



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7286

Nanokontaktdrucken mit AFM-gesteuert phasenseparierten Blockcopolymerschichten

R. Gröger

Institut für Nanotechnologie

August 2007

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7286

**Nanokontaktdrucken
mit AFM-gesteuert phasenseparierten
Blockcopolymerschichten**

Roland Gröger

Institut für Nanotechnologie

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

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

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-072860

Nanokontaktdrucken mit AFM-gesteuert phasenseparierten Blockcopolymerschichten

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Roland Gröger
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2006

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

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

Nanokontaktdrucken mit AFM-gesteuert phasenseparierten Blockcopolymerschichten

In dieser Arbeit wird die Herstellung und Erprobung eines neuartigen, lateral chemisch heterogenen Stempels mit Strukturgrößen weit unter 100 nm für die Softlithographie beschrieben. Die chemische Heterogenität wird durch die Phasenseparation von Blockcopolymeren an der Grenzfläche zu einer Vorlage (Master) erzielt, die mit einem speziellen hochlinearisierten Rasterkraftmikroskop (AFM) strukturiert wird. Dabei werden an definierten Positionen Moleküle aus einer selbstorganisierten Monolage (SAM) auf dem Master mit der Spitze des AFM entfernt bzw. ersetzt (Nanoshaving, bzw. Nanografting). Erstmals werden auch ultradünne Polymer-Bürsten (Brushes) strukturiert. Dabei können Strukturgrößen bis herunter zu 20 nm erreicht werden. Damit wird eine Oberfläche erzeugt, die das zu übertragende, frei definierbare Layout als zweidimensionales chemisches Muster trägt. Bei geeigneter Wahl der chemischen Funktionalisierung kann erreicht werden, daß sich die Phasen einer darauf präparierten Blockcopolymerschicht an diesem Muster anordnen, wobei das zuvor definierte Layout in die Polymerschicht übertragen wird. Diese AFM-gesteuert phasenseparierten Blockcopolymerfilme werden mit einem makroskopischen Elastomerkörper vernetzt und vom Substrat abgehoben. Der so hergestellte Stempel trägt nun an der Unterseite anstelle eines in der Softlithographie bisher üblichen topographischen Reliefs die topographiefreie Blockcopolymerschicht, die als Stempelfläche dient. Gibt man darauf eine Thiollösung, so diffundiert das Thiol bei geeigneter Wahl der Blockcopolymeren nur in eine der beiden Komponenten. Mit einem mechanischen Stempelprozeß gelingt es, diese Nanostrukturen z.B. wieder in Form einer selbstorganisierten Monolage auf Substratoberflächen zu übertragen. Dies wird anhand eines Thiol-SAM überprüft, der auf eine Goldoberfläche gestempelt wurde und dort als Schutzschicht (Resist) für einen Ätzprozeß dient.

Bei dem in dieser Arbeit neu entwickelten Lithographieverfahren treten die durch die Reliefstruktur prinzipbedingten Defekte des Mikrokontakt-Druckverfahrens nicht mehr auf. Es wird gezeigt, daß mit diesen topographiefreien Stempeln die Auflösung der gestempelten Strukturen auf Gold bis zu 40 nm beträgt. Weiterhin kann der Master mehrfach wiederholt mit Blockcopolymerfilmen beschichtet und damit weitere Stempel hergestellt werden. Mit jedem Stempel kann vielfach gestempelt werden. Es gelingt so, mit einem vergleichsweise einfachen parallelisierten Verfahren, beliebig definierbare Nanostrukturen auf Oberflächen zu vervielfältigen.

Nano contact printing with AFM-controlled phase-separated block copolymer layers

In this work the procedure for fabrication and testing of a novel, laterally chemical heterogeneous stamp for soft-lithography is described. The stamp features patterns with sizes well below 100 nm. The chemical heterogeneity is created by the phase separation of a block copolymer layer on the surface of a master pattern, which is written with a special, highly linearized atomic force microscope (AFM). In specific regions of the master surface the molecules of a previously prepared self-assembled monolayer (SAM) are removed or replaced by the tip of the AFM (nanoshaving and nanografting). For the first time these methods are also applied to ultrathin layers of polymer brushes. Pattern sizes down to 20 nm can be achieved. This way surfaces are created, which carry the arbitrarily designable layout as a two-dimensional chemical pattern. On such surfaces thin block copolymer layers are prepared. By carefully selecting the chemical functionalisation of the master, an alignment of the separated polymer phases along the chemical pattern is achieved. By this means the predefined layout of the master is conveyed into the structure of the polymer layer. The AFM-controlled phase-separated block copolymer layers are then chemically cross-linked to a macroscopic elastomer body and lifted off the master surface. Thereby a stamp is fabricated, with a topography-free polymer layer on its underside, rather than a topographical relief normally used in soft-lithography. When inked with a thiol solution, the thiol molecules are absorbed by only one of the specific selected components of the polymer layer, while the other remains inert. By means of a simple mechanic printing process the inked nano-pattern on the stamp can be transferred onto substrate surfaces in the form of a self-assembled monolayer. This is confirmed by printing a patterned thiol-SAM onto a gold surface with subsequent etching.

The novel lithography process, which was developed in this work, does not have the limitations of the microcontact printing, caused by defects or failures of the topographic relief of the stamp. A resolution of this new printing process of 40 nm is demonstrated on a gold surface. Furthermore the master structure stays intact and can be repeatedly used for stamp fabrication, whereby every stamp can produce a large number of prints. With this relatively simple parallel procedure it is easily possible to reproduce arbitrarily designed nanometer-sized structures on sample surfaces.

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Blockcopolymere	5
2.1.1 Chemischer Aufbau (Konfiguration)	5
2.1.2 Konformation der Polymerkette	7
2.1.3 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren	9
2.1.4 Theoretische Modelle	12
2.1.5 Einfluss von Lösungsmitteln	14
2.1.6 Dynamik von Blockcopolymeren	16
2.1.7 Verhalten an Grenzflächen	17
2.2 Funktionalisierung von Oberflächen	20
2.2.1 Selbstorganisierte Monolagen (SAMs)	20
2.2.2 Polymer-Brush-Schichten	22
3 Untersuchungsmethoden	25
3.1 Das Rasterkraftmikroskop (AFM)	25
3.1.1 Betriebsmodi des AFM	26
3.2 Das Rasterelektronenmikroskop (REM)	28
3.3 Schichtdickenbestimmung	30
3.3.1 Das Reflektometer	30
3.3.2 Schichtdickenmessung mit dem AFM	32
3.4 Optische Mikroskopie	33
4 Strukturierung von Substraten	35
4.1 Das Strukturierungsmikroskop	35
4.1.1 Verfahren zur Strukturierung	37
4.1.2 Verfahren zur Orientierung	39
4.2 Strukturen in Glimmroberflächen (Mica)	41
4.3 Präparation von Silizium-Oberflächen	43
4.3.1 Probenreinigung mit dem CO ₂ -Strahl (Snowjet)	44
4.3.2 Piranha-Lösung, RIE und UV-Bestrahlung	46
4.3.3 Funktionalisierung der Silizium-Substrate	48
4.4 Einfluss der Cantileverspitzen	49
4.4.1 Verschleiß an der Spitze	49

4.4.2	Geometrie der Spitze	50
4.5	Nanoshaving in OTS auf Silizium	51
4.6	Nanoshaving in Polymerbrush-Schichten	54
4.7	Molekulares Editieren von Polymerbrush-Schichten	57
5	Ordnungsphänomene in Polymerschichten auf editierten Substraten	59
5.1	Herstellung der Polymerschichten	59
5.1.1	Eindampfen aus der Lösung (Solution-Casting-Verfahren)	59
5.1.2	Rotationsbeschichten (Spincoating-Verfahren)	60
5.1.3	Vapour-Annealing-Verfahren	62
5.2	Untersuchung von SBS-Schichten	63
5.2.1	Präparation der Schichten	63
5.2.2	Anordnung des SBS auf strukturierten Brushes	66
5.2.3	SBS-Schichten auf OTS-SAMs	73
5.3	Untersuchung von PEO-PI-PEO-Schichten	75
5.3.1	Entnetzung und Kristallisation von PEO-PI-PEO-Schichten	76
5.3.2	Anordnung des PEO-PI-PEO auf strukturierten Substraten	78
6	Replikation von Strukturen durch Stempeln (Nano Polymer Phase Printing)	83
6.1	Herstellung von Goldschichten	85
6.1.1	Aufdampfen	85
6.1.2	Sputtern (Kathodenzerstäubung)	85
6.1.3	Template-Stripped-Gold-Verfahren	87
6.2	Herstellung der Stempel	88
6.3	Untersuchung der Stempeloberflächen	90
6.3.1	SBS-Schichten an der Stempelunterseite	91
6.3.2	PEO-PI-PEO-Schichten auf dem Stempel	93
6.3.3	Das Substrat nach dem Ablösen der Stempel	96
6.3.4	Mehrfache Stempelherstellung vom selben Substrat	97
6.4	Der Stempelprozeß (Nano Polymer Phase Printing)	99
6.4.1	Ätzen der bestempelten Goldschichten	101
6.5	Ergebnisse des Nano-Polymer-Phasen-Drucks (nP ³)	102
6.5.1	„Proof of Concept“	102
6.5.2	Einfluß der Tintenmenge	104
6.5.3	Qualität der Strukturübertragung beim Stempeln	105
6.5.4	Reproduzierbarkeit	109
7	Zusammenfassung	113

Verwendete Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscope; Rasterkraftmikroskop
amu	Atomare Masseneinheit
DCPO	Dicumylperoxid; Radikalbildner zur Vulkanisierung
LCOT	Lower Critical Ordering Temperature; untere kritische Ordnungstemperatur
μCP	Micro Contact Printing; Mikrokontaktdruck
MUD	11-Mercapto-1-undecanol; ein SAM-bildendes Molekül
nP³	Nano Polymer Phase Printing; Nanopolymerphasendruck
ODT	1-Octadecanethiol; SAM-bildendes Molekül
ODT*	Order Disorder Transition; Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang
OOT	Order Order Transition; Ordnungs-Ordnungs-Phasenübergang
OTS	Octadecyltrichlorsilan; ein SAM-bildendes Molekül
PB	Polybutadien
PEO	Polyethylenoxid
PI	Polyisopren
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	Reactive Ion Etching
SAM	Self-Assembled Monolayer; Selbstorganisierende Monolage
SBS	Poly(Styrol)-b-poly(Butadien)-b-poly(Styrol); ein Triblockcopolymer
SPM	Scanning Probe Microscopy; Rastersondenmikroskopie
UCOT	Upper Critical Ordering Temperature; obere kritische Ordnungstemperatur
vdW	van der Waals
WLC	Worm-Like Chain; theoretisches Modell zur Beschreibung einer Polymerkette

Verwendete Abkürzungen

1 Einleitung

Die Erzeugung nanoskaliger Strukturen mit frei definierbarem Layout auf Oberflächen nimmt eine Schlüsselstellung in den Nanowissenschaften ein. Dabei reichen die Anwendungen von atomaren Punktkontakten und Elektrodenanordnungen für die molekulare Elektronik über Halbleiterquantenpunkte, bis hin zu Komponenten für die Nanofluidik und Nanooptik. Hierbei kommt es im allgemeinen darauf an, ein elektrisch leitfähiges oder halbleitendes Material zu strukturieren. Auch in der Nanobiologie werden zunehmend lateral strukturierte Oberflächen mit frei definierten Layouts eingesetzt. Dabei steht die Erforschung der Wechselwirkung der Zelle mit ihren hierarchisch strukturierten Adhäsionsapparaten im Zentrum des Interesses. Kürzlich wurde entdeckt, dass auch hier Strukturänderungen im Bereich von wenigen Nanometern eine entscheidende Rolle für die Bildung von Zelladhäsionspunkten spielen [1]. In diesem Bereich der Nanowissenschaften ist die Erzeugung chemisch funktionalisierter Oberflächen mit einer solchen Auflösung von Bedeutung. Im allgemeinen wird das durch lateral selektive Anbindung spezifischer organischer Moleküle an die Oberfläche realisiert. Mit den heute in der Halbleiterindustrie verwendeten Ultraviolett(UV)- und Extrem-UV-Lithographiemethoden ist es möglich, Strukturen mit Abmessungen weit unter hundert Nanometern herzustellen. Der Aufwand für das Vorhalten dieser Technologie ist jedoch immens, und deswegen nur für die industrielle Massenfertigung hochwertiger elektronischer Komponenten wie Mikroprozessoren oder Speicherbausteinen zugänglich.

Im Bereich der Forschung und der Herstellung von Prototypen wird deshalb oft die Elektronenstrahlolithographie eingesetzt. Sie basiert auf dem seriellen Schreiben von Mustern mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Hiermit lassen sich heute im Labor Strukturen im 10 nm-Bereich herstellen, allerdings nur mit hohem Zeitaufwand pro Probe und auf eher kleinen Flächen (Stunden pro mm^2 feinstrukturierter Probe) [1–3]. Diese geringe Produktivität ist insbesondere für die Präparation von Proben für die Nanobiologie, wo ein hoher Probendurchsatz benötigt wird, nicht akzeptabel. Daher wird intensiv nach alternativen Verfahren gesucht, die eine parallelisierte Probenherstellung erlauben.

Ein solches paralleles Verfahren ist das Mikrokontaktdrucken (Microcontact Printing, μCP). Hier wird eine vorher, z.B. mit Elektronenstrahlolithographie hergestellte Reliefstrukturvorlage, der „Master“, mit einem gummiartigen Material (Silikon) abgegossen. Dieses wird ausgehärtet, um daraus einen mikrostrukturierten Reliefstempel zu erzeugen. Der Stempel kann dann eine dünne Schicht einer speziellen „Tinte“ auf ein Substrat übertragen. Eine solche Tinte besteht z.B. aus Thiolmolekülen, welche in der Lage sind, auf dem Substrat, im allgemeinen einem dünnen Goldfilm, eine sogenannte selbstorganisierte Monolage (Self-Assembled Monolayer, SAM) zu bilden. Durch diesen SAM wird die Probe dem gewünschten Layout gemäß chemisch lateral funktionalisiert. Die gestempelten Moleküle können dann dort beispielsweise Biofunktionen übernehmen, z.B. die ortsselektive Immobilisierung von Proteinen, oder als Schutzschicht für einen nassche-

mischen Ätzprozess dienen. Bei Letzterem wird die Metallschicht in den ungestempelten Bereichen entfernt. Dadurch können beispielsweise metallische Strukturen auf elektrisch isolierenden Substraten hergestellt werden [4, 5].

Da μ CP in einem einzigen, sehr einfachen Prozessschritt eine kontrollierte chemische Funktionalisierung der Oberfläche ermöglicht, ist dieses Verfahren beispielsweise für Laboranwendungen weit verbreitet. Die laterale Auflösung dieser Technik liegt im Mikrometerbereich. Nur wenige Gruppen berichteten bislang über die Erzeugung von Strukturen bis herab zu 100 nm [6–8]. Jedoch hat μ CP mechanische Grenzen bezüglich der Stabilität der Stempelstrukturen unterhalb Größen von wenigen 100 nm und durch die Diffusion der als „Tinte“ verwendeten Moleküle während des Stempelns. Versucht man die Auflösung deutlich zu erhöhen, wird es immer schwieriger die immer feineren Reliefstrukturen defektfrei zu stampeln. Zu schmale Strukturen können abbrechen, umklappen oder es können sich Defekte durch Aneinanderhaften der Stempelstrukturen ergeben [9–11].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Stempelverfahren für den Bereich unter 100 nm zu entwickeln. Dies konnte durch die Entwicklung eines lateral chemisch heterogenen Stempels erreicht werden. Diese gezielt strukturierte chemische Heterogenität wurde durch einen molekularen Selbstorganisationsprozess innerhalb des Stempelmaterials erreicht. Der Ordnungsprozess basierte auf der Phasenseparation von Blockcopolymeren an der Grenzfläche zu einem Master. Zur Herstellung der erforderlichen Masterstrukturen wurde ein spezielles Rasterkraftmikroskop (AFM) angewandt und weiterentwickelt. Bei der von uns entwickelten Methode trug der Master das zu übertragende Layout nicht wie beim μ CP in topographischer Form, sondern als zweidimensionales chemisches Muster. Bei geeigneter Wahl der chemischen Funktionalisierung ordneten sich die Domänen der Polymerphasenmorphologie des Stempels an diesem vorgegebenen geometrischen Muster an. Das Layout war somit in der Polymerschicht „gespeichert“, die dann als Stempelfläche verwendet werden konnte, da die Tinte nur von einer der Polymerphasen aufgenommen wird. Somit konnte das Muster auch ohne topographisches Relief übertragen werden.

Diese Arbeit ist hauptsächlich den folgenden drei Teilaspekten gewidmet:

1. Herstellung von **Mastern** mit chemisch heterogenen Mustern mit dem AFM.
2. Untersuchung des Ordnungsverhaltens von **Blockcopolymerfilmen** in Anwesenheit dieser nanofunktionalisierten Oberflächen.
3. Herstellung eines **Stempels**, der an seiner Unterseite ein derartiges Polymerphasenmuster trägt und die Demonstration des eigentlichen Stempelprozesses.

Master

Für die Herstellung der chemisch heterogen strukturierten Oberflächen wurde ein spezielles hochlinearisiertes Strukturierungs-AFM zur Strukturierung innerhalb einer Flüssigkeitszelle konstruiert. Mit der Spitze dieses AFMs konnten Moleküle an definierten Positionen aus einem geschlossenen SAM entfernt und durch andere Moleküle ersetzt werden („Nanoshaving“ und „Nanografting“) [12, 13]. Damit konnten monomolekular hohe Strukturen geschrieben, gelöscht und überschrieben werden, weshalb wir diese Techniken als „Molecular Editing“ bezeichnen. In dieser Arbeit wurden damit erstmals auch ultradünne Polymerfilme, deren Moleküle mit einer Endgruppe an das Siliziumsubstrat

binden (Polymerbürsten), mit dem AFM strukturiert. Die Auflösung der von uns neu entwickelten Strukturierung konnte in Bereichen von 20 bis 200 nm eingestellt werden. Damit stand ein Nanostrukturierungsverfahren zur direkten, lateral chemisch heterogenen Funktionalisierung von Metalloberflächen (Thiol-SAMs) und oxidischen Oberflächen (Polymerbürsten und Silan-SAMs) zur Verfügung.

Blockcopolymerfilme

Die layoutgetreu funktionalisierten Oberflächen dienten im zweiten Schritt zur Anordnung der Morphologie phasenseparierter Blockcopolymerfilme. Dazu wurde das nahezu topographiefreie, chemisch heterogene Oberflächenmuster mit einem dünnen Blockcopolymerfilm beschichtet. Blockcopolymere bestehen aus verschiedenen Monomerarten, die, z.B. in zwei oder drei Blöcken aneinandergehängt, ein langkettiges Molekül bilden. Die in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere bildeten zylindrische und lamellare Morphologien mit Korrelationslängen um 40 nm. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass sich die Morphologie in einem dünnen Film durch das chemisch heterogen vorstrukturierte Substrat beeinflussen lässt, wobei jede Polymerkomponente die von ihr bevorzugte Oberfläche benetzt [14, 15]. Um eine möglichst gute Ordnung zu erreichen, sollte der Linienabstand der Vorstruktur etwa dem natürlichen Abstand der Polymerdomänen entsprechen. Bislang bestehende Ansätze mit dem Ziel, die Morphologien lateral zu beeinflussen, waren aufgrund der Methoden zur Herstellung des Oberflächenmusters auf streng periodische Liniengitter beschränkt [15–18]. In dieser Arbeit wurden nun zum ersten Mal AFM-strukturierte Substrate eingesetzt, womit erstmals auch nichtperiodische Muster erzeugt und in die Blockcopolymermorphologie übertragen werden konnten.

Stempel

Die Blockcopolymerfilme wurden nun im letzten Schritt zur Herstellung eines neuartigen Nanokontaktstempels mit einem makroskopischen Elastomerkörper vernetzt, um sie vom Substrat abzuheben. Die Stempel trugen dann an ihrer Unterseite anstelle eines topographischen Reliefs die topographiefreie Blockcopolymerschicht, deren Phasenmorphologie entsprechend dem zuvor mit dem AFM erzeugten Muster orientiert war. Gibt man auf diese Stempeloberfläche eine Thiollösung, so diffundiert das Thiol bei geeigneter Wahl der Blockcopolymere nur in eine der beiden Komponenten. Mit einem einfachen mechanischen Stempelprozess auf Goldschichten und anschließendem Ätzen ist es gelungen, diese Strukturen auf die Metalloberflächen zu übertragen. Bei diesem, in der vorliegenden Arbeit neu entwickelten Lithographieverfahren, traten die durch die Reliefstruktur prinzipbedingten Defekte des μ CP-Verfahren nicht mehr auf. Es wird gezeigt, dass mit diesen topographiefreien Stempeln die Auflösung der gestempelten Strukturen auf Gold bis zu 40 nm beträgt. Desweiteren wird nachgewiesen, dass es möglich ist, den Master mehrfach wiederholt mit Blockcopolymerfilmen zu beschichten und damit weitere Stempel herzustellen. Dabei konnte jeder Stempel mehrmals für den Stempelprozess verwendet werden. Es ist also mit einem vergleichsweise einfachen Verfahren gelungen, beliebig definierbare Strukturen mit Auflösungen um 40 nm parallelisiert auf Metalloberflächen zu erzeugen.

