7152–7167, 1991.
- [20] G. H. Yang and G. Y. Liu. New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au(111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(34):8746–8759, 2003.
- [21] I. Langmuir. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9):1361–1403, 1918.
- [22] O. Dannenberger, M. Buck, and M. Grunze. Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation. *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (12):2202–2213, 1999.
- [23] F. Schreiber. Self-Assembled Monolayers: from Simple Model Systems to Bio-functionalized Interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:R881–R900, 2004.
- [24] B. Kuchta and R. D. Etters. Melting Behavior of Quasi-Two-Dimensional N<sub>2</sub> Adlayers Deposited on Graphite. *Physical Review B*, 54(17):12057–12067, 1996.

- [25] T. Y. B. Leung, M. C. Gerstenberg, D. J. Lavrich, G. Scoles, F. Schreiber, and G. E. Poirier. 1,6-Hexanedithiol Monolayers on Au(111): A Multitechnique Structural Study. *Langmuir*, 16(2):549–561, 2000.
- [26] K. Kobayashi, J. Umemura, T. Horiuchi, H. Yamada, and Matsushige. Structural Study on Self-Assembled Monolayers of Alkanedithiols Molecules. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 - Letters*, 37(3A):L297–L299, 1998.
- [27] H. Rieley, G. K. Kendall, F. W. Zemicael, T. L. Smith, and S. H. Yang. X-Ray Studies of Self-Assembled Monolayers on Coinage Metals. 1. Alignment and Photooxidation in 1,8-Octanedithiol and 1-Octanethiol on Au. *Langmuir*, 14(18):5147–5153, 1998.
- [28] W. Deng, L. Yang, D. Fujita, H. Nejoh, and C. Bai. Silver Ions Adsorbed to Self-Assembled Monolayers of Alkanedithiols on Gold Surfaces from Ag-Dithiol-Au Multilayer Structures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 71(6):639–642, 2000.
- [29] I. G. Dance, K. J. Fisher, R. M. H. Banda, and M. L. Scudder. Layered Structure of Crystalline Compounds AgSR. *Inorganic Chemistry*, 30(2):183–187, 1991.
- [30] A. N. Parikh. Characterization of Chain Molecular Assemblies in Long-Chain, Layered Silver Thiolates: A Joint Infrared Spectroscopy and X-Ray Diffraction Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:2850, 1999.
- [31] J. F. Bardeau, A. N. Parikh, J. D. Beers, and B. I. Swanson. Phase Behavior of a Structurally Constrained Organic-Inorganic Crystal: Temperature-Dependent Infrared Spectroscopy of Silver n-Dodecanethiolate. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(3):627–635, 2000.
- [32] M. J. Baena, P. Espinet, M. C. Lequerica, and A. M. Levelut. Mesogenic Behavior of Silver Thiolates with Layered Structure in the Solid-State - Covalent Soaps. *Journal of the American Chemical Society*, 114(11):4182–4185, 1992.
- [33] H. G. Fijolek, J. R. Grohal, J. L. Sample, and M. J. Natan. A Facile Trans to Gauche Conversion in Layered Silver Butanethiolate. *Inorganic Chemistry*, 36(4):622–628, 1997.
- [34] P. Espinet, M. C. Lequerica, and J. M. Martin-Alvarez. Synthesis, Structural Characterization and Mesogenic Behavior of Copper(I) n-Alkylthiolates. *Chemistry-A European Journal*, 5(7):1982–1986, 1999.
- [35] F. Bansebaa, T. H. Ellis, E. Kruus, R. Voicu, and Y. Zhou. The Self-Assembly of Layered Material: Metal-Alkanethiolate Bilayers. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, 76(11):1654–1659, 1998.
- [36] F. Bansebaa, T. H. Ellis, E. Kruus, R. Voicu, and Y. Zhou. Characterization of Self-Assembled Bilayers: Silver-Alkanethiolates. *Langmuir*, 14(22):6579–6587, 1998.