1 Einleitung

2 Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die Eigenschaften der verwendeten Stoffe und die Effekte, auf deren Grundlage die Idee zu dieser Arbeit entstand. Zunächst geht es um die wichtigsten Eigenschaften von Copolymeren und der Größen, mit denen ihr Verhalten beschrieben werden kann. Von besonderem Interesse ist die Phasenseparation von Blockcopolymeren, einem Selbstordnungsprozess der zu mesoskopischen Strukturen führt. Danach wird die Funktionalisierung von Oberflächen mit Polymeren und selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) behandelt.

2.1 Blockcopolymerere

2.1.1 Chemischer Aufbau (Konfiguration)

Polymere sind Makromoleküle mit hoher Molekülmasse, die aus einer Kette von kleineren Molekülen, den Monomeren besteht. Ein Monomer muss, um eine Kette zu bilden, an zwei Enden kovalente Bindungen mit anderen Monomeren eingehen können. Der chemische Aufbau der Kette wird auch Konfiguration genannt.

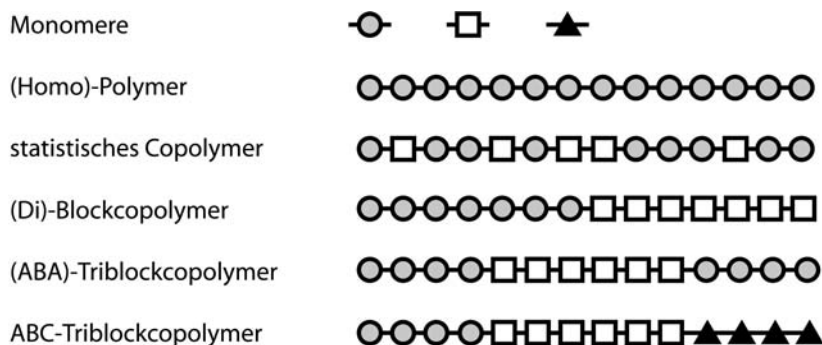


Abbildung 2.1: Konfiguration und Nomenklatur von Copolymeren. Ein Homopolymer besteht aus nur einer Art Monomere, Schreibweise: poly(A). Ein statistisches Copolymer poly(AB) besteht aus einem zufällig polymerisiertem Gemisch zweier Monomerarten. Bei einem Diblockcopolymer sind zwei Monomerarten zu Blöcken zusammengefasst polymerisiert, poly(A)-block-poly(B). Ein Triblockcopolymer besteht aus drei Polymerblöcken poly(A)-block-poly(B)-block-poly(A) oder kurz ABA, bzw. ABC bei drei verschiedenen Monomerarten. Bei ABC-Triblockcopolymeren wird „ABC“ meist explizit angegeben, während unter Triblock im allgemeinen „ABA“ verstanden wird.

Polymere können aus Monomeren durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition gebildet werden. Polymerisation ist die Verknüpfung von Monomeren durch Reaktion zwischen Mehrfachbindungen oder Aufspaltung ringförmiger Atomverbände. Bei der Polykondensation reagieren die Monomere unter der Abspaltung von Wasser oder

2 Grundlagen

anderer kleiner Moleküle. Die Polyaddition ist die Verbindung von Monomeren durch Reaktion zwischen funktionellen Gruppen ohne die Abspaltung weiterer Moleküle. Man unterscheidet Homopolymerisation, bei der eine einzige Monomerart, und Mischpolymerisation (Copolymerisation), bei der ein Monomergemisch polymerisiert wird (Abb. 2.1). Für diese Arbeit wurden die kautschukartigen Polymere Polyisopren (PI) und Polybutadien (PB), das glasartige Polystyrol (PS) und das polare Polyethylenoxid (PEO) und aus ihnen zusammengesetzte Blockcopolymere verwendet (Abb. 2.2).

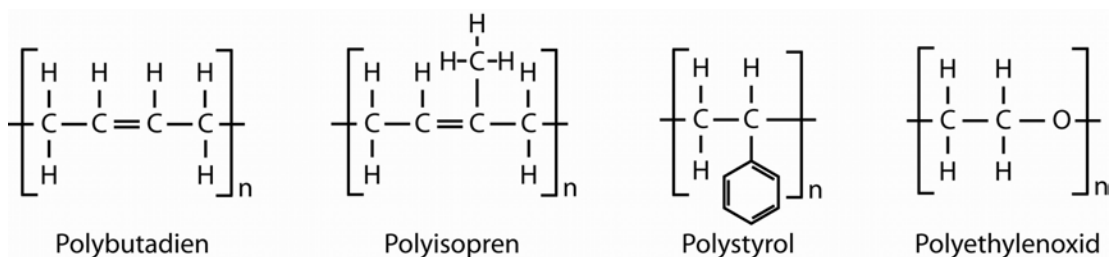


Abbildung 2.2: Die Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Polymere. Der Index n gibt den Polymerisationsgrad an, wie oft sich die in der Klammer angegebene Einheit in einem Polymer wiederholt. Die gebräuchlichen Abkürzungen sind: PI für Polyisopren, PB für Polybutadien, PS für Polystyrol und PEO für Polyethylenoxid.

Ein Maß für die Länge der Polymere ist der Polymerisationsgrad, der angibt, wieviele Monomere im Durchschnitt zu einem Makromolekül polymerisiert sind. Statt des Polymerisationsgrades wird meistens die messtechnisch leichter zugängliche Größe der Molekülmasse des gesamten Polymers, und bei Blockcopolymeren zusätzlich die Massen der einzelnen Blöcke angegeben. Die Molekülmasse geteilt durch die Monomermasse, abzüglich der Masse der bei der Polymerisation eventuell abgespaltenen Moleküle, ergibt den Polymerisationsgrad. Die Konfiguration oder Primärstruktur bezeichnet alle Struktureigenschaften, die nur durch Brechen und Neubildung von chemischen Bindungen verändert werden können.

Für das in dieser Arbeit verwendete Triblockcopolymer poly(Styrol)-block-poly(Butadien)-block-poly(Styrol) -Polymer, kurz SBS, wurde vom Hersteller (Polymer Standards Service) eine mittlere Molekülmasse von $M_n = 97000$ amu (atomic mass unit), PS-Block-Massen von $M_n = 14000$ und 15000 amu und eine PB-Block-Masse von $M_n = 73000$ amu angegeben. M_n ist der Mittelwert der Molmassenverteilung und berücksichtigt die unterschiedliche Anzahl der einzelnen molaren Massen der Polymermoleküle im Gemisch. Mathematisch wird M_n ermittelt, indem das Polymergemisch zunächst formal in molekulareinheitliche Fraktionen aufgeteilt wird. Die partiellen Massenanteile werden summiert und durch die Summe aller Teilchen dividiert. M_w ist der Gewichtsmittelwert der Molmassenverteilung. Bei der Berechnung von M_w werden die einzelnen Fraktionen an der Bildung der Gesamtmasse nicht im Verhältnis der vorliegenden Teilchenzahlen aufsummiert, sondern entsprechend dem Massenanteil ihrer Fraktion. Die Masse der einzelnen Moleküle fließt bei der Berechnung von M_w stärker ein als bei der Berechnung des M_n [19]. Ein Maß für die Polydispersität ist der Wert M_w/M_n . Geteilt durch die Massen der Monomere ergaben sich für die Styrolblöcke mittlere Polymerisationsgrade von ca. 134 und 144 und für den Butadienblock von ca. 1350.

Mit der Kenntnis der Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen erhält man die

Kontur- oder Kettenlänge des Polymers für den Fall, dass das es völlig gerade ausgestreckt wäre. Die effektive Länge einer C-C-Einfachbindung ist 0,154 nm, die einer C=C-Doppelbindung 0,131 nm [20]. Polystyrol hat zwei Einfachbindungen pro Monomer, Polybutadien drei Einfach- und eine Doppelbindung pro Monomer. Das ergäbe für das vorliegende SBS zunächst einen mittleren Wert von ca. 886 nm. Da die vier Bindungen des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs in die Richtungen der Ecken eines Tetraeders zeigen, beträgt der Winkel zwischen zwei Einfachbindungen $109,5^\circ$ (Tetraederwinkel). Deshalb bildet ein gerades, durch Einfachbindungen aufgebautes Polymer eine Zick-Zack-Kette, und die wahre mittlere Konturlänge des SBS liegt etwa bei einem Wert von 723 nm, wobei hier die geraden Doppelbindungen nicht berücksichtigt wurden.

2.1.2 Konformation der Polymerkette

Die Konformation ist die räumliche Anordnung der Ketten, die durch Drehung verschiedener Kettenbereiche gegeneinander geändert wird. C-C-Einfachbindungen sind frei drehbar. Der Winkel zwischen zwei Bindungen am C-Atom ist zwar festgelegt, die Richtung einer Bindung liegt aber beliebig auf einem Kegelmantel um die Richtung der letzten Bindung. Folgt man der Polymerkette, so zeigt diese nach einer Anzahl Bindungen in eine von der Richtung der ersten Bindung unabhängige, zufällige Richtung (Abbildung 2.3).

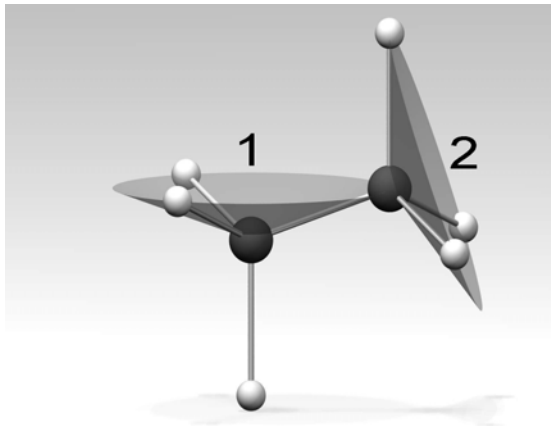


Abbildung 2.3: Der Winkel zwischen zwei Bindungen am C-Atom ist festgelegt, die Richtung ist aber frei drehbar, und liegt auf einem Kegelmantel um die Richtung der ersten Bindung (Kegel 1), mit einem Öffnungswinkel von $109,5^\circ$. Die Richtung der nächsten Bindung (Kegel 2) ist bereits nur noch schwach von der ersten Bindung beeinflusst.

Die tatsächliche Form, die Konformation oder Sekundärstruktur eines langkettigen Polymers ist die eines verschlungenen Knäuels, dessen Gestalt nicht exakt bestimmbar ist, sondern nur statistisch beschrieben werden kann. Die wichtigsten Größen zur Beschreibung der räumlichen Ausdehnung sind hierbei der mittlere Fadenendabstand und der Gyrationradius oder Trägheitsradius. Der mittlere Fadenendabstand wird definiert als die Wurzel des quadrierten Abstands R_0 der Kettenenden $\sqrt{R_0^2}$. Nimmt man lange ungestörte Ketten an, deren Glieder sich bei festem Bindungswinkel frei gegeneinander verdrehen können, lässt sich folgender Ausdruck herleiten:

$$\langle R_0 \rangle = l \cdot \sqrt{N \cdot \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right)}. \quad (2.1)$$

2 Grundlagen

Dabei ist l die Bindungslänge, N die Zahl der Bindungen in der Kette und θ der Bindungswinkel. Im Falle von tetraedrischen Bindungen ist der Bindungswinkel festgelegt auf $\theta = 109,5^\circ$. Dann ist $\cos\theta = -\frac{1}{3}$, und die Formel vereinfacht sich zu:

$$\langle R_0 \rangle = l \cdot \sqrt{2N}. \quad (2.2)$$

Der mittlere Fadenendabstand wächst mit steigender Kettenlänge wie \sqrt{N} und das Volumen des Knäuels mit $\sqrt{N^3}$ [21]. Das Polymerknäuel hat eine bestimmte Masse und ein bestimmtes Rotationsträgheitsmoment. Denkt man sich eine Hohlkugel mit der gleichen Masse, so muss diese einen bestimmten Radius haben, um das gleiche Trägheitsmoment zu besitzen. Den Radius dieser gedachten Hohlkugel nennt man den Gyrationradius des Knäuels. Der mittlere Trägheitsradius $\langle R_g \rangle$ ist ein Maß für den Abstand der Kettenglieder vom Schwerpunkt des Polymermoleküls, also der Monomerdichte um den Schwerpunkt. Er lässt sich für ein ungestörtes Molekül herleiten zu:

$$\langle R_g \rangle = \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^n m_i r_i^2}. \quad (2.3)$$

Hierbei ist n ist der Polymerisationsgrad, M die Polymermasse und r_i der Ortsvektor vom Schwerpunkt des Moleküls zum Schwerpunkt des i -ten Monomers, gewichtet mit dessen Masse m_i . Für tetraedrische Bindungen gilt:

$$\langle R_g \rangle = l \cdot \sqrt{\frac{N}{3}}. \quad (2.4)$$

Der mittlere Fadenendabstand ist experimentell schwer zugänglich, doch der Gyrationradius kann z.B. mit Röntgenkleinwinkelstreuung oder Rayleigh-Streuung gut gemessen werden [21,22]. Befindet sich ein Polymer in Lösung, so muss bei der Berechnung des Gyrationradius der Einfluss des Lösungsmittels auf die Ketten berücksichtigt werden. Äußere Faktoren, die die Bindungseigenschaften der Polymerkette beeinflussen, z.B. Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen, oder veränderte Bindungswinkel durch chemisch gebundene Moleküle, führen zu einer Versteifung der Kette. Abhängig von der Selektivität des Lösungsmittels für das gelösten Polymer lagern sich mehr oder weniger Lösungsmittelmoleküle an die Ketten. Dadurch werden diese effektiv dicker und das Knäuel quillt um so mehr auf, je besser das Lösungsmittel zum Polymer passt. Die Ketten können sich nicht mehr in beliebige Richtungen falten und sind in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Der Gyrationradius ist dann nicht mehr proportional zu \sqrt{N} , sondern zu $\sqrt[5]{N^3}$ [23].

Bei kurzen Polymeren verhalten sich die Kettenenden nicht mehr unkorreliert, was jedoch Voraussetzung für die statistische Beschreibung flexibler Ketten ist. Die Ausrichtung eines Kettenendes hängt hier noch in bestimmtem Maße von der Ausrichtung des anderen Endes ab. Das ist die sogenannte „Short Range Interaction“. Um dieses Verhalten zu beschreiben, nimmt man bei entsprechend verringerter Segmentanzahl n_K eine größere Länge der Kettenglieder an, die Kuhnsche Segmentlänge l_K . Die Modellierung der Polymerkette durch die Anpassung der Kuhnschen Segmente mit immer größeren Parametern hat aber ihre Grenzen. Besser geeignet ist die sogenannte „Worm-Like Chain“- (WLC)-Theorie (wurmartige Kette) oder Kratky-Prod-Modell [25,26]. Die-

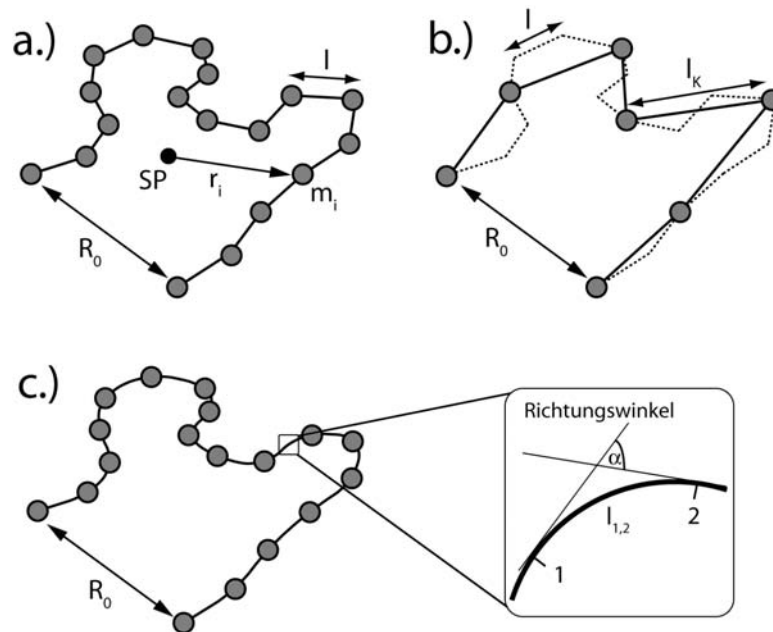


Abbildung 2.4: Verschiedene Modelle für Polymerketten

a.) flexible Polymerkette mit Segmenten der Masse m_i , der Bindungslänge l und dem Fadenendabstand R_0 . Zusätzlich ist der Schwerpunkt (SP) und ein Ortsvektor r_i eingezeichnet.

b.) zeigt die Form des Moleküls als gestrichelte Linie und die Näherung mittels Kuhn'schen Segmenten mit der Länge l_K .

c.) zeigt das „Worm-Like Chain“- (WLC)-Modell mit einem kontinuierlich gekrümmten Faden und den für die Berechnung der Persistenzlänge relevanten Parametern des Richtungs-cosinus und einer infinitesimalen Strecke $l_{1,2}$ zwischen den Punkten 1 und 2 [24].

ses Modell berücksichtigt die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Kettensegmente durch kurzreichweitige Wechselwirkungen in Kettenrichtung, die deshalb nicht alle beliebigen räumlichen Lagen einnehmen können. Das kommt einer realen Kette näher, bei der die Bindungswinkel festgelegt sind. Entlang der Kette herrscht eine Nachwirkung oder Persistenz. Die Kettensteifigkeit wird durch die Persistenzlänge q beschrieben:

$$q = -\frac{l_{1,2}}{\ln \langle \cos \alpha \rangle}. \quad (2.5)$$

Dabei ist $l_{1,2}$ die infinitesimale Strecke zwischen den Punkten 1 und 2, und α der Richtungscosinus zwischen beiden Punkten. Die Beeinflussung der Orientierung eines Kettensegmentes durch die vorherigen führt dazu, dass die Lage jedes Segments noch gering von der Ausrichtung des ersten Segments abhängt. Das Modell der betrachteten Polymerkette hat die Form eines kontinuierlich gekrümmten Fadens, der „wurmartigen Kette“ [24].

2.1.3 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

In einer Polymerschmelze sind die Polymerketten nicht mehr ungestört, sondern wechselwirken miteinander. Die abstoßende enthalpische Wechselwirkung zwischen den ver-

2 Grundlagen

schiedenen Ketten bei Blockcopolymeren bewirkt eine Mikrophasenseparation (Tertiärstruktur). Durch die Konkurrenz zwischen Phasenseparation und Konnektivität der Blöcke findet ein Selbstordnungsprozess statt und es entstehen mesoskopische Strukturen mit räumlichen Korrelationslängen im Bereich der molekularen Dimension. Dies ist die zweifache Summe der Gyrationradien der beteiligten Blöcke und liegt in der Größenordnung von 10 bis 100 nm.

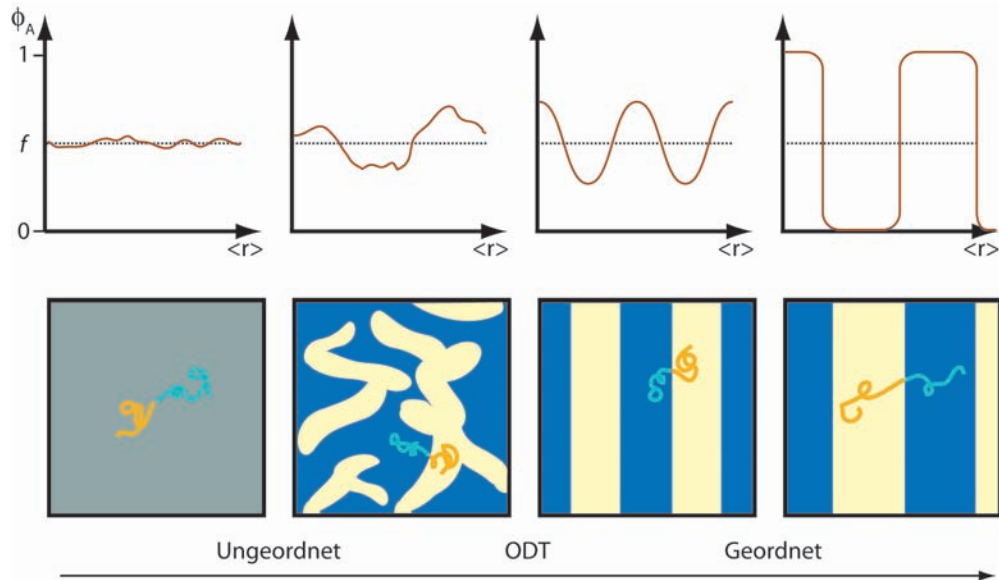


Abbildung 2.5: Schema verschiedener Segregationsstufen bei einem symmetrischen Diblockcopolymer (Volumenfraktion $f = 0,5$) [27]. Die Polymerschicht ist zunächst ungeordnet, durchläuft einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang (ODT^{*}) und bildet eine lamellar geordnete Morphologie. In den Diagrammen ist die Polymerkonzentration Φ_A der A-Komponente über den Ort r des Bildausschnitts aufgetragen.

Werden Blockcopolymerproben durch langsames Abkühlen einer Schmelze präpariert, so durchläuft das System einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang (Order-Disorder Transition, ODT^{*})¹ und es bilden sich lokal hochgeordnete Bereiche, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Im allgemeinen findet die Phasenseparation beim Abkühlen statt und die Temperatur am Phasenübergang ODT^{*} wird obere kritische Ordnungstemperatur genannt (Upper Critical Ordering Temperature, UCOT). Es gibt jedoch auch Systeme, die bei niedriger Temperatur gemischt vorliegen und erst bei Temperaturerhöhung phasenseparieren. Hier spricht man am Phasenübergang von der unteren kritischen Ordnungstemperatur (Lower Critical Ordering Temperature, LCOT). In Abbildung 2.5 ist der Ordnungs-Unordnungs-Übergang eines symmetrischen Diblockcopolymers dargestellt. Symmetrisch bedeutet, dass beide Blöcke des Polymers das gleiche Volumen einnehmen. Der Anteil der beiden Blöcke am Gesamtvolumen, die Volumenfraktion f , beträgt also 0,5. In den Diagrammen ist die Konzentration Φ_A der A-Komponente des Polymers über den Ort r des Bildausschnitts aufgetragen [27]. Solch ein symmetrisches

¹Um die gleichlautenden Abkürzungen „ODT“ für „Order Disorder Transition“ und „Octadecanthiol“ zu unterscheiden, wird die Abkürzung für „Order Disorder Transition“ mit einem Stern versehen: ODT^{*}.

Blockcopolymer bildet eine lamellare Morphologie. Diese Situation stellt ein Optimum hinsichtlich der gebildeten Grenzfläche und der Streckung der Moleküle dar. Es ist leicht einzusehen, dass sich die Morphologie ändert, wenn man einen der beiden Blöcke gegenüber dem anderen deutlich verkürzt. Die von diesem Block gebildete Lamelle wäre dann ebenfalls deutlich dünner. Dies funktioniert allerdings nur in begrenztem Maße. Bei extrem unterschiedlichen Blocklängen bilden sich Kugeln der Minoritätsphase in einer Matrix der Majoritätsphase (sphärische Morphologie). Im Übergangsbereich zwischen der lamellaren und der sphärischen Morphologie gibt es eine weitere Phase, die zylindrische. Hier bildet eine Komponente Zylinder in der Matrix der anderen. Die Zylinder sind in hoch geordneten Proben hexagonal angeordnet und sind deutlich länger als ihr gegenseitiger Abstand. Der Übergang von der lamellaren zur zylindrischen Phase findet nicht schlagartig statt, sondern verläuft über eine Zwischenstufe aus perforierten Lamellen. Eine weitere Zwischenstufe, die der Doppelgyroidstrukturen, liegt zwischen der zylindrischen und der sphärischen Morphologie (Abbildung 2.6). Bei ABA- und in größeren Maße bei ABC-Triblockcopolymeren sind aufgrund der erhöhten Parameterzahl noch kompliziertere Strukturen möglich. Bei ABC-Triblockcopolymeren, deren Komponenten alle voneinander separieren, wurden bis zu 18 verschiedene Morphologien beobachtet [28].

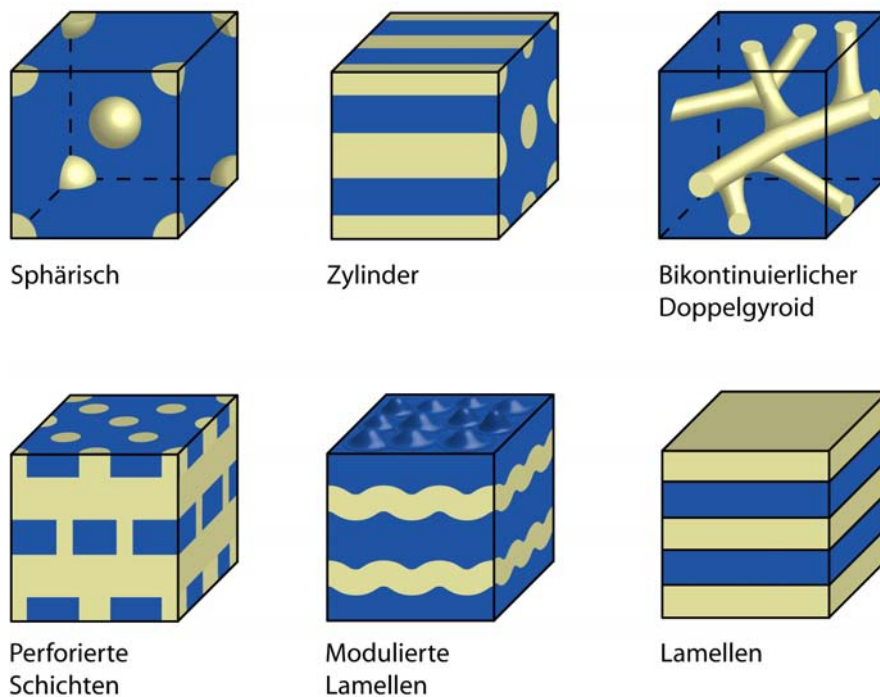


Abbildung 2.6: Mögliche Morphologien phasenseparierter Diblockcopolymerer. Beginnend links oben mit der sphärischen Phase bei extremer Asymmetrie des Copolymerer bis rechts unten zur lamellaren Phase bei symmetrischem Diblockcopolymerer. Dazwischen findet man die zylindrische Phase, Gyroide sowie perforierte und modulierte Lamellen [27, 28].

2.1.4 Theoretische Modelle

Mit verschiedenen Ansätzen, basierend auf der Mittleren Feldtheorie (Mean Field Theory) konnte die Stabilität bestimmter Morphologien der Phasenseparation von Blockcopolymeren berechnet werden [29–31]. Eine Standardtheorie zur Beschreibung des Verhaltens von Blockcopolymeren ist das Gauß-Modell, welches die Polymermoleküle als ideale Gaußsche Kette behandelt und die Wechselwirkung zwischen den Monomeren durch ein selbstkonsistentes Potential beschreibt. Dabei können die freien Energien der verschiedenen Morphologien aus den vorgegebenen Werten vom Wechselwirkungsparameter χ , dem Polymerisationsgrad N und dem Volumenbruch f berechnet werden [32]. Trotz der theoretischen Erfolge wurden neue Morphologien jedoch immer zunächst experimentell gefunden, da die Modellrechnungen alle von vorbestimmten Symmetrien ausgehen und lediglich deren freie Energien berechnen und vergleichen. Monte-Carlo-Simulationen, die ohne Vorannahmen auskommen, sind jedoch sehr rechenintensiv und durch die finite Auflösung eingeschränkt [33, 34]. Der Parameter χ beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Monomeren und alle Effekte, die nicht explizit in der Theorie berücksichtigt werden, wie die lokalen Bewegungen der Ketten oder Kompressibilitätseffekte. χ hängt von der Temperatur, den Kettenlängen und den Volumenanteilen ab. Entropische Kräfte wirken der Mikrophasenseparation entgegen, diese sind jedoch um so schwächer, je länger die Polymere sind. Daher gibt es für ein gegebenes Polymerpaar eine bestimmte Mindestmoleküllänge, oberhalb derer erst eine Phasenseparation auftritt. Genau äußert sich dies in der selbstkonsistenten Feldtheorie so, dass das Produkt χN als Bedingung für die Separation einen Mindestwert $(\chi N)_{krit}$ annehmen muss.

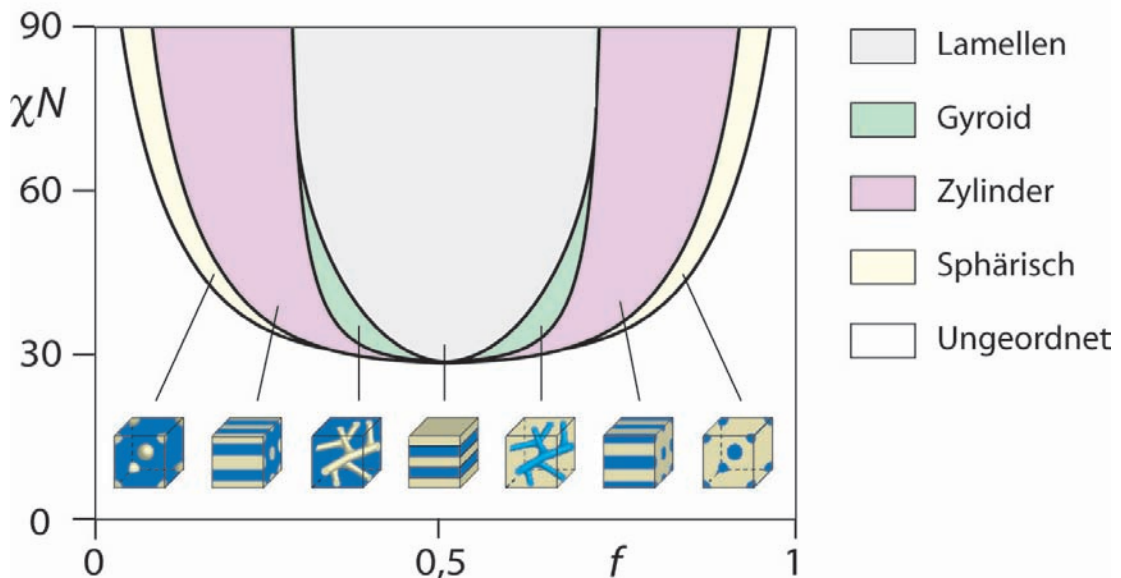


Abbildung 2.7: Phasendiagramm eines Diblockcopolymers, berechnet mit einer selbstkonsistenten Feldtheorie [35]. Aufgetragen ist das Produkt χN über die Volumenfraktion f . Oberhalb eines bestimmten Wertes von χN entwickeln sich abhängig von f unterschiedliche Morphologien der Mikrophasenseparation.

Bei komplexeren Modellen, die Morphologien vorhersagen, werden als Vereinfachun-

gen vorausgesetzt, dass die Schmelze inkompressibel ist, die unterschiedlichen Polymerblöcke gleich lang und monodispers sind, dass die Blöcke nur amorphe Phasen bilden und der Wechselwirkungsparameter χ unabhängig von f und N ist. Bei der Berechnung des Phasendiagramms muss auch der Einfluss unterschiedlicher Kettensteifigkeiten mitberücksichtigt werden. Matsen und Schick berechneten den Einfluss einer Asymmetrie in der Konformation eines Diblockcopolymeren, d.h. verschiedener Segmentlängen, auf das Phasendiagramm [36]. Sie fanden, dass diese Asymmetrie zu einem prinzipiell gleichen Verhalten der Phasen wie bei der symmetrischen Konformation (gleiche Segmentlängen) führt, aber das Phasendiagramm ebenfalls asymmetrisch wird. Ein weiterer Faktor, der die Form des Phasendiagramms bestimmt, ist die Polydispersität. Am Beispiel von SBS-Triblockcopolymeren zeigten Gerberding et al., dass bei starker Polydispersität die Lage der Koexistenzlinien zwischen den unterschiedlichen Strukturen im Phasendiagramm von der Breite der Molmassenverteilung abhängt [37]. Bei einer verbreiterten Molmassenverteilung der PS- oder der PB-Blöcke weicht das Phasendiagramm von dem der engverteilten Copolymeren ab. Haben z.B. die PS-Blöcke eine breite Massenverteilung, so bildet das SBS-Polymer eine Struktur, die einem scheinbar geringen Styrolgehalt entspricht. Die kürzeren Ketten dominieren die Art der Struktur. Bei einer breiten Molmassenverteilung aller Segmente entspricht die Domänenstruktur wieder der der engverteilten Copolymeren. Abbildung 2.7 zeigt ein mittels selbstkonsistenter Feldtheorie berechnetes Phasendiagramm. Es ist das Produkt χN über die Volumenfraktion f des Diblockcopolymeren aufgetragen. In diesem Phasendiagramm liegt das Minimum der ODT*-Kurve ($f = 0,5$) bei $\chi N = 30$. Gemäß der Mittleren Feldtheorie tritt der Phasenübergang für $f = 0,5$ bei Blockcopolymeren aufgrund der Konnektivität der Blöcke frühestens bei $\chi N \approx 10$ auf. Dies bedeutet, dass die Blockcopolymeren für $\chi > 10/N$ im mikrophasenseparierten Zustand vorliegen [38]. Das Phasendiagramm in Abbildung 2.7 zeigt die Bereiche der unterschiedlichen Morphologien oberhalb der ungeordneten Phase. Man erkennt, dass sich bei einem symmetrischen Diblockcopolymeren ($f = 0,5$) nur die lamellare Phase bildet, während sich bei abweichenden Volumenfraktionen auch gekrümmte Strukturen bilden können. Die thermodynamischen Gleichgewichtsstrukturen von Diblockcopolymeren in der Schmelze hängen somit von der Kettenlänge, der Zusammensetzung, der Art der Monomere und der Temperatur ab. Ein experimentell leicht zugänglicher Parameter ist die Temperatur, weil sie zu Änderungen der Wechselwirkungen zwischen den Monomeren und des Segmentvolumens sowie der Beweglichkeit der Monomere bzw. Ketten führt und temperaturabhängige Phasenänderungen zur Folge hat. Das thermodynamische Gleichgewicht bei phasenseparierten Blockcopolymeren stellt sich nur langsam ein und führt bei Abkühlung, unterhalb der Glasübergangstemperatur von mindestens einem der Blöcke, zu einem Einfrieren der Morphologie [28].

Triblockcopolymeren

Bei AB-Diblockcopolymeren hängt die Morphologie im wesentlichen vom Wechselwirkungsparameter χ_{AB} und dem Volumenbruch f_A ($f_B = 1 - f_A$) ab. Für ABA-Triblockcopolymeren muss ein weiterer Parameter τ eingeführt werden, der die Asymmetrie in den Volumenanteilen der Endblöcke A_1 und A_2 beschreibt [39]:

$$\tau = \frac{f_{A_1}}{f_{A_1} + f_{A_2}} \quad (2.6)$$

Durch den zusätzlichen A-Endblock ist der ODT* im Phasendiagramm im Vergleich zu den Diblockcopolymeren zu höheren Werten verschoben, da χN proportional zu T^{-1} ist. Eine Phasenseparation in A- und B-Domänen wird dadurch entropisch ungünstiger. Das theoretische Phasendiagramm zeigt auch bei symmetrischen Volumenanteilen ($f_A = f_B$ und $\tau = 0,5$) einen asymmetrischen Verlauf der Phasengrenzen. Trotz der komplexeren Architektur entstehen verglichen mit der Situation bei den Diblockcopolymeren keine zusätzlichen Morphologien [39, 40]. Dagegen gibt es bei ABC-Triblockcopolymeren, bei denen alle drei Komponenten phasenseparieren, eine weitaus höhere Anzahl verschiedener Morphologien. Entmischt jedoch nur eine Komponente von den beiden anderen, so ist ihr Verhalten wieder zu dem der AB-Diblock- bzw. der ABA-Triblockcopolymeren äquivalent. Welche Morphologie entsteht, hängt von fünf unabhängigen Parametern ab: den drei Wechselwirkungsparametern χ_{AB} , χ_{AC} und χ_{BC} , sowie den zwei Volumenbrüchen f_A , f_B mit $f_C = 1 - f_A - f_B$. Eine theoretische Beschreibung ist sehr komplex, und wird deshalb in theoretischen Arbeiten nur für einige wenige Spezialfälle durchgeführt [28].

2.1.5 Einfluss von Lösungsmitteln

Die am häufigsten angewandte Methode zur Präparation von Blockcopolymerfilmen, ist das Eindampfen aus der Lösung. Dabei wird eine Lösung der Polymers auf ein Substrat gebracht. Das Lösungsmittel verdampft und ein Polymerfilm bleibt zurück. Die Mikrostrukturen und die makroskopischen Eigenschaften des Films hängen vom verwendeten Lösungsmittel und der Verdampfungsrate ab [41, 42]. So fanden Hasegawa et al. unterschiedliche Morphologien bei einem PS-PI-Diblockcopolymer, abhängig von der Selektivität des Lösungsmittels [43]. Durch ein selektives Lösungsmittel schwillt der besser lösliche Teil des Polymers stärker an. Cyclohexan ist selektiv für PI und PB, und es entstehen lamellare Strukturen in der Schicht. Dioxan und Styrol sind selektiv für PS weshalb zylindrische bzw. sphärische Strukturen aus PI entstehen, umgeben von einer Matrix aus PS. Bei einem nichtselektiven Lösungsmittel wie Toluol bildet sich eine Gyroidstruktur. Dieser Lösungsmittelleffekt ist bei längeren Ketten ausgeprägter als bei kürzeren. So zeigen Turturro et al. [44], dass symmetrische PS-PB-Diblockcopolymeren, präpariert aus Toluol, Lamellen bilden. Bei einer Präparation aus Cyclohexan und einem Molekulargewicht von 122100 g/mol ergeben sich PS-Zylinder in einer PB-Matrix, bei 20700 g/mol dagegen Lamellen. Die Morphologie kann auch von der Verdampfungsgeschwindigkeit abhängen. Lewis et al. [45] zeigten die Entstehung unterschiedlicher Morphologien bei verschiedenen Verdampfungsraten in einem aus einer Benzollösung hergestellten SBS-Film. Bei langsamer Verdampfung und nichtselektiven Lösungsmitteln erreicht man die thermische Gleichgewichtsstruktur schneller. Man durchläuft durch Entzug des Lösungsmittels unterschiedliche Konzentrationsbereiche. Da das Lösungsmittel die Wechselwirkung der nicht miteinander mischbaren Blöcke abschirmt, nimmt die effektive Wechselwirkung dabei mit abnehmender Lösungsmittelkonzentration zu. Anstatt der Temperatur, die bei der bisherigen Beschreibung das Produkt χN dominierend beeinflusst hat, ist es nun die abnehmende Lösungsmittelkonzentration, die das

System über einen ODT* zur Separation bringt. Das Phasendiagramm in Abbildung 2.7 wird von unten nach oben durchlaufen und typischerweise wird der ODT* erst bei Konzentrationen von 90 % Polymer erreicht. Um die Gleichgewichtsstruktur zu erreichen, werden die Proben oft nach der Präparation noch oberhalb der Glasübergangstemperatur getempert (Thermal Annealing) oder einem Lösungsmitteldampf ausgesetzt (Vapour Annealing), wobei ein möglichst symmetrisches Lösungsmittel verwendet werden sollte. Auch Toluol, welches als so ein nichtselektives Lösungsmittel für thermoplastische Elastomere wie SBS gilt, zeigt eine geringe Selektivität. So haben Huang et al. [46] bei PS-PI-Diblockcopolymeren eine leichte Selektivität von Toluol für den PI-Block gefunden. Die nach der Präparation entstandenen Strukturen können deshalb metastabil sein. Die Präparation von Diblockcopolymerfilmen aus selektiven Lösungsmitteln lässt sich in drei Konzentrationsbereiche einteilen [47]. Bei Konzentrationen kleiner 0,1 % findet man die Moleküle in der Lösung vereinzelt vor. Dabei umhüllt der besser lösliche den schlechter löslichen Teil. Bei Konzentrationserhöhung bilden sich durch Selbstorganisation Mizellen, die aus vielen Molekülen bestehen. Die schlechter lösliche Komponente bildet dabei den Kern und die besser lösliche die Hülle der Mizellen. Bei noch höheren Konzentrationen von wenigen 10 % findet ein Unordnungs-Ordnungs-Übergang statt und die Mizellen bilden übergeordnete Strukturen. Weitere Ordnungs-Ordnungs-Übergänge können folgen. Untersuchungen an SBS-Triblockcopolymeren im Konzentrationsbereich von 70 bis 100 % zeigen bei zunehmender Polymerkonzentration eine Abnahme der Dicke der löslichen und eine Zunahme der Dicke der unlöslichen Domäne [48]. Das sich ändernde effektive Volumenverhältnis der Blöcke, entspricht dabei einem waagerechten Pfad im Phasendiagramm und es finden nach der Bildung der ersten übergeordneten Struktur OOTs statt. Gleichzeitig ändert sich ständig die effektive Wechselwirkung, da die Lösungsmittelmoleküle eine abschirmende Wirkung haben, was einem senkrechten Pfad im Phasendiagramm entspricht. Man durchläuft also das Phasendiagramm von der Seite des besser löslichen Polymers zur Endzusammensetzung von unten nach oben und überschreitet dabei mehrere OOTs. Bei nichtselektiven Lösungsmitteln verläuft dieser Pfad idealerweise senkrecht, aber auch hier können bei asymmetrischen Molekülen OOTs durchlaufen werden. Bei der Präparation von Blockcopolymerfilmen aus einem selektiven Lösungsmittel durchläuft das Polymer, je nach Anfangskonzentration, von der Lösung bis zum festen Film unterschiedlich viele dieser Konzentrationsbereiche. Die Verdampfungsrate des Lösungsmittels entscheidet nun darüber, ob sich das thermische Gleichgewicht in diesen Konzentrationsbereichen einstellt. Bei sehr geringen Verdampfungsraten sollte demnach die gebildete Struktur unabhängig von der Anfangskonzentration sein. Bei hohen Verdampfungsraten ist dies nicht der Fall. Hier wird tendenziell die Struktur, die sich bei der Anfangskonzentration gebildet hat, eingefroren. Mit Vapour Annealing (Kapitel 5.1.3) oder Tempern gibt man dem System Zeit, eine stabile Struktur einzunehmen. Bei der Verwendung nichtselektiver Lösungsmittel bilden sich keine mizellaren Strukturen. Daher unterscheidet man hier nur zwei Konzentrationsbereiche, den geordneten und den ungeordneten.