- [37] N. Sandhyarani and T. Pradeep. An Investigation of the Structure and Properties of Layered Sopper Thiolates. *Journal of Materials Chemistry*, 11(4):1294–1299, 2001.
- [38] I. G. Dance. The Structural Chemsitry of Metal Thiolate Complexes. *Polyhedron*, 5(5):1037–1104, 1986.
- [39] R. Voicu, A. Badia, F. Morin, R. B. lennox, and T. H. Ellis. Structure and Dynamics of Selectively Deuterated Self-Assembled Silver n-Octadecanethiolate Layered Materials. *Chemistry of Materials*, 13(7):2266–2271, 2001.
- [40] H. G. Fijolek, P. Gonzalez-Duarte, S. H. Park, S. L. Suib, and M. J. Natan. Structure-Spectroscopy Correlations in Silver Thiolates: Application to the Structure of Silver 1,5-Pentandithiolate. *Inorganic Chemistry*, 36(23):5299–5305, 1997.
- [41] H. J. Choi, S. W. Han, and K. Lee, S. J. Kim. Temperature-Dependent FT-IR Spectroscopy Study of Silver 1,9-Nonanedithiolate. *Applied Spectroscopy*, 55(8):1085–1091, 2001.
- [42] A. Vašíček. *Optics of Thin Films*. North-Holland Publishing Group, Amsterdam, 1960.
- [43] H. Jaksch. Field Emission SEM for True Surface Imaging and Analysis. *Materials World*, 4(10):583–584, 1996.
- [44] M. Knoll and E. Ruska. Electron Microscopes. *Zeitschrift für Physik*, 78:318, 1932.
- [45] M. Knoll. Focused Ion Beam Sources. *Zeitschrift für technische Physik*, 16:767, 1935.
- [46] M. Amrein, J. Bereiter-Hahn, S. Eins, J. Engelhardt, D. Gerlach, R. Gieseler, W. Knebel, R. Reichelt, K.J. Stiller, and K. Zierold. *Mikroskopie in Forschung und Praxis*. GIT Verlag GmbH, 1995.
- [47] J. I. Goldstein, A. D. Romig, D. E. Newbury, C. E. Lyman, P. Echlin, C. Fiori, D. C. Joy, and E. Lifsin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, 3. edition, 2003.
- [48] P. F. Schmidt, L. J. Balk, R. Blatschke, W. Bröcker, E. Demm, L. Engel, R. Göcke, Hantsche H., R. Hauert, R. E. Krefting, Th. Müller, H. Raith, M. Roth, and J. Woodtli. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag, Renningen-Malsheim, 1994.
- [49] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland. *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis, London and New York, 3. edition, 2001.
- [50] R. Gröger. *Nanokontakt drucken mit AFM-gesteuert phasenseparierten Blockcopolymerschichten*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2006.

- [51] S. F. Flegler, J. W. Heckman, and K. L. Klomparens. *Elektronenmikroskopie: Grundlagen - Methoden - Anwendungen*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg; Berlin; Oxford, 1995.
- [52] D. B. Wittry. *4th International Conference On X-Ray Optics and Microanalysis*, page 168. Paris, Herrmann, 1966.
- [53] K. F. J. Heinrich. *4th International Conference On X-Ray Optics and Microanalysis*, page 159. Paris, Herrmann, 1966.
- [54] R. Schneider. *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation and Application*, chapter 4.2, pages 194–208. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [55] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49:57–61, 1982.
- [56] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [57] R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt. *Springer Series in Surface Sciences 28: Scanning Tunneling Microscopy II*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992.
- [58] R. J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger, and W. M. Rabe. *Procedures in Scanning Probe Microscopies*. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [59] D. A. Bonell, editor. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques and Application*. John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [60] E. Meyer, H. J. Hug, and R. Bennewitz. *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. Springer, Berlin, 2004.
- [61] O. Enders, F. Korte, and H.-A. Kolb. Lorentz-Force-Induced Excitation of Cantilevers for Oscillation-Mode Scanning Probe Microscopy. *Surface and Interface Analysis*, 36(2):119–123, 2004.
- [62] 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, 1998.
- [63] G. Krausch, M. Hipp, M. Btiltau, O. Marti, and J. Mlynek. High-Resolution Imaging of Polymer Surfaces with Chemical Sensitivity. *Macromolecules*, 28:260–263, 1995.
- [64] F. J. Giessibl and H. Bielefeldt. Physical Interpretation of Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy. *Physical Review B*, 62(15):9968–9971, 2000.
- [65] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. Ellings. Fractured Polymer/Silica Fiber Surface Studied by Tapping Mode Atomic Force Microscopy. *Surface Science Letters*, 290(1–2):L688–L692, 1993.