Die Morphologien von aus Lösung hergestellten Blockcopolymerfilmen hängen also vom molekularen Aufbau der Polymere, vom Lösungsmittel, der Anfangskonzentration und der Verdampfungsgeschwindigkeit ab. Die durch die Kettenlängenverhältnisse bestimmten Volumenanteile werden bei Verwendung selektiver Lösungsmittel verändert, was bei der Präparation gleicher Polymere mit unterschiedlichen Lösungsmitteln zu

unterschiedlichen Morphologien führen kann. Während des Verdampfungsprozesses des Lösungsmittels durchläuft das Polymer, ausgehend von einer ungeordneten Phase, verschiedene geordnete Phasen. Ist die Verdampfungsdauer weitaus langsamer als die Zeit der internen Relaxationsprozesse, so ist dieser Prozess thermodynamisch bestimmt. Bei höheren Verdampfungsgeschwindigkeiten ist der Prozess spätestens ab der Glaskonzentration durch die Kinetik der Moleküle limitiert und metastabile Zustände können die Folge sein [28].

2.1.6 Dynamik von Blockcopolymeren

Die Diffusion der Polymerketten bestimmt ob und wann die thermodynamischen Gleichgewichtsstrukturen entstehen. Man unterscheidet dabei drei verschiedene Diffusionsarten: 1.) die Selbstdiffusion in einer Schmelze, die eine entropiegetriebene Brownsche Bewegung in einer Matrix identischer Nachbarketten ist [49], 2.) die Relativbewegung der beiden Blöcke eines Blockcopolymeren [50] und 3.) die kooperative Diffusion in Lösungen, die ihre Ursache im Konzentrationsgradienten c haben.

Die Diffusion von Polymerketten in ungeordneten Schmelzen ist räumlich isotrop, während sie in geordneten Morphologien stark anisotrop sein kann. So ist die Diffusion bei einer lamellaren Morphologie senkrecht zur Domänengrenze langsamer als parallel zu den Lamellenebenen [27]. Diese Anisotropie der Diffusion hängt vom Molekulargewicht des Blockcopolymeren ab. Ist das Molekulargewicht M kleiner als das sogenannte „Entanglement“-Molekulargewicht M_e , das Molekulargewicht zwischen zwei Verschlaufungspunkten einer Polymerkette, so hat die Selbstordnung nur einen geringen Einfluss auf die Diffusion. In der Ebene der Lamellen, sowie senkrecht dazu verläuft die Diffusion nur unwesentlich langsamer als in einem Homopolymer gleicher Kettenlänge [51]. Lange Ketten mit $M > M_e$ führen eine sogenannte Reptationsbewegung aus. Da zwangsläufig A-Segmente durch B-Domänen bzw. B-Segmente durch A-Domänen gezogen werden, was enthalpisch sehr ungünstig ist, führt dies zu einer weiteren Verlangsamung der Diffusion der reptierenden Blockcopolymermoleküle. Diese Reptationsbewegung entspricht einer kriechenden Bewegung des Polymermoleküls durch die umgebende Matrix. Theoretische Berechnungen der Diffusionskonstanten von Homopolymeren in Lösungen finden sich bei De Gennes [52,53]. Der Gyrationradius R_g skaliert in einer verdünnten Lösung mit dem Polymerisationsgrad N wie $R_g \sim N^{0,6}$. Bei zunehmender Polymerkonzentration kommt es ab einer bestimmten Konzentration zu einem Überlapp der Molekülketten. Bei weiterer Konzentrationserhöhung, im sogenannten semiverdünnten Bereich, ist der Gyrationradius proportional zu \sqrt{N} , identisch zur Skalierung in einer Polymerschmelze. Die weitere Zunahme der Polymerkonzentration führt zu Diffusion durch Reptationsbewegung. Das Diffusionsverhalten von Diblockcopolymeren im semiverdünnten Bereich ist dem Verhalten von Homopolymerlösungen ähnlich [50,54–58]. So ist die Selbstdiffusion von Blockcopolymeren mit der Diffusionskonstanten D_s , die bei niedrigen Konzentrationen in der Größenordnung von ca. 10^{-7} cm²/s liegt und mit zunehmender Kettenlänge und Konzentration abnimmt, ähnlich der von Homopolymeren. Tabelle 2.1 zeigt einige Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten.

Man beobachtet eine kooperative Relaxationsbewegung der Blockcopolymeren mit dem Diffusionskoeffizienten D_c der mit der Konzentration ansteigt, aber unabhängig von der Kettenlänge ist. D_c skaliert bei einer PS-PB/Toluol-Lösung mit der Polymerkonzentration

Tabelle 2.1: Selbstdiffusionskoeffizienten in Diblockcopolymerlösungen mit der Konzentration Φ

	Φ	D [cm ² /s]	M [g/Mol]	Ref.
PS-PI in Toluol	0,05 – 0,23	$1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-9}$	130000	[50]
PS-PI in Toluol	0,01 – 0,5	$3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-9}$	35000 – 340000	[54]
PS-PI in Toluol	0,005 – 0,2	$1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-10}$	35000 – 340000	[54]
PS-PB in Toluol	0,05 – 0,25	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-9}$	70000	[56]

tration Φ wie $D_c \sim \Phi^{0,77}$ [56]. Die Selbstdiffusionskoeffizienten in Diblockcopolymer-schmelzen nehmen mit abnehmender Temperatur und in Lösungen mit zunehmender Polymerkonzentration stark ab. Bei Temperaturen nahe dem ODT* sind die Koeffizienten recht hoch, wodurch sich ein thermodynamisches Gleichgewicht innerhalb von Sekunden einstellen kann. Da aber bei langkettigen Blockcopolymeren der ODT* oft weit über der thermischen Stabilitätsgrenze liegt, ist der Diffusionskoeffizient bei noch zulässigen Temperaturen nur in der Größenordnung von 10^{-15} cm²/s. Dies hat die für Blockcopolymeren typischen Annealingzeiten von Stunden oder Tagen zufolge. Bei der Präparation aus einer Lösung erhöht sich die Polymerkonzentration durch die Verdampfung des Lösungsmittels stetig, wobei die Diffusionskoeffizienten abnehmen. Dennoch sind die Diffusionskonstanten in Lösung erheblich höher als in der Schmelze. Bei der Glasübergangskonzentration wird der Zustand des Systems eingefroren, so dass ein vorangehender Nichtgleichgewichtszustand erhalten bleibt [28]. Um das Diffusionsverhalten von Polymermolekülen richtig zu beschreiben muss ebenfalls der Einfluss der Grenzfläche zum Substrat berücksichtigt werden. Zheng et al. [59] fanden z.B. bei PS-Molekülen an einer Siliziumoxidoberfläche eine bis zu 100-fach geringere Diffusionsgeschwindigkeit als im Volumen. Dies schreiben sie dem erhöhten Reibungskoeffizienten an der Grenzfläche zu. Der Effekt der verminderten Diffusionsraten wird selbst bei Schichtdicken bis zu 150 nm beobachtet, was dem zehnfachen Gyrationradius der verwendeten Moleküle entspricht.

Die Diffusion der Blockcopolymeren ermöglicht die Entstehung der thermodynamischen Gleichgewichtsmorphologien. Die Dauer der Phasenseparation hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit ab. Diese hängt wiederum vom Gyrationradius, also der Länge der Moleküle, und der Temperatur ab. Je länger das Polymer ist, desto schwerer kann es durch die Matrix diffundieren. Die thermische Diffusion ist aufgrund der großen Länge von Blockcopolymeren nur gering. Die Diffusion in Lösung ist deutlich höher, weshalb Vapour Annealing erfolgversprechender ist als Thermal Annealing.

2.1.7 Verhalten an Grenzflächen

Bei der Phasenseparation in Blockcopolymerfilmen orientieren sich die Domänen zunächst zufällig. An Grenzflächen kann sich jedoch eine makroskopische Orientierung der Morphologie einstellen. Bei der Präparation auf einem Substrat hat die Komponente mit der niedrigeren Oberflächenenergie, unabhängig von Morphologie und Lösungsmittel, die größere Affinität zur freien Oberfläche [60, 61]. Der Ordnungsprozess beginnt an der Oberfläche und setzt sich ins noch ungeordnete Innere der Probe fort [62]. Bei einer

2 Grundlagen

Präparation aus einer Lösung wird das Voranschreiten des Ordnungsprozesses zusätzlich vom Verdampfungsprozess des Lösungsmittels überlagert. Turturro et al. [44] fanden an der Substratoberfläche von ca. 300 μm dicken, aus einer Toluollösung präparierten PS-PB-Diblockcopolymeren, bei langsamem Verdampfen eine Anreicherung von PB, mit der niedrigeren Oberflächenenergie, mit paralleler Orientierung zur Oberfläche. Bei hohen Verdampfungsgeschwindigkeiten stellte sich dagegen eine senkrechte, thermodynamisch instabile Domänenausrichtung mit beiden Komponenten an der Oberfläche ein. Die fehlende PB-Schicht wird durch die Selektivität von Toluol für die PS-Komponente erklärt, womit die unterschiedlichen Oberflächenenergien ausgeglichen werden. Je dünner die Blockcopolymerfilme auf dem Substrat sind, desto eher wird die Morphologie von der Wechselwirkung mit der Oberfläche beeinflusst [63].

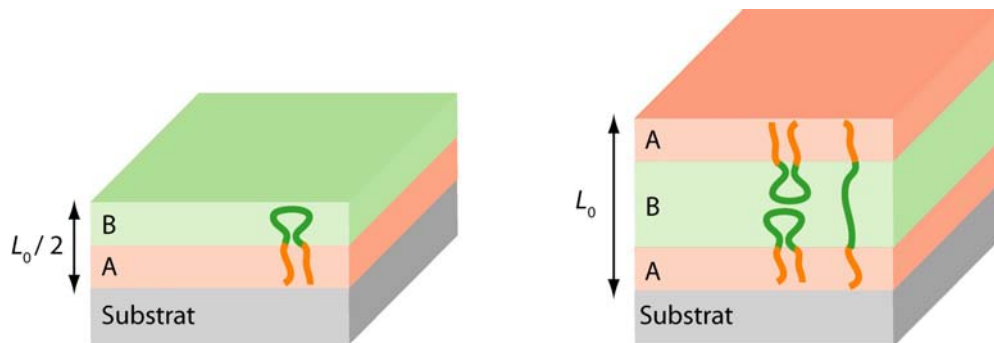


Abbildung 2.8: Schema einer Blockcopolymerschicht mit lamellarer Morphologie. Links: eine der beiden Komponenten (A,B) des Blockcopolymers benetzt eine Grenzfläche besser, weshalb bevorzugt Schichtdicken von $d = (n+1/2) \cdot L_0$ entstehen. Rechts: eine Komponente benetzt beide Grenzflächen stärker, was Schichtdicken von $d = n \cdot L_0$ ergibt. Die möglichen Lagen eines ABA-Triblockcopolymers in den Lamellen ist eingezeichnet.

Ein PS-PMMA-Diblockcopolymer benetzt Siliziumoxid mit der PMMA-Komponente während eine unpolare Goldoberfläche von der PS-Komponente benetzt wird [15]. Solche Blockcopolymerfilme mit parallel zum Substrat ausgerichteten Lamellen bevorzugen aus energetischen Gründen bestimmte Schichtdicken. Wenn eine der beiden Komponenten beide Grenzflächen stärker benetzt als die andere (symmetrischer Fall) werden Schichtdicken von $d = n \cdot L_0$ bevorzugt, während bei dem asymmetrischen Fall, d.h wenn eine der beiden Komponenten nur eine Grenzfläche stärker benetzt, Schichtdicken von $d = (n + 1/2) \cdot L_0$ bevorzugt werden. Dabei ist L_0 die Lamellendicke des Diblockcopolymers im Volumen und n eine ganze Zahl. Hat der Polymerfilm solch eine Dicke, so bleibt diese bei einem nachträglichen Annealingprozess unverändert. In Schichten, deren Dicken zwischen den bevorzugten Werten liegen, sind die Polymerketten verstreckt oder komprimiert. Durch einen nachträglichen Heizprozess entsteht dann eine gestufte Oberflächentopographie, mit charakteristischen Loch- bzw. Inselstrukturen. Die Stufenhöhe entspricht dabei der Lamellendicke L_0 (Abbildung 2.8) [64]. Wegen der Volumenerhaltung korreliert die stufenförmige Topographie direkt mit der ursprünglichen Filmdicke. Komplizierter ist die Situation bei Molekülen, die eine zylindrische Morphologie bevorzugen. Ist die Filmdicke kleiner als die Wiederholungseinheit der Morphologie des Polymers, bilden sich spezifische Strukturen, die von den Wechselwirkungen mit den Oberflächen abhängen. Bei dicken Schichten entstehen Volumenstrukturen, wobei der

Einfluss des Substrates auf die unmittelbar angrenzenden 100–200 nm der Polymerschicht und die Orientierung der Domänenstruktur in diesem Bereich begrenzt ist. Bei der Präparation aus einer Lösung auf homogenen Substraten orientiert sich die Morphologie von Diblockcopolymeren bei langsamen Verdampfungsraten und im thermodynamischen Gleichgewicht parallel zur Oberfläche. Stimmt die Filmdicke nicht mit einer vom Blockcopolymer bevorzugten überein, so bildet sich eine gestufte Oberfläche [28].

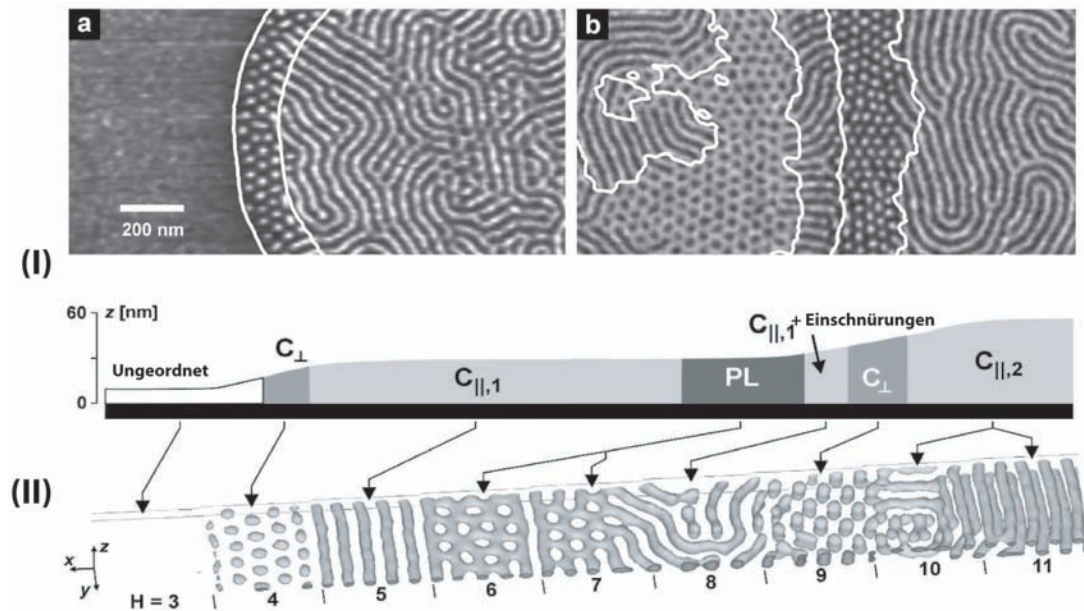


Abbildung 2.9: a. und b.) AFM-Phasenbilder eines dünnen SBS-Blockcopolymerfilms auf einem Siliziumsubstrat von Knoll et al [65]. In (I) sind die unterschiedlichen Morphologien in Abhängigkeit der Schichtdicke des SBS-Blockcopolymeren illustriert. Schwarz dargestellt ist die kontinuierliche PB-Schicht. Bei sehr dünnen Filmen bilden sich ungeordnete Strukturen aus, bei mittleren Schichtdicken und bei dicken Schichten bildet sich eine PS-Zylinderstruktur (C_{\parallel}), die parallel zur Oberfläche orientiert ist, in dünneren Bereichen eine perforierte PS Lamelle (PL) und in den Terrassenübergängen stehende PS-Zylinder (C_{\perp}). In (II) ist aus der gleichen Arbeit eine Simulation der Abhängigkeit der Struktur von der Filmdicke H eines $A_3B_{12}A_3$ Blockcopolymeren dargestellt.

Knoll et al. [65] zeigten die Stufenform eines auf einem Siliziumsubstrat aufgetragenen SBS-Films, der Chloroformdampf ausgesetzt wurde (Abbildung 2.9). Der Polymerfilm bildete Terrassen mit wohldefinierten Stufenhöhen. Die Affinität von PB zur Siliziumoberfläche verursacht hier eine untenliegende kontinuierliche PB-Schicht von ca. 10 nm Dicke. Die bevorzugte Morphologie bei mittleren Schichtdicken und dicken Schichten sind parallel zur Oberfläche orientierte PS-Zylinder (C_{\parallel}). In den dünneren Bereichen bildete sich eine perforierte PS-Lamelle (PL) aus. In den Terrassenübergängen mit diskontinuierlicher Schichtdicke fanden sie senkrecht zur Oberfläche stehende PS-Zylinder (C_{\perp}). Die dünnsten Bereiche bestanden aus lamellar benetzenden Schichten oder ungeordneten Polymerschichten. Eine Simulation mit einem $A_3B_{12}A_3$ -Blockcopolymer, welches als Gaußsche Kette modelliert wurde, ergab genau diese unterschiedlichen Morphologien in Abhängigkeit der Filmdicke. In den meisten Fällen sind die Grenzflächenenergien

der Copolymerblöcke zur Substratoberfläche und zur freien Oberfläche unterschiedlich. Dies führt bei lamellaren Strukturen zu einer parallelen Ausrichtung zur Oberfläche. Bei symmetrischen Diblockcopolymeren bilden sich laterale Mikrostrukturen mit beiden Komponenten an der Oberfläche, nur bei dünnen Filmen mit speziellen Schichtdicken oder mit spezieller Probenpräparation aus. Bei einer Präparation eines dünnen Polymerfilms aus einer Lösung hängt die Orientierung der Domänen entscheidend vom Lösungsmittel ab. Bei 100 nm dicken, aus Toluol präparierten SBS-Filmen mit 30 % PS und $M_w = 112000$ g/mol, fanden Kim und Libera [66] eine Abhängigkeit der Morphologie von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Toluols. Bei kleinen Verdampfungsraten fanden sie eine parallele Orientierung der Domänen, bei mittleren Raten eine parallele und eine senkrechte und bei hohen Verdampfungsgeschwindigkeiten eine senkrechte Orientierung mit beiden Blöcken an der Oberfläche. Sehr schnelles Verdampfen führte zu mikrophasenseparierten Strukturen ohne langreichweitige Ordnung [66, 67]. In dünnen Filmen symmetrischer, aus Toluol präparierter PS-PB-Copolymere fanden Henkee et al. [68] stehende Lamellen. Nach Erwärmung der Probe über die Glasübergangstemperatur änderte sich die Morphologie zu parallel zur Oberfläche liegenden Lamellen.

Die Oberflächenenergie, die Schichtdicke und die Verdampfungsgeschwindigkeit sind die bestimmenden Faktoren für die Morphologie dünner Blockcopolymerfilme. Durch die Oberflächenenergie werden die Randbedingungen festgelegt, welche Komponente an die Grenzfläche wandert. Abhängig von der Schichtdicke werden unterschiedliche Domänenstrukturen in der Schicht bevorzugt. Verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeiten können zusätzlich noch verschiedene Morphologien entstehen lassen.

2.2 Funktionalisierung von Oberflächen

2.2.1 Selbstorganisierte Monolagen (SAMs)

Selbstorganisierte Monolagen (Self-Assembled Monolayers, SAMs) sind monomolekulare Schichten, die sich spontan durch Chemisorption und Selbstorganisation funktionalisierter Moleküle auf den Oberflächen fester Substrate bilden. Ein SAM-bildendes Molekül besteht aus einer Kopfgruppe mit einer Affinität zum Substrat. Daran schließt sich typischerweise eine Alkankette an, die durch van der Waals-(vdW)-Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen die Ordnung innerhalb des SAM begünstigt und eine, die Oberflächeneigenschaften des SAM bestimmende, Endgruppe (Abbildung 2.10).

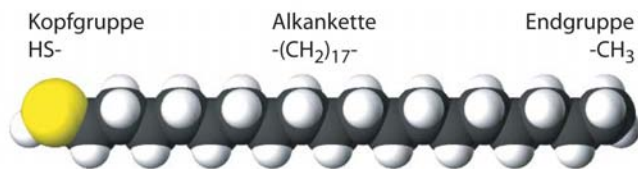


Abbildung 2.10: Schematisches Kollatenmodell von Octadecanthiol (ODT) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$) als Beispiel für ein SAM-bildendes Molekül. Die Kohlenstoffatome sind schwarz, Wasserstoff weiss und das Schwefelatom gelb dargestellt.

Die Kopfgruppen, mit denen die Moleküle an die Oberfläche binden, sind meist Thiole

(-SH), mit Affinität zu Münzmetalloberflächen (u.a. Gold, Silber, Platin, Kupfer) oder Chlorosilane (-SiCl₃), mit Affinität zu Oxidoberflächen. Will man die Oberfläche komplett abschirmen, ist eine bestimmte Länge n der Alkankette notwendig, da zum Beispiel Moleküle von Ätzlösungen in den SAM eindringen können. Man wählt n daher üblicherweise im Bereich von 10 bis 20. In dieser Arbeit wurden neben dem bereits erwähnten Molekül ODT weiterhin das Alkanthiol Mercaptoundecanol (MUD) HS(CH₂)₁₁OH, und das Silanmolekül Octadecyltrichlorsilan (OTS) CH₃(CH₂)₁₇SiCl₃ verwendet. SAMs können durch Eintauchen des Substrats in eine Lösung des Moleküls oder aus der Gasphase hergestellt werden. Zunächst lagern sich die Moleküle auf der Oberfläche ab und bilden eine mobile Phase, aus der kristalline Inseln entstehen, in denen die Moleküle parallel zur Oberfläche liegen. Bei der Physisorption werden 1,08 eV pro Molekül frei [69]. Ist die Oberfläche schließlich vollständig belegt, durchläuft das System einen Phasenübergang, und es entstehen Inseln mit aufrecht stehenden Molekülen, bis die ganze Oberfläche mit dem fertigen SAM aus aufrecht stehenden Molekülen bedeckt ist (Abbildung 2.11).

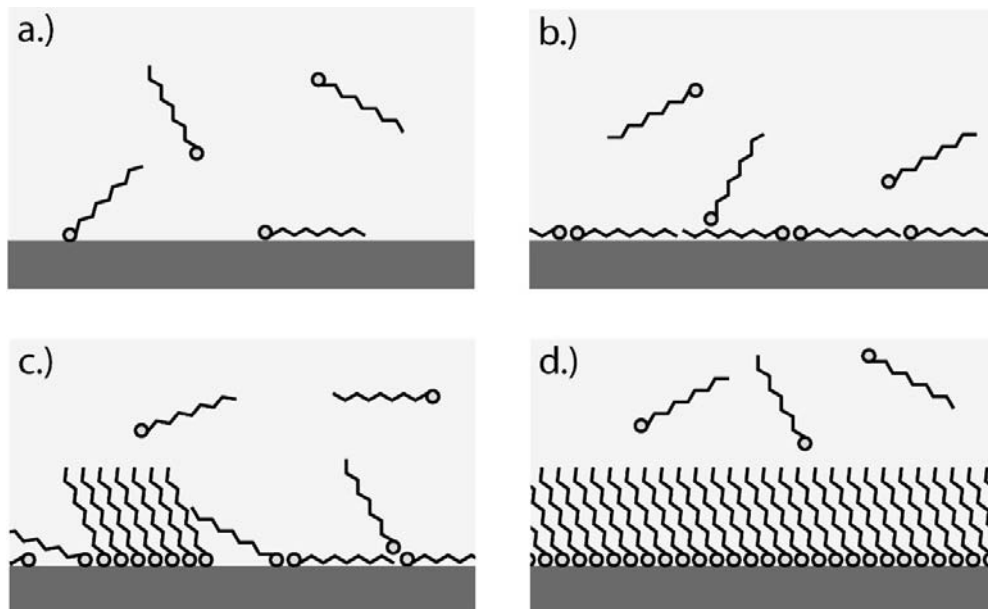


Abbildung 2.11: Die Entstehung eines SAM aus der Lösung auf einer Oberfläche. Die Moleküle symbolisch mit ihrer Kopfgruppe und der Alkankette dargestellt.

- a.) SAM-bildende Moleküle physisorbieren aus der Lösung auf dem Substrat
- b.) eine geschlossene Schicht kristallin geordneter Moleküle ist entstanden
- c.) aufrecht stehende Inseln sind energetisch günstiger
- d.) der SAM ist geschlossen [70]

Die Chemisorption ist mit einer freiwerdenden Energie von 1,3 eV pro Bindung energetisch günstiger. Bei den Thiolen wird das Wasserstoffatom am Schwefel abgespalten und geht in Lösung, während das Schwefelatom eine Bindung mit der Metalloberfläche eingeht. Bei den Chlorosilanen werden die Chloratome abgespalten und das Siliziumatom geht Bindungen mit den Sauerstoffatomen der Oxidoberfläche ein. Die Moleküle stehen durch den Bindungsabstand der Kopfgruppen am Substrat und der Wechselwirkung

der Alkanketten untereinander nicht senkrecht, sondern leicht geneigt. Die Neigungswinkel liegen zwischen ca. 20° bei ODT und ca. 30° bei OTS. Durch die Fähigkeit der Selbstorganisation sind SAMs einfach herzustellen und haben eine geringe Defektdichte. Sie sind temperaturbeständig und können durch entsprechende Terminierung als Basis für vielseitige Funktionalisierungen von Substraten und den Aufbau komplizierterer Schichtsysteme dienen [69]. Außerdem eignen sie sich als ultradünne Resistsschichten für Ätzprozesse. SAMs sind zwar nicht stabil genug, um als Ätzmasken für Reaktiv-Ionen-Ätzen (Reactive Ion Etching, RIE) zu dienen, können aber effiziente Schutzschichten für bestimmte nasschemische Ätzprozesse sein [5, 71, 72]. Ein Alkanthiol-SAM auf Gold ist sehr stabil gegenüber einer Zyanid-Ätzlösung, versagt allerdings bei einer Kaliumjodid-Lösung. Ein idealer SAM-Resist verhindert, dass das Ätzmittel das Substrat unter dem SAM auflöst. Die Widerstandsfähigkeit hängt von der Dicke, der Ordnung und der Dichte ab.

2.2.2 Polymer-Brush-Schichten

Polymerbürsten, oder Brushes (engl. brush: Bürste, Mz. brushes) bestehen aus Polymerketten, die mittels einer Kopfgruppe an einem Ende an die Oberfläche eines Substrats gebunden sind ². Genau wie bei SAMs können durch verschiedene Kopfgruppen Affinitäten zu bestimmten Substraten erzielt werden. Kopfgruppen können wie bei SAM-bildenden Molekülen Thiolgruppen sein, für die Beschichtung von Münzmetallen, Trimethylammonium für Glimmer oder Carboxyl (-COOH) für Siliziumoxid. Im Gegensatz zu SAMs wechselwirken die gebundenen Polymerketten kaum miteinander und es gibt daher keine Bestrebung zur Ordnung, sondern die Moleküle sind statistisch auf der Oberfläche verteilt. Die Funktionalisierung der Oberfläche geschieht deshalb nicht nur durch die Endgruppen der Polymerketten, sondern die Polymerketten selbst bilden die Funktionalisierung. Ein Brush auf einer Substratoberfläche kann wie ein SAM durch Eintauchen der Probe in eine Lösung des brushbildenden Moleküls in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt werden. Je nach Belegungsdichte entstehen dabei verschiedene Morphologien. Diese werden durch die Konzentration der Lösung sowie die Einwirkzeit beeinflusst. Für brushbildende Polymere gelten die selben strukturellen Gesetzmäßigkeiten wie für normale Polymere, die für die Morphologien der Brushes auf der Substratoberfläche entscheidend sind.

Diese hängt von der Brushdichte ab, also der Anzahl der Moleküle pro Fläche. Sind nur wenige Moleküle auf der Oberfläche, ist der Abstand der Moleküle untereinander größer als deren Gyrationradius. Man bezeichnet dies als „Mushroom“-Stadium. Das Molekül liegt in zusammengeknäulter Form mit hoher Entropie vor. Erhöht sich die Brushdichte, so gelangt das System in das „Cross-over“-Stadium. Hier entspricht der Abstand der Moleküle etwa dem Trägheitsradius. Die Polymerketten können dann überlappen und sind teilweise aufgerichtet. Bei noch dichterem Molekülbelegung entsteht schließlich das „Dense-Brush“-Stadium, dabei richten sich die Polymerketten weiter auf und die Schichtdicke wird größer. Durch das Aufrichten aufgrund des begrenzten Raumangebots verlieren sie Konfigurationsentropie. Für das System ist das trotzdem günstiger, da mehr Moleküle auf dem Substrat adsorbiert werden können [73]. Der morphologische Verlauf

²Der englische Ausdruck „Brush“ ist die allgemein geläufige Bezeichnung für diese Art Oberflächenschichten und wird in dieser Arbeit anstelle des deutschen „Bürste“ verwendet.

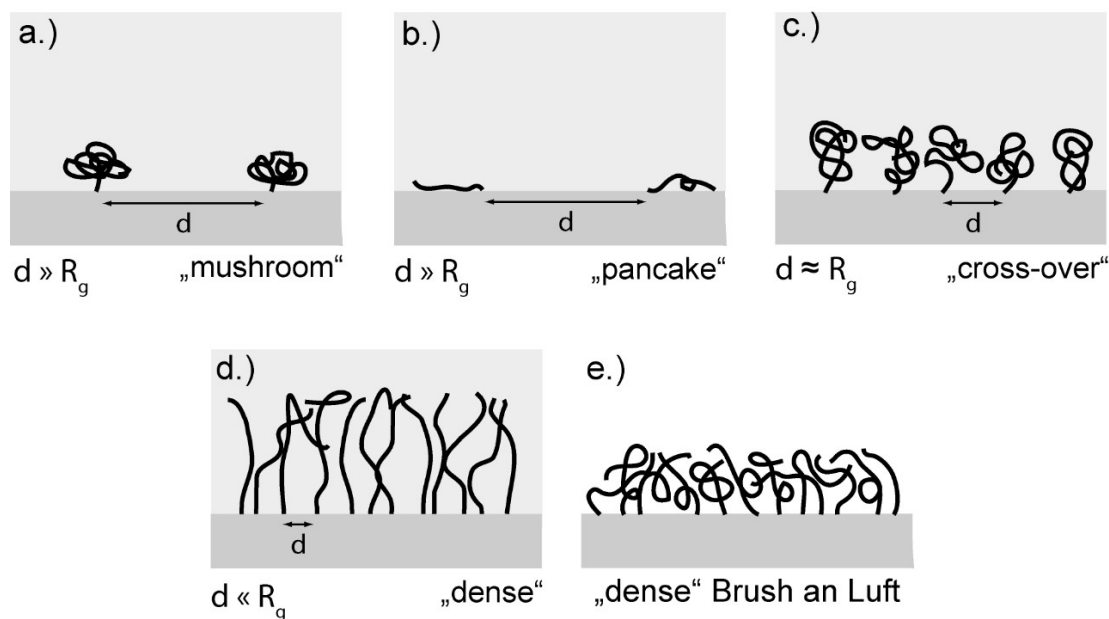


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Entstehung einer Polymerbürste (Brush) aus der Lösung.

- a.) Mushroom-Stadium, der gegenseitige Abstand der Ankerpunkte auf der Oberfläche d ist größer als der Gyrationradius des Polymers. Schwache Affinität der Ketten zum Substrat.
- b.) Bei starker Affinität zum Substrat liegen die Ketten im Pancake-Stadium auf der Oberfläche.
- c.) Cross-Over-Stadium. Verringert sich der Abstand mit zunehmender Dichte, beginnen sich die Ketten aufzurichten.
- d.) Ist die Oberfläche mit ausgestreckten Molekülen belegt, steigert sich die Dichte nicht weiter (Dense Brush).
- e.) Trocknet man das Substrat, so nimmt die Dicke des Brushes ab. [73–75]

des Brushwachstums aus einer Lösung wurde von Himmelhaus et al. in situ mittels Ellipsometrie untersucht [76]. Das Aufrichten der Polymerketten wird durch die Diffusion des Lösungsmittels unterstützt. Werden knäuelartige brushbildende Polymermoleküle in ein Lösungsmittel gebracht, diffundieren die Lösungsmittelmoleküle in das Knäuel und erzeugen einen osmotischen Druck. Nach kurzer Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck im Knäuel und der entropie-elastischen Rückstellkraft ein (Abbildung 2.12).

In dieser Arbeit wurden ein Polybutadienbrush (PB-Brush) $\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_6)_n\text{COOH}$ mit $n \approx 22$ und ein Polystyrolbrush (PS-Brush) $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{13})_n\text{COOH}$ mit $n \approx 11$ verwendet. Laut Herstellerangaben hatten sowohl die PB-Moleküle mit $M_n = 1200$ g/mol und $M_w = 1300$ g/mol, als auch die PS-Moleküle mit $M_n = 1100$ g/mol und $M_w = 1200$ g/mol eine Polydispersität von $M_w/M_n = 1,09$. Die Polymerbrushes wurden aus einer 7 mM bzw. 0,7 mM Toluollösung aufgebracht. Beide Brushes waren COOH-terminiert und binden aufgrund ihrer polaren Eigenschaft mit einer Wasserstoffbrückenbindung an den Sauerstoff des polaren Siliziumoxids des Substrats. Die Bindungsenergie der COOH-Kopfgruppen an das Siliziumsubstrat ist mit 0,062–0,207 eV pro Molekül (6–20 kJ/mol) geringer als die Bindungsenergien von SAM-bildenden Thiolen oder Silanmolekülen [77].

2 Grundlagen

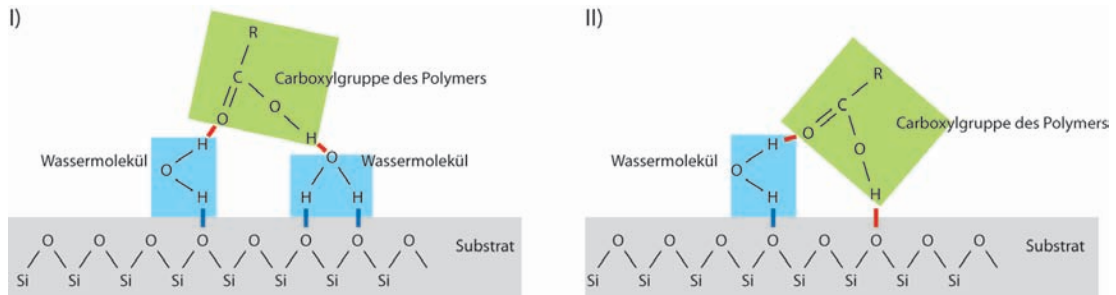


Abbildung 2.13: Schematisch dargestellt sind zwei mögliche Bindungskonfigurationen eines Polymerbrush-Moleküls an die Probenoberfläche. In I) gehen zwei Wassermoleküle (H_2O) H-Brückenbindungen (blaue Linien) mit der Substratoberfläche ein. An diese Wassermoleküle kann die Carboxylgruppe des Polymermoleküls (R entspricht der Polymerkette) zwei H-Brückenbindungen eingehen (rote Linien). In II) bindet sich die Carboxylgruppe zum einen an die Substratoberfläche und zum anderen an ein Wassermolekül.

Dies liegt daran, dass die Carboxylgruppe keine kovalenten, sondern nur Wasserstoffbrückenbindungen mit der Substratoberfläche eingeht. Auf der polaren Oberfläche der Siliziumoxidschicht bildet sich bei Umgebungsbedingungen durch die Luftfeuchtigkeit stets eine Schicht aus Wassermolekülen. Die Carboxylgruppe des Polymerbrush-Moleküls kann mit ein oder zwei Wassermolekülen maximal zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit je 3–10 kJ/mol (0,031–0,104 eV/Molekül) mit der Oberfläche eingehen (Abbildung 2.13).

3 Untersuchungsmethoden

Dieses Kapitel beschreibt die zur Untersuchung der Proben verwendeten Geräte und Messmethoden. Dabei steht das Rasterkraftmikroskop mit seinen zahlreichen Betriebsmodi zur Erfassung unterschiedlicher Materialeigenschaften von Oberflächen im Vordergrund. Weitere angewendete Methoden waren die Rasterelektronenmikroskopie, Reflektometrie und optische Mikroskopie.

3.1 Das Rasterkraftmikroskop (AFM)

Im Jahre 1981 haben Binnig und Rohrer das Raster-Tunnelmikroskop erfunden (Scanning Tunneling Microscope, STM [78]). Diese Erfindung leitete den Beginn der Entwicklung einer Vielzahl von Rastersondenmethoden ein (Scanning Probe Microscopy, SPM). Diese Methoden haben ein gemeinsames Grundprinzip. Eine Sonde, zum Beispiel eine leitfähige Spitze, ein Federbalken oder eine optische Faser werden durch piezokeramische Stellelemente zeilenweise über eine Probenoberfläche bewegt. Dabei führt die lokale Wechselwirkung der Sonde mit der Probe zu einem Signal, das innerhalb einer Zeile Punkt für Punkt aufgezeichnet wird. Dadurch entsteht Zeile für Zeile eine Abbildung der Probe, die am Bildschirm des Messcomputers dargestellt wird. Da die Ausdehnung der Sondenspitze und der Abstand zur Probe fast beliebig klein sein können, ist es möglich, Informationen aus dem sogenannten Nahfeld zu gewinnen. Die Auflösung ist nicht, wie bei der optischen Mikroskopie, durch die Beugung begrenzt, die durch die Wellenlänge gegeben ist. Beim Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM), erfunden von Binnig, Quate und Gerber 1986 [79], wird eine scharfe Spitze auf geringe Distanz an die Probenoberfläche angenähert, bzw. in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Hierbei können verschiedene Kraftwirkungen gemessen werden, langreichweitige van der Waals-, magnetische und elektrostatische Kräfte, oder im Nahfeld interatomare repulsive und Adhäsionskräfte.

Die beim AFM als Kraftsensor eingesetzte Spitze befindet sich am freien Ende eines als Hebelarm wirkenden Federbalkens (Cantilever, Abbildung 3.1). Durch Wechselwirkungskräfte zwischen Probe und Spitze wird der Cantilever aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Die Auslenkung stellt die eigentliche Messgröße dar, die kapazitiv, piezoresistiv, durch eine oben aufgesetzte Tunnelspitze oder über die Auslenkung eines Laserstrahls, der von der Rückseite des Cantilevers reflektiert wird, gemessen werden kann. Es ist hierbei einfacher, anstelle der Spitze die Probe zu bewegen, da man andernfalls die gesamte Laser-Messvorrichtung mitbewegen müsste. Der Laserstrahl wird über Spiegel oder direkt auf die Rückseite des Cantilevers gelenkt, die zur Erhöhung der Reflektivität meist mit Gold oder Aluminium bedampft ist. Der reflektierte Strahl wird direkt oder wieder über Spiegel zentral auf eine lichtempfindliche, in vier Quadranten unterteilte Diode gelenkt. Mit ihr kann die Abweichung des Strahls von der Mitte nach oben, unten, rechts und links detektiert werden, wodurch man die Verbiegung des Cantilevers und die

3 Untersuchungsmethoden

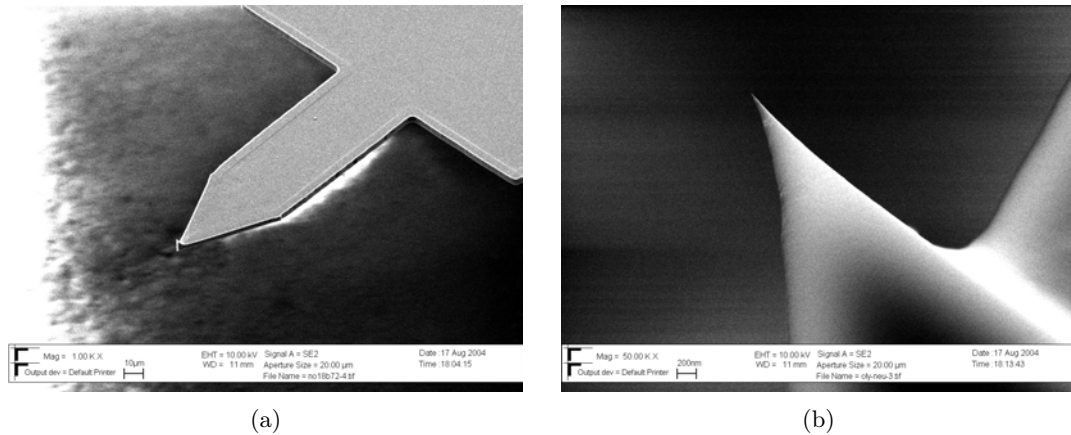


Abbildung 3.1: a.) Silizium-Cantilever (Olympus OMCL160TS-W), 160 μm lang, 40 μm breit, für Tapping Modus. b.) Detail der Spitze. Bei diesem Exemplar beträgt der Spitzenradius unter 20 nm.