- [66] K. Nikawa. Applications of Focused Ion-Beam Technique to Failure Analysis of Very Large-Scale Integrations. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 9(5):2566–2577, 1991.
- [67] M. J. Vasile, R. Nassar, J. Xie, and H. Guo. Microfabrication Techniques Using Focused Ion Beams and Emergent Applications. *Micron*, 30(3):235–244, 1999.
- [68] L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie. A Review of Focused Ion Beam Milling Techniques for TEM Specimen Preparation. *Micron*, 30(3):197–204, 1999.
- [69] S. T. Davies and B. Khamsehpour. Focused Ion Beam Machining and Deposition for Nanofabrication. *Vacuum*, 47(5):455–462, 1996.
- [70] S. Reyntjens and R. Puers. A Review of Focused Ion Beam Applications in Microsystem Technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(4):287–300, 2001.
- [71] A. A. Tseng. Recent Developments in Micromilling Using Focused Ion Beam Technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14:R15–R34, 2004.
- [72] V. J. Gadgil and F. Morrissey. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology - Applications of Focused Ion Beam in Nanotechnology*, volume 5, pages 101–110. American Scientific Publishers, California, 2004.
- [73] D. Shindo and T. Oikawa. *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Springer-Verlag Tokyo, 2002.
- [74] L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie, editors. *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory Techniques and Practice*. Springer, New York, 2005.
- [75] Y. Yahiro, K. Kaneko, T. Fujita, W.-J. Moon, and Z. Horita. Crystallographic Orientation Contrast Associated with Ga<sup>+</sup> Ion Channelling for Fe and Cu in Focused Ion Beam Method. *Journal of Electron Microscopy*, 53:571–576, 2004.
- [76] D. L. Barr and W. L. Brown. Contrast Formation in Focused Ion Beam Images of Polycrystalline Aluminum. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 13(6):2580–2583, 1995.
- [77] U. Wendt and G. Nolze. Correlation between Crystal Orientation, Channeling Contrast and Topography during FIB Milling of Cu Studied by FIB, EBSD, SEM, and AFM. *Praktische Metallographie*, 44(5):236–238, 2007.
- [78] B. W. Kempshall, S. M. Schwarz, B. I. Prenitzer, L. A. Gianuzzi, R. B. Irwin, and Stevie F. A. Ion channeling Effects on the Focused Ion Beam Milling of Cu. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 19(3):749–754, 2001.
- [79] J. R. Philips, D. P. Griffis, and P. E. Russel. Channeling Effects During Focused-Ion-Beam Micromachining of Copper. *Journal of Vacuum and Technology A*, 18(4):1061–1065, 2000.

- [80] *Mikropak: Thin Film Measurement, Broschüre zum Mikropak 2000 Reflektometer*, 2000.
- [81] M. Grundner and H. Jacob. Investigations on Hydrophilic and Hydrophobic Silicon (100) Wafer Surfaces by X-Ray Photoelectron and High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. *Applied Physics A*, 39:73–82, 1986.
- [82] 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.
- [83] R. Sherman, D. Hirt, and R. Vane. Surface Cleaning with the Carbon-Dioxide Snow Jet. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surface and Films*, 12(4):1876–1881, 1994.
- [84] Persönliche Kommunikation mit Dr. Dirk Lehnert, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Bastmeyer, Universität Karlsruhe.
- [85] M. Wutz, H. Adam, and W. Walcher. *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 3. edition, 1986.
- [86] G. Kienel and K. Röhl. *Vakuumbeschichtung 2 , Verfahren und Anlagen*. VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1995.
- [87] K. L. Chopra. *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill Book Company, 1969.
- [88] Y. S. Lou. On Nonlinear Droplet Condensation and Evaporation Problem. *Journal of Applied Physics*, 49(4):2350–2356, 1978.
- [89] S. Siegmann. Thermisch gespritzte Schichten: Charakterisierungen und Applikationen. In *Seminar: Angewandte Oberflächenanalytik, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt Thun, Dübendorf, CH*, 1995.
- [90] Normung. *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, 29(10):694, 1957.
- [91] L. Horner and E. Pliefke. Inhibitors of corrosion 31 (1). Contribution to the inhibition of the corrosion of zinc and brass. *Werkstoffe und Korrosion*, 37:457–463, 1986.
- [92] Persönliche Mitteilung von Dr. M. K. Armbruster, INE, Forschungszentrum Karlsruhe. Berechnung erfolgte mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Austauschkorrelationsfunktional B3LYP und der def-TZVPP-Basis. Es wurde das Programmpaket TURBOMOLE verwendet.
- [93] W. W. Cleland. Dithiothreitol, a New Protective Reagent for SH Groups. *Biochemistry*, 3:480–482, 1964.
- [94] M. Gorecki and A. Patchornik. Polymer-Bound Dihydrolipoic Acid: A New Insoluble Reducing Agent For Disulfides. *Biochimica et Biophysica Acta*, 303:36–43, 1973.