Verkipfung messen kann. Die Probe wird magnetisch oder mechanisch auf dem piezokeramischen Stellelement (Scanner) befestigt, welches ein Piezo-Röhrchen mit Elektroden zur Verbiegung in X und Y und zur Expansion und Kontraktion in Z-Richtung sein kann, oder durch Stapelpiezos für alle drei Raumrichtungen realisiert werden kann. Ein PC steuert den Scanner mit AD/DA-Wandlerkarten über einen Controller/Verstärker, der mit Spannungen von -220 bis $+220$ V arbeitet. Die Spannung, die zur Regelung des Scanners benötigt wird, liefert die Höhendaten, die von der Diode kommenden Signale liefern Daten über die Verbiegung des Cantilevers. Diese werden zweidimensional am Bildschirm dargestellt (Abbildung 3.2). Für diese Arbeit standen Nanoscope Multimode III und IIIa-Geräte von Veeco/Digital Instruments zur Verfügung.

3.1.1 Betriebsmodi des AFM

Kontaktmodus

Bei dieser Betriebsweise befindet sich die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche der Probe ($d = 0$ nm). Dieser Modus erlaubt aufgrund der vorliegenden Wechselwirkung atomare Auflösung, wobei langreichweitige nicht lokalisierte Kräfte, wie die Kapillarkräfte dies durch ihre Größe unterbinden können. Man unterscheidet zwei Messmethoden: die Messung der Höhenvariation bei konstant gehaltener Auslenkung des Cantilevers (Constant Force Mode) oder Messung der Auslenkung bei konstant gehaltener Höhe der Probe (Constant Height Mode). Im ersten Fall erhält man als Signal die Höhenvariation des Piezos (Height) und im zweiten Fall die Auslenkung des Cantilevers (Deflection). Eine relative Reibungsmessung ist im Lateral-Force-Modus möglich. Man scannt senkrecht zur Längsachse des Federbalkens und misst die seitliche Verkipfung (Torsion) des Cantilevers, welche ein relatives Maß für die Reibung zwischen Spitze und Probe ist. Im Kontaktmodus verwendet man üblicherweise Cantilever mit möglichst kleinen Federkonstanten, um eine Beschädigung der Probe zu verhindern. Es gibt jedoch eine untere Grenze für die Federkonstante, bedingt durch die thermische Anregung. Eine Abschät-

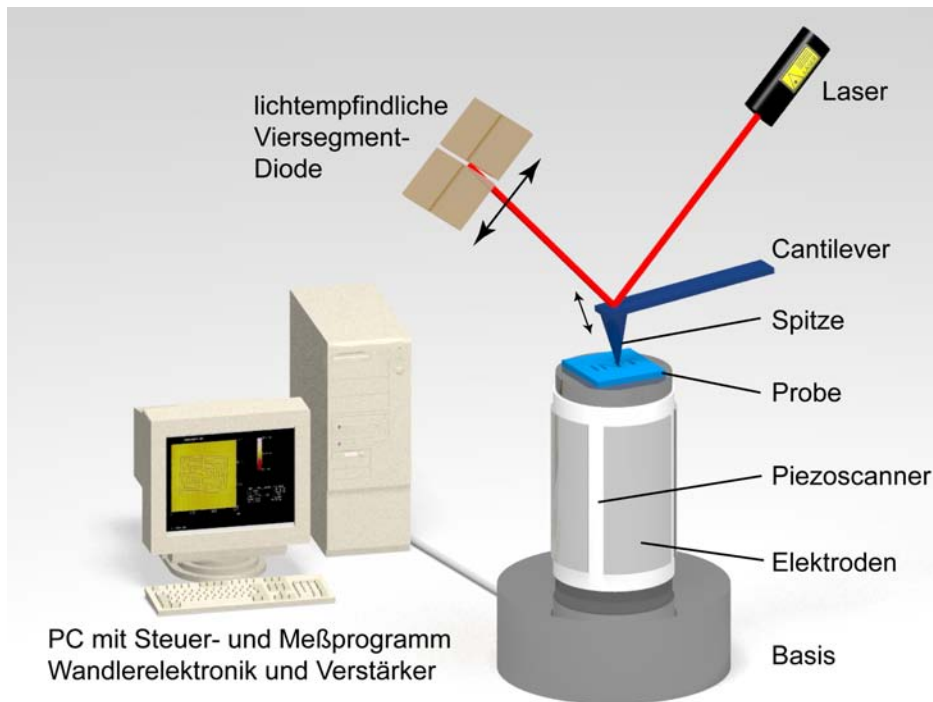


Abbildung 3.2: Prinzipskizze des AFM. Ein Laserstrahl wird von der Rückseite des Cantilevers auf eine Viersegment-Fotodiode reflektiert. Die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze verbiegt den Cantilever. Eine geringe Verbiegung erzeugt eine deutlich messbare Verschiebung des reflektierten Laserstrahls auf der Diode, mit der Verbiegung und Torsion gemessen werden können. Ein Piezoscanner bewegt die Probe in X- und Y-Richtung rasterförmig und regelt in Z-Richtung die Verbiegung des Cantilevers. Ein PC steuert über DA-Wandler und HV-Verstärker die Bewegung des Piezos und misst über AD-Wandler die Signale von der Fotodiode und stellt diese zweidimensional dar.

zung für die Anregung bei Raumtemperatur ergibt Amplituden von 0,64 nm für einen Cantilever mit $D = 0,01 \text{ N/m}$ [80]. Diese Amplitude ergibt ein Rauschen und stört das Meßsignal.

Dynamische Moden

Bei dynamischen Moden wird der Cantilever durch einen Piezokristall bei oder nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Eine andere Möglichkeit ist die Anregung mittels der Lorentzkraft bei einem stromdurchflossenen Cantilever [81]. Das Meßsignal kann nun die Änderung der Resonanzfrequenz oder der Amplitude bei einer vorgegebenen Frequenz sein. Diese Änderungen basieren auf einer Variation der effektiven Federkonstanten durch den Kraftgradienten. $k' = k - dF/dz$. Im „Non-Contact“-Modus wird der oszillierende Cantilever nur so weit angenähert, dass er die Probe noch nicht berührt, die Schwingung jedoch bereits von den langreichweitigen attraktiven van der Waals-Kräften beeinflusst wird. Die Resonanzfrequenz sinkt, die Amplitude nimmt zu [82]. Im „Intermittent Contact“-Modus oder „TappingMode^(TM)“ (Tapping-Modus)

berührt die Spitze die Probe am unteren Umkehrpunkt der Schwingung. Die Resonanzfrequenz steigt, die Amplitude sinkt [82]. Vorteil dieser Moden ist, dass eine typischerweise um eine Größenordnung geringere Kraft als im Kontakt-Modus auf die Probe ausgeübt wird, ca. 0,1 nN [83]. Die Oszillationen eliminieren zudem die Kapillarkräfte und es wird kaum laterale Kraft auf die Probe ausgeübt, da die Spitze immer nur kurzzeitig in Kontakt ist. So ist der Einfluss der Reibungskräfte auf das Meßsignal sehr klein und es lassen sich Proben mit nur schwach gebundenen Objekten oder empfindlichen Strukturen untersuchen, die im Kontaktmodus von der Spitze weggeschoben oder zerstört werden würden. Typische Resonanzfrequenzen und Federkonstanten, der zur Abbildung verwendeten Cantilever lagen um die 300 kHz und 30–40 N/m.

Phasenkontrast

Im Tapping-Modus ist zusätzlich die Phasenverschiebung zwischen der anregenden und der tatsächlichen Schwingung des Cantilevers messbar, die ein Maß für die von der Spitze auf der Probe dissipierte Energie ist [84]. Man kann damit relative Unterschiede in der Viskoelastizität verschiedener Materialien auf der Probe darstellen, z.B. von dünnen Polymerfilmen mit unterschiedlichen Mikrodomänen, oder anderer nanomechanischer Eigenschaften [85]. Trifft die Cantileverspitze nahe dem unteren Umkehrpunkt ihrer Oszillation auf eine solide Probenoberfläche, so wird sie von dieser elastisch abgestoßen. Durch den Kraftgradienten ändert sich die effektive Federkonstante des Cantilevers. Trifft die Spitze auf einen viskoelastischen Polymerfilm auf dem Substrat, so wird dieser deformiert, was mit einer gegenseitigen Verschiebung der Polymere innerhalb des Films einhergeht. Die hierfür benötigte Energie geht der Oszillation des Cantilevers verloren. Der Gütefaktor der Schwingung ändert sich, was auch eine Änderung der Phasenverschiebung zwischen anregender und tatsächlicher Schwingung hervorruft. Die Phasemessung geschieht hierbei durch Abgriff der beiden Signale direkt am Mikroskop, die über Komparatoren in Rechtecksignale umgewandelt werden. Die jeweils ansteigenden Flanken der beiden Signale setzen und löschen ein Flip-Flop. Das resultierende Tastverhältnis wird über einen Tiefpass (Aufladen eines Kondensators) in eine Gleichspannung umgewandelt, deren Wert proportional zur Phasenverschiebung ist [86,87]. Dieser Wert wird mit einem hell-dunkel-Kontrast zweidimensional dargestellt und ergibt ein laterales Abbild der lokalen Viskoelastizität der Probe. Quantitative Auswertungen solcher Phasenkontrastaufnahmen sind jedoch schwierig, da verschiedene Effekte wie zum Beispiel das Übersprechen zwischen Topographie- und Phasemessung Artefakte in den Bildern erzeugen können.

3.2 Das Rasterelektronenmikroskop (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird eine leitfähige Probenoberfläche im Hochvakuum mit einem 0,5 bis 10 nm durchmessenden Elektronenstrahl abgerastert. Dabei werden Elektronen gestreut und es entstehen Sekundär- und Auger-Elektronen, sowie Röntgenstrahlen, die von Detektoren erfasst, verstärkt und zur Bilderzeugung verwendet werden [88]. Die ausgezeichneten Abbildungseigenschaften des REM eignen sich hervorragend für eine räumliche Abbildung der Probenoberfläche. Im Gegensatz zu den Transmissionselektronenmikroskopen (TEM), die eine höhere Auflösung besitzen, hat

3.2 Das Rasterelektronenmikroskop (REM)

das REM den Vorteil einer sehr einfachen Probenpräparation, da die Probe lediglich elektrisch leitfähig sein muss. Desweiteren bietet das REM weitere orts aufgelöste analytische Verfahren, wie z.B. die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).

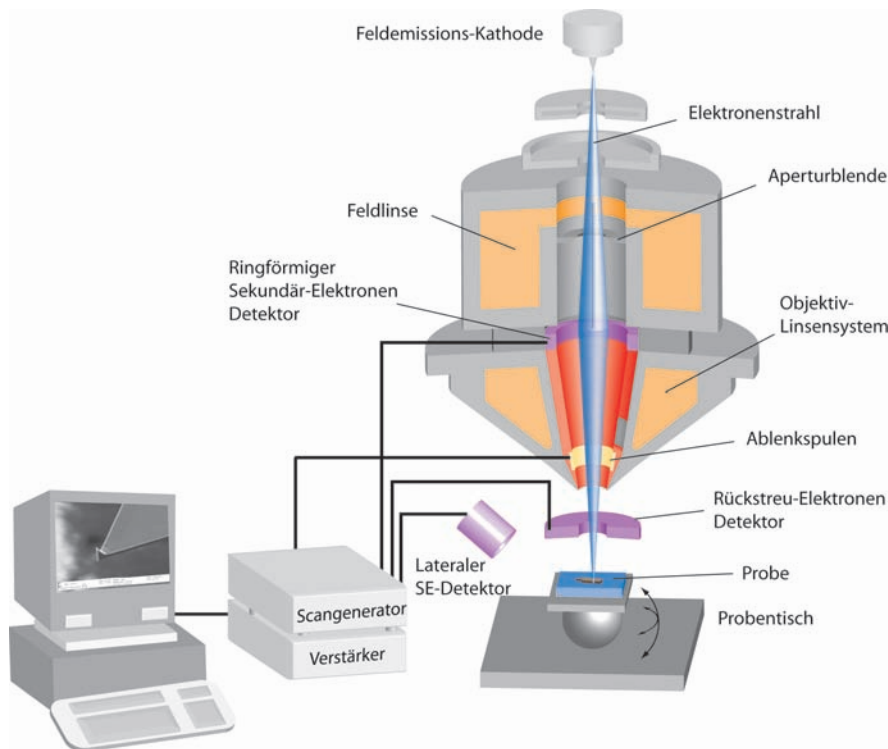


Abbildung 3.3: Darstellung der Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops. In der Feldemissionskathode wird ein Elektronenstrahl erzeugt und durch Blenden und Linsen auf die Probe fokussiert. Die durch die Wechselwirkungen zwischen Primärstrahl und Probe entstandenen Signale werden in verschiedenen Detektoren registriert und zur Bilderzeugung verwendet.

Der Elektronenstrahl wird durch Feldemission, thermische Emission, oder eine Kombination aus beiden erzeugt. Danach wird er in der Säule durch eine Reihe von elektromagnetischen Linsen fokussiert. Durch verschiedene Ablenkspulen wird der Strahl über die Probenoberfläche gerastert und die entstandenen Signale mittels verschiedener Detektoren orts aufgelöst aufgezeichnet (Abbildung 3.3). Es entsteht ein Bild, das die Elektronenemission von der Probe als Helligkeitsmodulation zeigt. Präparatstellen mit geringer Emission sind dunkel, während hohe Emission hell dargestellt wird. Erhöhte Elektronenausbeute findet man an Kanten oder bei zunehmender Flächenneigung der Oberfläche, wodurch ein Topographiekontrast entsteht. Ein Materialkontrast ergibt sich insbesondere dann, wenn die abgerasterten Materialien unterschiedliche Rückstreuoeffizienten haben. Die elastische und inelastische Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe kann anhand der rückgestreuten Elektronen, Sekundärelektronen, Augerelektronen und charakteristischer Röntgenstrahlung analysiert werden. Rückstreuetelektronen sind elastisch an Atomen der Probe gestreute Primärelektronen. Die Elektronen streuen oft mehrfach und können die Probe an einer vom Primärstrahl entfernten Stelle wieder verlassen, weshalb die Bilderzeugung mit Rückstreuetelektronen eine geringere Auflösung

hat. Ihre Energie ist geringer als die Primärenergie, mit einem Maximum bei 80–90 %. Da die Ausbeute von Rückstreuелеktronen im Gegensatz zu der von Sekundärelektronen ordnungszahlabhängig ist, eignen sie sich zur Darstellung von Materialkontrasten. Ein Großteil der Rückstreuелеktronen stammt aus tieferen Probenschichten bis zu einigen μm , abhängig von Probenmaterial und Beschleunigungsspannung. Um eine Oberflächenabbildung ohne zusätzliche Tiefeninformation zu erhalten, muss die Eindringtiefe der Primärelektronen durch niedrige Beschleunigungsspannungen möglichst gering gehalten werden. So lassen sich elektrisch schlecht leitfähige Materialien abbilden und die Gefahr einer Schädigung der Probe minimieren. Allerdings führt dies wieder zu einer reduzierten Auflösung. Die Sekundärelektronen mit vergleichsweise geringen Energien unter 50 eV sind die wichtigste Signalquelle im REM. Sie entstehen in den oberflächennahen Schichten, in Tiefen von 5–50 nm bei inelastischen Streuprozessen. Der Hauptanteil der erzeugten Sekundärelektronen entsteht dicht um den Primärelektronenstrahl. Daher erreicht man mit der Detektion von Sekundärelektronen eine hohe laterale Auflösung. Augerelektronen entstehen durch inelastische Streuung von Primärelektronen mit den Elektronenhüllen der Atome an der Probenoberfläche. Dabei freiwerdende Energieniveaus werden von Elektronen aus höheren Schalen wieder aufgefüllt. Die überschüssige Energie wird nicht als Strahlung abgegeben, sondern auf ein weiteres Elektron übertragen, welches mit einer charakteristischen Energie emittiert wird. Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht in tieferen Schichten der Probe, ebenfalls durch den Übergang eines Elektrons von einer äußeren auf eine innere Schale eines Atoms, aus der zuvor ein Elektron herausgeschlagen wurde. Die Energie wird hier jedoch als Röntgenstrahlung abgestrahlt. Wie auch die Energie der Augerelektronen ist die Strahlungsenergie elementspezifisch und kann zur Materialanalyse verwendet werden [28, 89]. In dieser Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop zur Untersuchung der Spitzen von verschiedenen Cantilevern eingesetzt, sowie zur Abbildung der gestempelten Strukturen auf der Goldoberfläche.

3.3 Schichtdickenbestimmung

3.3.1 Das Reflektometer

Die Reflektometrie nutzt die schichtdicken- und wellenlängenabhängige Interferenz und Absorption von Licht an dünnen dielektrischen Schichten zur Dickenmessung aus. Die Intensität des reflektierten Lichts wird durch konstruktive oder destruktive Interferenz von an der Schichtober- und -unterseite reflektierten Lichtstrahlen moduliert. Die wellenlängenabhängige Intensität $I(\lambda)$ ergibt eine charakteristische Kurve, deren Form von der Schichtdicke und dem komplexen Brechungsindex der Schicht bestimmt ist. Zur Schichtdickenbestimmung wird eine $I(\lambda)$ -Kurve anhand eines zuvor ausgewählten Schichtmodells simuliert, die unter Variation der Dicke der Modellschichten schrittweise an die gemessene $I(\lambda)$ -Kurve angepasst wird. Bei ausreichend guter Übereinstimmung kann man aus den Parametern der Simulation die Schichtdicke ablesen. Durch die Verwendung entsprechend komplexer Modelle lassen sich auch Dicken von Mehrschichtsystemen bestimmen. Die Vorteile der Reflektometrie liegen in der zerstörungsfreien Untersuchung und der hohen Prozessgeschwindigkeit, allerdings ist zur genauen Bestimmung die Kenntnis der wellenlängenabhängigen Brechzahl notwendig.

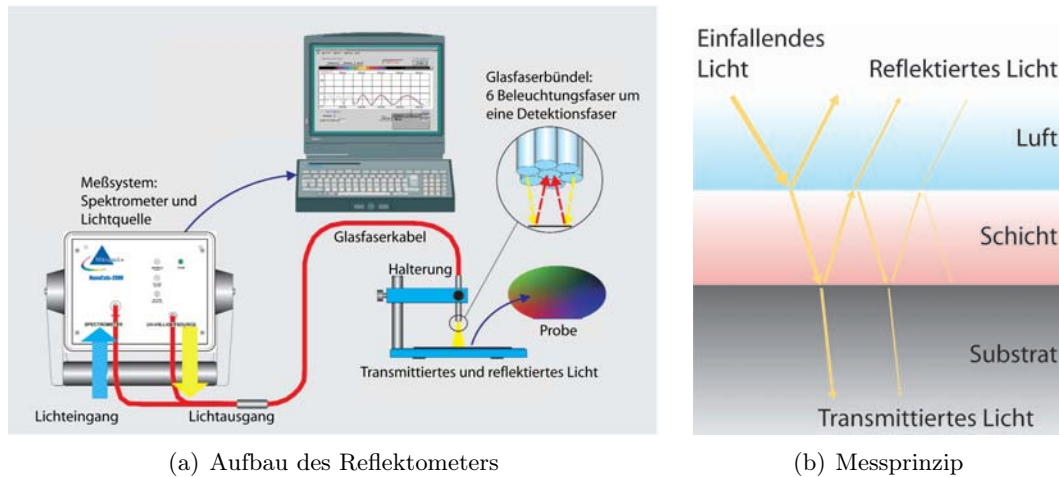


Abbildung 3.4: a.) Hauptkomponenten des in dieser Arbeit verwendeten Reflektometers. Das im Meßsystem erzeugte Licht wird über ein Glasfaserbündel auf die Probe gerichtet. Das reflektierende Licht wird über eine weitere Faser des Kabels zurück in das Meßsystem geleitet und deren Intensität gemessen. b.) zeigt das physikalische Prinzip der Messung. Der nahezu senkrecht einfallende Lichtstrahl wird an den Grenzflächen der zu vermessenden Schicht mehrfach transmittiert und reflektiert. Das reflektierte Licht besteht aus der Überlagerung der reflektierten Strahlen, deren Interferenz die Intensität bestimmt [90].

In dieser Arbeit wurde das Reflektometer Nanocalc 2000 von Mikropack verwendet, um die Schichtdicken der Blockcopolymerfilmen auf Siliziumsubstraten zu messen (Abbildung 3.4). Die Hauptkomponente des Reflektometers ist das Meßsystem, welches Lichtquelle, Detektor und Messwertverarbeitung beinhaltet. Von dieser Einheit wird das Licht über ein Glasfaserkabel auf die Probe gelenkt. Sechs Fasern werden dabei zur Einstrahlung des Lichts benutzt, eine Faser in der Mitte dient zur Messung der Intensität des reflektierten Lichts. Die Daten werden vom Meßsystem an den Computer weitergeleitet und verarbeitet. Der Nachteil dieses Reflektometers ist, dass aufgrund der kleinsten Wellenlänge von ca. 200 nm nur Schichtdicken, größer 5 nm gemessen werden konnten. Vorteilhaft für diese Arbeit war, dass die Proben nicht vorbehandelt werden mussten und nach der Messung weitere Präparationsschritte bzw. Untersuchungen möglich waren. Um die Brechungsindizes der Blockcopolymeren zu bestimmen, wurden die Brechzahlen der einzelnen Komponenten massenanteilig gemittelt. Tabelle 3.1 zeigt die ermittelten Brechungsindizes der verwendeten Polymere.

Die Siliziumoxidschicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und Polymerschicht wurde bei den Messungen durch die Verwendung einer entsprechenden Referenz berücksichtigt. Die Oxidschicht war mit einer Dicke von ca. 1,5–3 nm viel dünner als die Polymerschicht. Desweiteren wurde die dünne Schicht des Polymerbrushes, welcher sich zusätzlich zwischen Substrat und Polymerschicht befand, im Modell einfach der Polymerschicht zugerechnet (Dicke kleiner 1 nm). Diese Vereinfachung führt zu einem geschätzten Fehler bei der Schichtdickenmessung von etwa einem Nanometer, der im Rahmen der durchgeführten Experimente vernachlässigbar war. Bei einer lateralen Variation der Polymerschichtdicke, welche durch die Präparation entstehen kann, wurden mehrere Messungen an verschiedenen Stellen durchgeführt und die Messergebnisse gemittelt.

3 Untersuchungsmethoden

Tabelle 3.1: Brechungsindizes der Komponenten der in dieser Arbeit verwendeten Block-Copolymere, bei 589 nm, der Wellenlänge der Natrium-D-Linie (n_D) und bei 20°C [91].

Polymer	n_D
Polystyrol	1,576
Polybutadien	1,523
Polyisopren	1,519
Polyethylenoxid	1,453
SBS	1,538
PEO-PI-PEO	1,495

Da die Dispersion bei den verwendeten Polymeren im sichtbaren Wellenlängenbereich gering ist, wurde die Brechzahl als konstant angenommen und der Wellenlängenbereich auf den sichtbaren Bereich beschränkt.

3.3.2 Schichtdickenmessung mit dem AFM

Dicken von Metallschichten lassen sich zum Beispiel für Gold oberhalb von 20 nm nicht mit optischen Methoden messen, da das Licht kaum noch die leitfähigen Schichten durchdringen kann. Mit dem AFM jedoch kann man Schichtdicken direkt als Höhenunterschied zwischen beschichtetem und blanken Substrat messen. Dazu ist es erforderlich, eine Stelle am Rand einer Schicht zu finden oder die Schicht zu unterbrechen, um innerhalb des Scanbereichs des AFM die volle Schichtdicke und das saubere Substrat zu finden. Je schärfer der Übergang von Schicht zu Substrat ist, desto genauer gelingt die Messung. Es wurde versucht, die Dicken von gesputterten Goldschichten auf Silizium zu messen, an Stellen, an denen die Probe durch die Halteklammern des Substrathalters der Sputteranlage abgeschattet worden war und an Schichträndern, die durch Abschattung durch Auflegen von Siliziumstücken auf die Probe erzeugt worden waren. In beiden Fällen entstanden keine ausreichend scharfen Ränder. Die Schichtdicke nahm über viele Mikrometer langsam ab und es konnte nur schwer bestimmt werden, an welchen Stellen noch sauberes Substrat vorlag, bzw. an welcher Stelle die volle Schichtdicke vorhanden war. Erschwerend kam hinzu, dass bei dem verwendeten AFM bei großen Scanweiten über 50 μm , durch den Piezoscanner bedingte Nichtlinearitäten auftreten konnten, die das gemessene Höhenprofil verfälschten. Eine Auswertung der Höhendifferenz war anhand eines solchen Bildes nicht möglich. Als einfachste Methode einen scharfen Rand zu bekommen erwies sich das Erzeugen eines Kratzers mit einer scharfen Metallklinge, zum Beispiel einer Rasierklinge, eines Skalpells, oder der Spitze einer Pinzette. Das Metall entfernt die Schicht vom Substrat, zerkratzt dieses aber nicht. So konnten scharfe Ränder erzeugt werden, an denen die Schichtdicke einfach abzulesen war. Der Begriff „scharf“ ist hierbei relativ zu betrachten, da der Übergang von der vollen Schichtdicke bis zum sauberen Substrat immer noch ca. zehn Mal so breit sein konnte wie die Schicht dick, was aber völlig ausreichend für eine genaue Vermessung war (Abbildung 3.5). Mit diesen Informationen wurden die Sputter- bzw. Aufdampfpraten der zur Schichtherstellung verwendeten Apparaturen in regelmäßigen Abständen kalibriert.

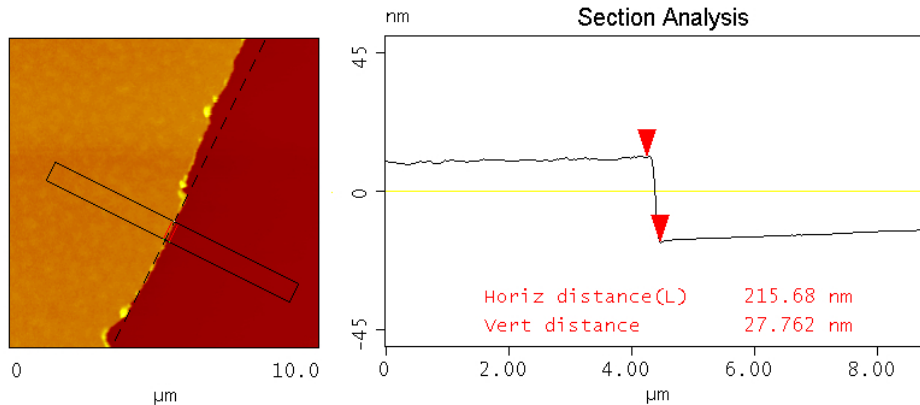


Abbildung 3.5: Schichtdickenmessung mit dem AFM am Rand einer auf Silizium aufgedampften Silberschicht. Der Rand ist weniger als 200 nm breit. Die Dickenmessung ergab 27 nm und stimmte genau mit der beim Aufdampfen vom Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät angezeigten Dicke überein.

3.4 Optische Mikroskopie

Das Lichtmikroskop eignet sich zur Untersuchung von nichttransparenten Oberflächen. Strukturen in transparenten Oberflächen wie z.B. in Polymerschichten oder Glimmer sind, wenn überhaupt, nur sehr schwach zu erkennen. Deshalb wurden in dieser Arbeit lichtmikroskopische Untersuchungen hauptsächlich zur schnellen Auffindung der durch den Stempel- und Ätzprozess hergestellten Goldstrukturen durchgeführt. Der Kontrast zwischen einer Goldschicht und dem durch Ätzen freigelegten Siliziumsubstrat war ausreichend groß, um die ca. 10 µm großen Strukturen bei 1000-facher Vergrößerung auffinden zu können. Weiterhin wurden Strukturen, die mit dem Strukturierungs-AFM direkt in Goldschichten geschrieben wurden, untersucht. Abbildung 3.6 zeigt eine ca. 30 µm breite Struktur, die zur Demonstration der Erzeugung mesoskopischer Strukturen mit dem Strukturierungs-AFM erzeugt wurde.

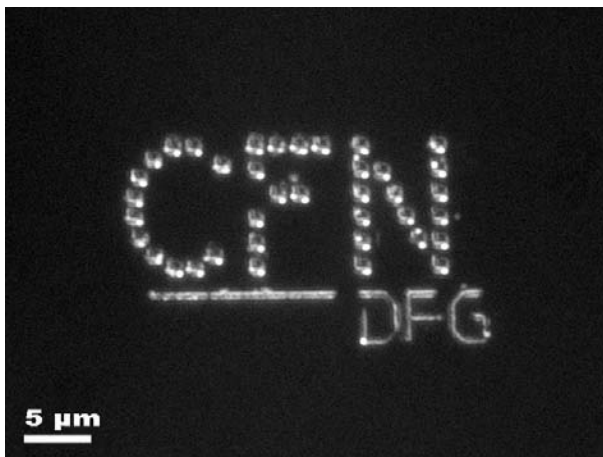


Abbildung 3.6: Lichtmikroskopische Aufnahme einer strukturierten Goldschicht (500-fache Vergrößerung, Dunkelfeldbeleuchtung). Das Logo des „DFG-Center for Functional Nanostructures CFN“ wurde direkt mit dem Strukturierungs-AFM in eine Goldschicht auf einem Siliziumsubstrat geschrieben.

4 Strukturierung von Substraten

Dieses Kapitel beschreibt zunächst das Strukturierungsmikroskop, welches das AFM-Prinzip umkehrt, indem die Probe nicht abgebildet, sondern ein vordefiniertes Muster auf die Oberfläche aufgebracht wird. Anschließend werden die Techniken der Strukturierung mit dem AFM behandelt, und die Möglichkeiten, die sich zusammen mit den unterschiedlichen Funktionalisierungen der Substrate, im Bereich chemisch heterogener Strukturierungen ergeben. Schließlich werden die Erprobung der Hardware auf Glimmer als einem bekannten Modellsystem demonstriert und die Methoden Nanoshaving und Nanografting an funktionalisierten Substraten betrachtet.

4.1 Das Strukturierungsmikroskop

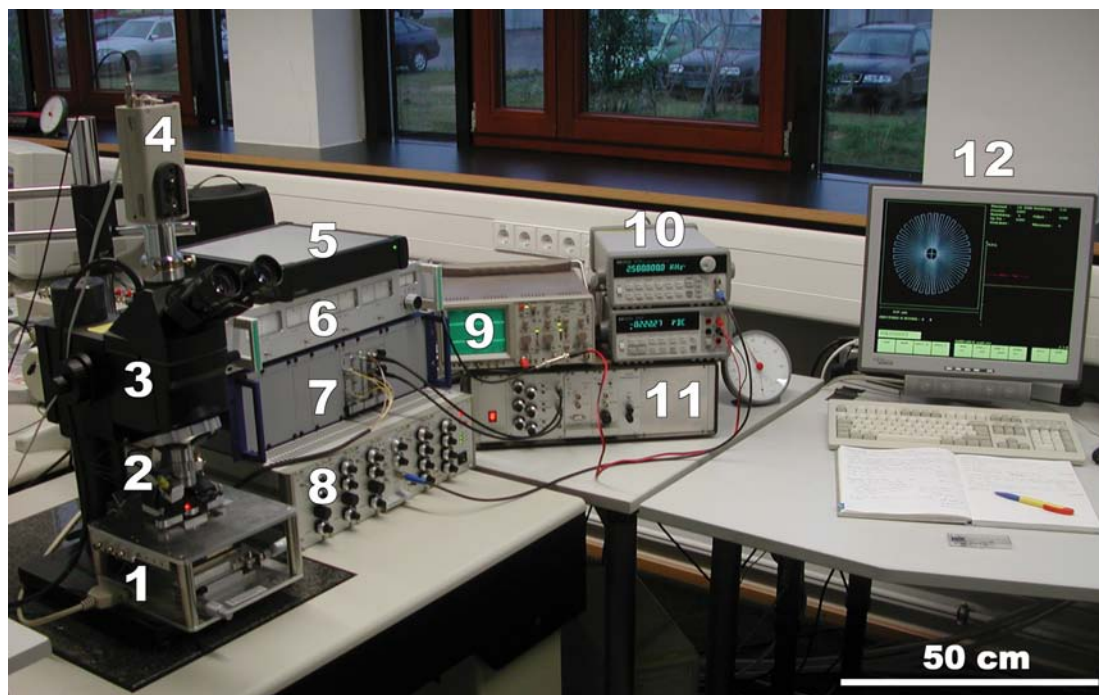


Abbildung 4.1: Der Strukturierungsarbeitsplatz. 1.) XY-Piezo-Linearverschiebetisch, 2.) Messkopf, 3.) optisches Mikroskop 100-fach, 4.) Videokamera, zur Dokumentation der Position der Strukturen, 5.) Verstärker für Z-Piezo, 6.) analoge Instrumente zur Anzeige der Diodensignale, 7.) Verstärker für den XY-Tisch, 8.) Mess- und Strukturierungselektronik, 9.) Oszilloskop zur Überwachung der Strukturierung, 10.) Funktionsgenerator zur Erzeugung der Z-Oszillation, 11.) Schrittmotorsteuerung für den Messkopf, 12.) Steuerrechner mit der Strukturierungssoftware

Das Strukturierungsmikroskop funktioniert prinzipiell wie ein AFM, hat jedoch einige Erweiterungen und Besonderheiten, die es zu einer computergesteuerten „Nanofräsmaschine“ ausbauen. Die Probe ist wie beim normalen AFM auf einem piezokeramischen Röhrenchenscanner montiert, der diese in X-, Y-, und Z-Richtung positionieren kann. Während des Strukturierens übernimmt jedoch ein Linear-XY-Piezoverschiebetisch, mit einer Scanweite von maximal $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, die Positionierung in X- und Y-Richtung. Dadurch wird ein Übersprechen zwischen X und Y und von X und Y auf Z vermieden, wie es bei Röhrenchenpiezos vorkommt. Um höhere laterale Genauigkeit beim Scannen erzielen zu können, wurde das XYZ-Piezoröhrenchen beibehalten, es wird während der Strukturierung allerdings nur für die Z-Regelung eingesetzt. Zur Erzielung hoher Reproduzierbarkeit ist die XY-Verschiebeeinheit über kapazitive Wegaufnehmer mit einer Genauigkeit von einem Nanometer rückgekoppelt (Closed Loop). Bei der standardmäßig nicht rückgekoppelten Positionierung im kommerziellen AFM macht die Trägheit der Piezokeramik, der sogenannte Piezo-Creep, die exakte Reproduzierbarkeit zunichte. Deshalb ist solch ein Gerät weniger gut zur Strukturierung geeignet, besonders wenn Muster mehrfach nacheinander geschrieben werden sollen. Der Z-Hub des Röhrenchenscanners sprach allerdings auf dessen X- und Y-Achse über, was durch eine zusätzliche Schaltung in erster Näherung kompensiert werden konnte. Diese Schaltung legt einen Bruchteil der Z-Spannung einzeln einstellbar auf die X- und Y-Ablenkelektroden des Röhrenchenpiezos, welche unter optischer Kontrolle so reguliert werden müssen, dass die laterale Abweichung bei vollem Z-Hub minimal wird. Der Messkopf beinhaltet, wie beim kommerziellen AFM beschrieben, einen Laser, dessen Strahl vom Cantilever reflektiert, auf eine Viersegment-Fotodiode trifft. Optional kann ein gläserner Cantileverhalter montiert werden, zur Strukturierung in einer Flüssigkeitszelle. Die gesamte Basis befindet sich unter einem optischen Mikroskop mit langem Objektivabstand (Mitutoyo), mit dem der eingebaute Cantilever zur Positionierung und zur Kontrolle der Strukturierung beobachtet werden kann. Zur Dokumentation der Positionierung werden die optischen Bilder über eine Videokamera am Mikroskop und eine Video-Grabberkarte in einen PC eingelesen und abgespeichert. Ein zusätzliches Modul in der Messelektronik kann für jeden Strukturierungsschritt die Auflagekraft des Cantilevers auf der Oberfläche aus zwei voreingestellten Werten wählen (Abbildung 4.1).

Die Steuersoftware arbeitet während eines Strukturierungsvorgangs eine Liste von X- und Y-Koordinaten im Wertebereich von 0–510 ab, die nacheinander vom XY-Linear-Piezotisch angefahren werden, wobei der stillstehende Cantilever das Muster in die Probenoberfläche strukturiert. Die Auflagekraft wird über die Messung der Verbiegung des Cantilevers geregelt. Für jeden Schritt kann über einen weiteren Ausgabekanal ein Z-Offset oder andere zusätzliche Funktionen geschaltet werden. Zunächst wird die Auflagekraft minimal eingestellt und der Cantilever an die Probe angenähert. Die Auflagekraft ergibt sich aus dem zugeschalteten Z-Offset, multipliziert mit der Federkonstante des Cantilevers. Sollte die Spitze eine bestimmte Position anfahren, ohne zu strukturieren, wurde der XY-Tisch ohne Z-Offset bei minimaler Kraft bewegt, und zum Strukturieren wurde der Offset zur Erhöhung der Kraft zugeschaltet. Die Strukturierungsgeschwindigkeit und Gesamtwiederholungszahl wird ebenfalls von der Software gesteuert.

4.1.1 Verfahren zur Strukturierung

Der Cantilever des AFM übt im Kontaktmodus eine Kraft auf die Probe aus, die man bei normalen AFM-Messungen zu minimieren versucht, um die Probe möglichst wenig zu beeinflussen. Bei der AFM-Strukturierung ist diese Modifikation gewollt, und man wählt die Auflagekraft so groß, dass die gewünschte Veränderung der Oberfläche stattfindet. Ein limitierender Faktor ist dabei die Stabilität der Cantileverspitze. Die Kraft darf deshalb wiederum einen bestimmten Wert nicht überschreiten, ab dem es zu erhöhtem Verschleiß der Spitze kommt. Man wählt also bevorzugt Cantilever mit möglichst harten Spitzen aus, z.B. Siliziumnitrid Si_3N_4 , oder mit Siliziumnitrid beschichtete Spitzen. In dieser Arbeit wurden zum Strukturieren hauptsächlich Si_3N_4 -beschichtete Cantilever von Silicon NDT verwendet, vom Typ NSC12 bzw. 35. NSC12 hat sechs Federbalken, wovon die drei kürzesten zum Einsatz kamen, mit den mittleren Federkonstanten 7,5 N/m („A“), 14,0 N/m („B“) und 4,5 N/m („C“). NSC35 hat nur drei Federbalken, mit den selben Federkonstanten wie A,B und C des NSC12. Die Spitzenradien dieser Cantilever sind im Datenblatt mit weniger als 20 nm angegeben, bei einer Dicke der Si_3N_4 -Schicht von 10 nm. Es wurden an Polymerbrush-Oberflächen auch erfolgreich Strukturierungen mit normalen Siliziumspitzen durchgeführt. Dies waren der NSC15 von Silicon NDT (40 N/m) und der OMCL-AC160TS von Olympus (42 N/m). Die angegebenen Federkonstanten sind die mittleren Werte aus den Datenblättern, wobei die tatsächlichen Werte von der Hälfte bis zum Doppelten des mittleren Wertes variieren konnten. Die Wahl einer bestimmten Auflagekraft war also fabrikationsbedingt mit einer gewissen Unsicherheit verbunden.

Nanoshaving und Nanografting

Stellt man die Auflagekraft der Spitze so ein, dass sie an die Oberfläche gebundene Moleküle eines SAM oder Brush ablöst ohne das Substrat zu modifizieren, spricht man von „Nanoshaving“ [92]. Damit sich die vom Substrat gelösten Moleküle nicht wieder an die freigelegten Stellen anlagern, wird der Nanoshaving-Prozess in einer Lösungsumgebung durchgeführt, dadurch können die vom Substrat abgelösten Moleküle in die Lösung diffundieren und lagern sich nicht so schnell wieder auf der Probe an. Der Nanoshaving-Prozess kann auch in einer Flüssigkeitszelle mit einem anderen SAM-bildenden Molekül enthaltenden Lösungsmittel durchgeführt werden. Dadurch werden die freigelegten Stellen mit einem anderen SAM beschichtet. Dieses Verfahren bezeichnet man als „Nanografting“ oder „Molecular Editing“ [12, 13, 93].

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die Strukturierung eines Silan-basierten SAM vorgestellt und Nanoshaving bzw. Nanografting an Polymerbrush-Molekülen durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt diese Verfahren schematisch. In Abbildung 4.2(b) löst die AFM-Spitze die Moleküle eines Brushes (blau) vom Substrat ab, die in das Lösungsmittel diffundieren. In der Lösung befinden sich andere Brushmoleküle (rot), die mit dem freigelegten Substrat eine Bindung eingehen. In Abbildung 4.2(a) ist die Oberfläche mit einem SAM beschichtet, dessen Moleküle von der AFM-Spitze vom Substrat abgelöst werden und in das Lösungsmittel diffundieren. Bei diesem Verfahren sind im Lösungsmittel keine anderen Moleküle enthalten.