- [95] M. Gorecki and A. Patchornik. *U. S. Patent No. 3,914,205*, 1975.
- [96] G. T. Hermanson, A. K. Mallia, and P. K. Smith. *Immobilized Affinity Ligand Techniques*. Academic Press, 1992.
- [97] G. T. Hermanson. *Bioconjugate Techniques*. Academic Press, 1996.
- [98] J. Falbe and M. Regitz. *CD Römpp Chemie Lexikon A–Z*. Thieme, 1995.
- [99] Ultramikrotomie wurde von Dr. Stefan Walheim und RTEM-Messungen von Torsten Scherer am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.
- [100] N. N. Greenwood and A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. VCH, 1. edition, 1988.
- [101] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH-Verlag, 2. edition, 1996.
- [102] L. D. Unsworth, Z. Tun, H. Sheardown, and J. L. Brash. Chemisorption of Thiolated Poly(ethylene oxide) to gold: surface chain densities measured by ellipsometry and neutron reflectometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281:112–121, 2005.
- [103] Y. Jun Du and J. L. Barsh. Synthesis and Characterization of Thiol-Terminated Poly(ethylene oxide) for Chemisorption to Gold Surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 90:594–607, 2003.
- [104] T. Heiler. *Funktionelle Muster aus selbstorganisierenden Monolagen durch Polymer-Phasenseparation*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [105] S. Xu, S. Miller, P. E. Laibnis, and G. Y. Liu. Fabrication of Nanometer Scale Patterns within Self-Assembled Monolayers by Nanografting. *Langmuir*, 15(21):7244–7251, 1999.
- [106] M. Müller, Th. Fiedler, and Th. Schimmel. Nanostructuring of Calcite Surfaces by Tribomechanical Etching with the Tip of an Atomic Force Microscope. In B. Bushan, editor, *Fundamentals of Tribology and Briding the Gap between Macro- and Micro/Nanoscale Tribology*, NATO-ASI Series, pages 487–494. Kluwer, Dordrecht, 2001.
- [107] R. Kemnitzer, Th. Koch, J. Küppers, M. Lux-Steiner, and Th. Schimmel. Atomic-Scale Processes of Tribomechanical Etching Studied by Atomic Force Microscopy on the Layered Material NbSe. In B. Bushan, editor, *Fundamentals of Tribology and Briding the Gap between Macro- and Micro/Nanoscale Tribology*, NATO-ASI Series, pages 487–494. Kluwer, Dordrecht, 2001.

# Mein herzlicher Dank ...

geht an alle Menschen die mich bei dieser Arbeit auf sehr vielfältige Weise unterstützt haben.

- Bei Herrn Prof. Dr. Thomas Schimmel möchte ich mich für die interessante Themenstellung, die gute Betreuung und die Freiheit für die Bearbeitung des Themas bedanken.
- Herrn Prof. Dr. Claus Klingshirn danke ich für die Übernahme des Korreferats.
- Bei Stefan Walheim möchte ich mich für die gute Betreuung, Diskussionen, Motivation, Inspiration, wertvollen Tipps und das kritische Durchlesen der Arbeit bedanken.
- Bei Matthias Barczewski möchte ich mich für die Diskussionen, das kritische Durchlesen der Arbeit, Hilfe bei der Aufdampfanlage und seine Hilfsbereitschaft mit latex,... bedanken.
- Roland Gröger danke ich für die Strukturierungen mit dem AFM und seine Unterstützungen auf vielfältiger Art.
- Bei Barbara Striwe möchte ich mich für ihre Unterstützung bei den elektrochemischen Experimenten und der Aufdampfanlage bedanken.
- Tobias Heiler danke ich für die Strukturierung der Proben mit dem AFM und Untersuchungen mit dem AFM.
- Bei Torsten Scherrer möchte ich mich für die Untersuchungen der SCMOL-Kugeln und -Schichten mit FIB und RTEM bedanken.
- Christian Obermaier danke ich für die Messungen der Cyclovoltogramme.
- Bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern möchte ich mich für das gute Arbeitsklima bedanken.
- Meinen Eltern danke ich, dass sie die Voraussetzungen für das Studium und die Promotion geschaffen haben. Meinem Vater möchte ich mich für seine Unterstützung bedanken.
- Bei Markus möchte ich mich für seine Unterstützung, Verständnis, Geduld und Liebe bedanken.
- Mein Dank gilt auch den vielen kleinen und großen Helfern, ohne die die Arbeit nicht das geworden wäre was sie jetzt ist.