Nanoshaving wurde in dieser Arbeit an Luft an OTS-SAMs auf Silizium und ebenfalls

4 Strukturierung von Substraten

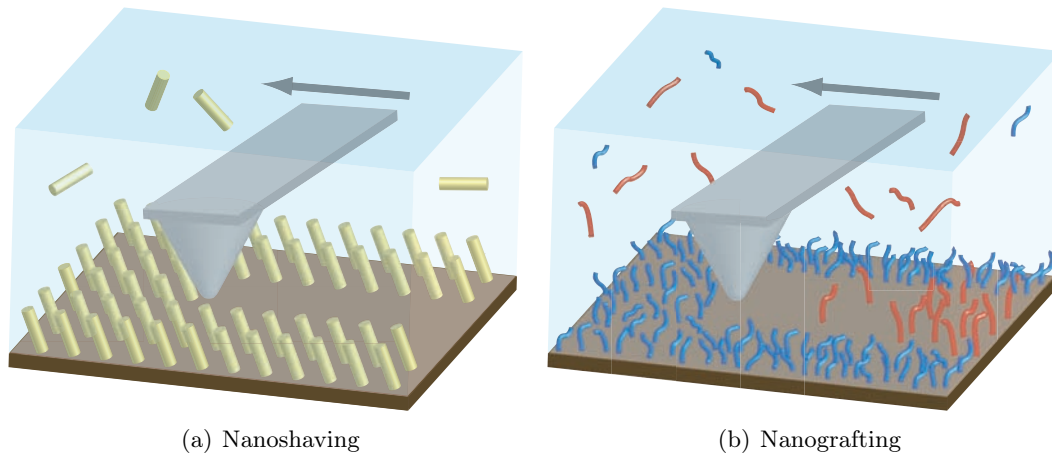


Abbildung 4.2: a.) Nanoshaving-Verfahren am Beispiel eines SAM. Die AFM-Spitze löst die Moleküle vom Substrat, die dann in das Lösungsmittel diffundieren. b.) das Nanografting-Verfahren. Polymerbrush-Moleküle (blau), werden vom Substrat gelöst und diffundieren in die Lösung. Die sich in der Lösung befindenden anderen brushbildenden Moleküle (rot) binden an die freigelegte Substratoberfläche.

an Luft und zusätzlich in einer Toluolumgebung an PB-Brushes auf Silizium durchgeführt. Nanografting wurde an PB-Brush-beschichteten Si-Oberflächen in der Flüssigkeitszelle in einer 1%igen PS/Toluol-Lösung durchgeführt.

Z-Oszillation

Zum Z-Signal, mit dessen Hilfe die vertikale Bewegung der Probe gesteuert und welches mit der Auflagekraft der Spitze auf die Probenoberfläche korreliert ist, kann ein sinusförmiges NF-Signal von einem Funktionsgenerator addiert werden. Das führt durch den Regelkreis zu einer Oszillation der Probe in Z-Richtung. Durch die Neigung des Cantilevers um 15° zur Horizontalen, bewirkt die vertikale Schwingung der Probe eine lateral oszillierende Bewegung der Spitze auf der Probenoberfläche in Richtung der Cantileverlängsachse. Diese Bewegung führt, zusammen mit einer Scanrichtung senkrecht zur Cantileverlängsachse, zu einer sinusförmigen Bewegung der Spitze auf der Probe und einer Modulation der Auflagekraft. Damit wird die Ablösung der Moleküle vom Substrat verbessert und die Neigung, einer bereits etwas abgeflachten Spitze auf eine Oberflächenschicht aufzugleiten, verringert.

In Abbildung 4.3 ist der Probenträger des Strukturierungsmikroskops, die Probe und die Bewegung der AFM-Spitze schematisch dargestellt. Die Amplitude der vertikalen Oszillation ist klein gegenüber dem zur Einstellung der Auflagekraft verwendeten Z-Offset, so dass die Spitze immer in Kontakt mit der Probenoberfläche bleibt. Es wurden Frequenzen von 2 bis 2,5 kHz und Amplituden von 250 bis 500 mV angewendet, entsprechend Z-Amplituden von etwa 6–12 nm. Ab einer Frequenz von 3,5 kHz näherte sich das System der ersten Resonanzfrequenz, was sich durch lautes Pfeifen äußerte. Von dieser Frequenz wurde Abstand gehalten, da wegen der relativ großen Masse der Flüssigkeitszelle eine Schädigung des Z-Piezos bei längerem Betrieb in der Nähe der Re-

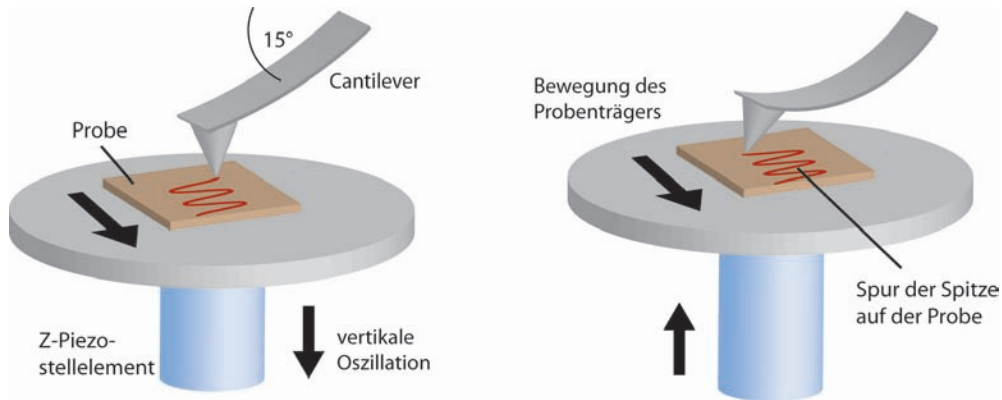


Abbildung 4.3: Schema der Bewegung der Spitze auf der Probenoberfläche während der Z-Oszillation der Probe. Durch eine auf das Höhen-(Z)-Signal aufmodulierte Frequenz wird der Probenträger zu Schwingungen in Z-Richtung angeregt. Durch die um 15° geneigte Einbauposition des Cantilevers ändert sich bei Variation der Verbiegung auch die Auflageposition der Spitze auf der Probe. Dies führt bei Bewegung der Probe zu einem wellenförmigen Pfad der Spitze auf der Probe. Die Amplitude der Welle ist jedoch klein gegenüber der gesamten Linienbreite (ca. 10%). Die Ablösung von Molekülen auf der Probe wird dadurch verbessert und die Neigung einer abgeflachten Spitze auf einen Oberflächenfilm aufzugleiten verringert.

sonanzfrequenz befürchtet wurde. Die gewählten Werte bewirkten eine Amplitude der Z-Oszillation von 10 nm, woraus eine laterale Amplitude von 3 nm resultierte. Das ist klein gegenüber der üblichen Linienbreite der strukturierten Linien. Bei einer Scanrichtung parallel zur Cantileverlängsachse führt die Oszillation, abhängig von der Scangeschwindigkeit, zu einer lokalen Mehrfachbewegung der Spitze auf einer Stelle der Oberfläche. Auch dadurch wird die Ablösung der Moleküle von der Oberfläche verbessert, allerdings ohne die Linien zu verbreitern. Nach dem Nanoshaving bzw. Nanografting wurde die Flüssigkeitszelle mit der Probe entnommen und entleert. Anschließend wurde die Probe ausgebaut, mit Stickstoff trocken geblasen und nochmals mit dem Snowjet-Verfahren gereinigt (Kapitel 4.3.1).

4.1.2 Verfahren zur Orientierung

Strukturen mit lateralen Ausdehnungen von wenigen Mikrometern und Linienbreiten und -tiefen von wenigen Nanometern sind optisch nicht ohne größeren Aufwand und in dünnen, optisch transparenten Schichten gar nicht wahrnehmbar. Nach der Herstellung einer Struktur auf funktionalisierten Substraten mit dem Strukturierungs-AFM, mußten diese für weitere Prozessschritte oder andere Analyseverfahren aus dem Strukturierungsgerät entnommen und in andere Instrumente eingesetzt werden. Ein großes Problem hierbei bestand darin, nach einem solchen Transfer die Struktur im AFM wiederzufinden. Das verwendete Gerät (Digital Instruments / Veeco Nanoscope III, Softwareversion 5.12r3, JV-Scanner) hat eine maximale Auflösung von 512 Zeilen, bei einer maximalen Scangröße von ca. $100\ \mu\text{m}$. Bei maximaler Scangröße nimmt eine $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ große Struktur nur noch $5 \times 5\ \text{Pixel}^2$ ein und kann nicht mehr aufgelöst, bzw. von Verunreinigungen auf der Probe unterschieden werden. Die vom AFM nutzbare Fläche auf dem Substrat

4 Strukturierung von Substraten

beträgt etwa $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Diese Fläche mit einer Scanweite von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ abzusuchen, würde sehr lange dauern. Deshalb wurde auf den Silizium-Stücken nach dem Zuschneiden in der Mitte mit dem Diamantstift ein kleiner Kratzer angebracht, an dessen einem Ende die Strukturierung erfolgte (Abbildung 4.1.2). Während der Strukturierung wurden mit der am optischen Mitutoyo-Mikroskop des Strukturierungsgeräts angebrachten Videokamera mehrere Bilder aufgenommen. Anhand dieser Bilder war es möglich, den Cantilever im DI-AFM so vorzupositionieren, dass meist innerhalb weniger Aufnahmen mit Scanweiten von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ die Strukturen aufgefunden werden konnten. Der Kratzer, bzw. dessen Abbilder pflanzten sich zusammen mit der Struktur durch die gesamte weitere Präparation fort und konnten nach jedem Prozessschritt wieder zur Orientierung herangezogen werden.

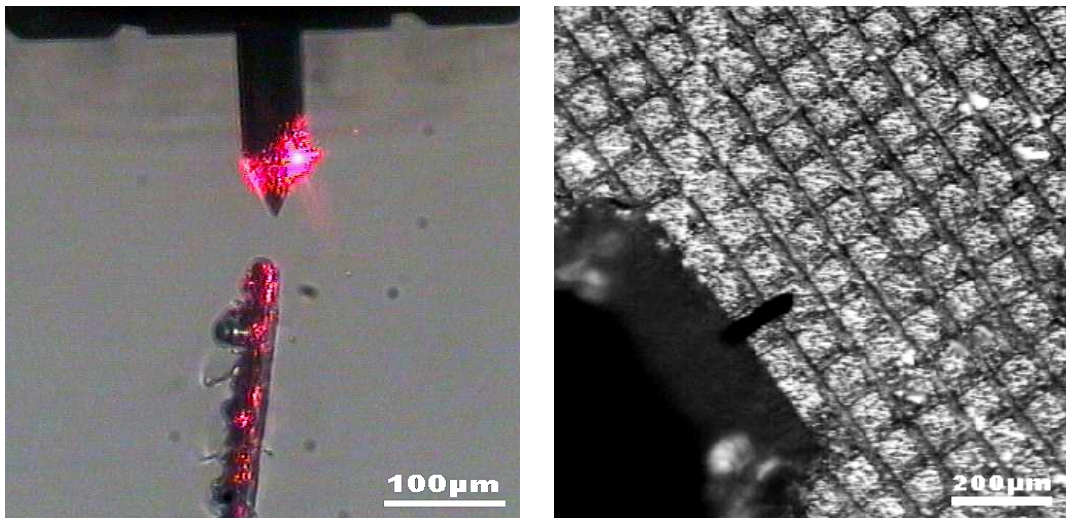


Abbildung 4.4: Verfahren zur Orientierung auf Probenoberflächen. Links: Kratzer auf einer Silizium-Waferoberfläche. In der Nähe eines Endes eines solchen Kratzers wurden die Strukturen geschrieben, um sie besser wiederfinden zu können. Oben ist der Cantilever zu sehen, mit dem roten Widerschein des Laserstrahls. Rechtes Bild: Mit einem Laser hergestelltes Raster auf einem Probenhaltepuck, für transparente Substrate. Ein Quadrat hat $100 \mu\text{m}$ Seitenlänge, was etwa der maximalen Scanweite des Rasterkraftmikroskops entspricht.

Bei der Strukturierung von Glimmer ist dessen Transparenz hilfreich zur Orientierung. Die Glimmerscheiben wurden auf die üblichen weichmagnetischen 11 bzw. 15 mm durchmessenden AFM-Probenräger (sample pucks) aufgeklebt. Auf deren Oberfläche war zuvor mit einem Nd-YAG Laser bei 1024 nm Wellenlänge ein quadratisches Raster mit $100 \mu\text{m}$ Gitterkonstante eingebrannt worden (Abbildung 4.1.2). Die Strukturierungssoftware arbeitete mit einem Raster von 510 Linien. Bei voller Ausnutzung der gegebenen Auflösung, d.h. Schreiben zweier direkt benachbarter Linien mit einem von der Polymerphasenseparation vorgegebenen Abstand von optimalerweise 40 nm , wäre die maximale Strukturbreite und -höhe $20 \mu\text{m}$. Diese Auflösung wurde jedoch nur zur Hälfte ausgenutzt, d.h. Schreiben nur jeder zweiten Linie, da Strukturgrößen von $10 \mu\text{m}$ mit dem AFM einfach aufzufinden waren und nach dem Ätzen in Gold im optischen Mikroskop bei 1000-facher Vergrößerung noch erkennbar waren.

4.2 Strukturen in Glimmeroberflächen (Mica)

Natürlicher weisser Glimmer $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Muscovite Mica) ist ein Isolator und besteht aus einer Abfolge von vier Schichten. Zwischen zwei identischen Lagen aus $(\text{SiAl})_2\text{O}_3$ -Tetraedern liegt eine Lage oktaedrisch koordinierter Aluminiumatome. Da jedes vierte Si^{4+} -Ion von einem Al^{3+} -Ion ersetzt ist, ist diese Dreifachschicht negativ geladen, was durch Zwischenlagen von K^+ -Ionen neutralisiert wird (Abb. 4.5 [94]). Eine solche vierfache Lage ist genau einen Nanometer dick, wodurch sich Glimmer auch als Höhenstandard zur Kalibrierung von Rasterkraftmikroskopen eignet.

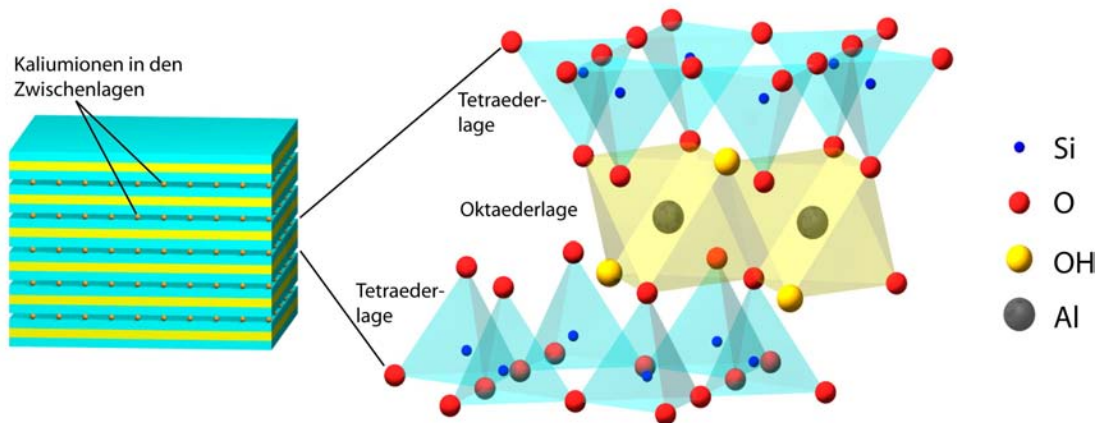


Abbildung 4.5: Kristallstruktur von natürlichem weissem Glimmer $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Links das Schichtsystem, rechts die Struktur einer einzelnen Schicht. Zwischen zwei Lagen aus Siliziumoxidtetraedern (blau) liegt eine Schicht aus oktaedrisch koordinierten Al-Atomen (gelb). In den Tetraederlagen ist jedes vierte Si-Atom durch ein Al-Atom ersetzt (nicht dargestellt). Dadurch sind die Schichten negativ geladen, was durch Zwischenlagen aus Kaliumionen neutralisiert wird. Die Dicke einer kompletten Schicht beträgt genau einen Nanometer [94].

Die Aluminiumsilikat-Schichten lassen sich leicht voneinander abheben, wobei der Kristall entlang einer Kaliumlage gespalten wird. Dies wird durch Aufkleben und Abziehen eines Klebestreifens bewerkstelligt, der einige Glimmerlagen von der Oberfläche abhebt. Frisch gespaltene Glimmeroberflächen sind über viele Millimeter atomar eben und können ohne weitere Behandlung als Substrate für AFM-Untersuchungen eingesetzt werden [95].

Um das Strukturierungsmikroskop zu erproben (Kapitel 4.1), wurde zunächst die Strukturierung in Glimmeroberflächen als bekanntem Modellsystem versucht. Die transparenten Glimmerscheiben wurden zur Orientierung auf lasergerasterte Probenpucks aufgeklebt (Kapitel 4.1.2) und in das Strukturierungsmikroskop eingelegt. Um einen Kompromiss zwischen vereinfachter Auffindbarkeit und geringem Linienabstand zu finden, wurden Strukturen mit vielen Linien in festen oder variablen Abständen definiert. Der erste Versuch war das hier vorgestellte „INT“-Labyrinth, wobei „INT“ für das Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe steht (Abbildung 4.6).

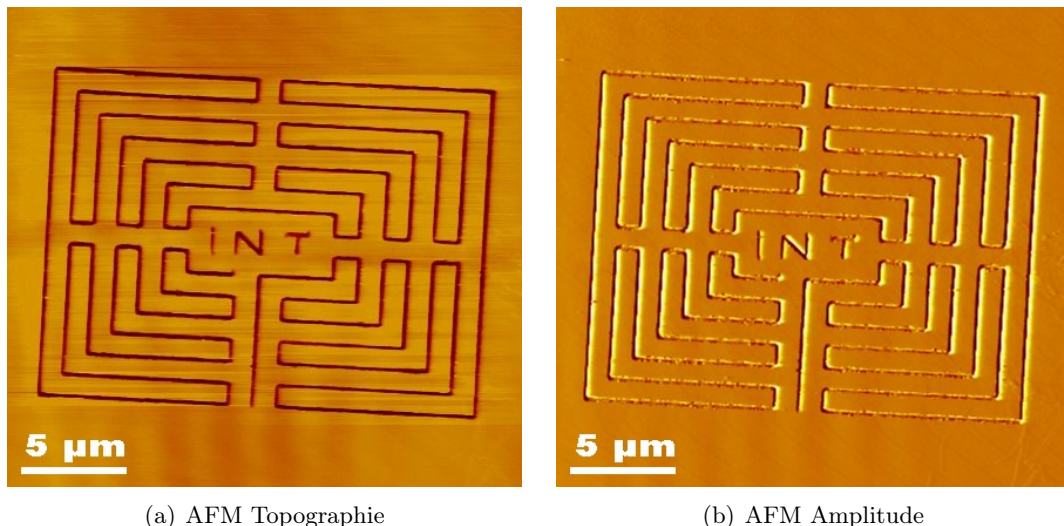


Abbildung 4.6: Labyrinthstruktur „INT-Labyrinth“ in einer Glimmeroberfläche, abgebildet im Tapping-Modus. Die Linien sind ca. 7 nm tief, bei einer Breite von ca. 180 nm. Der Bildausschnitt ist $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ groß. Das Labyrinth hat einen konstanten Linienabstand, der nur über die Einstellung der Gesamtgröße variiert werden konnte. „INT“ steht für Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe.

Das gezeigte Labyrinth hat eine Größe von $20 \times 15 \mu\text{m}^2$ und einen Linienabstand von 1 μm . Die Struktur wurde bei konstanter Auflagekraft 50 mal durchlaufen. Als Cantilever wurde ein Si_3N_4 -beschichteter Silicon-NDT NSC12 „A“ mit 7,5 N/m Federkonstante verwendet. Die Auflagekraft wurde mit 3,75 μm zunächst recht hoch gewählt, um sicher ein Ergebnis zu erzielen [96]. Eine noch höhere Kraft führt zum Herausbrechen größerer Stücke aus den Silikatlagen, wodurch die Ränder der Strukturen irregulär geformt werden und die Spitze beschädigt werden kann. Die Linien haben eine gleichmäßige Breite von ca. 180 nm und eine durchschnittliche Tiefe von 7–9 nm, was ebenso vielen Glimmerschichten entspricht. Die gezeigte Struktur wurde nach 12 Monaten Lagerung bei Umgebungsbedingungen erneut mit dem AFM abgescant, wobei sich keine Veränderung gegenüber dem Zustand direkt nach der Strukturierung zeigte. Solche Strukturen in Glimmer sind also langzeitstabil. Im Verlauf der anschließenden Versuche mit kleineren Strukturen zeigte sich, dass trotz der „Closed-Loop“-Rückkopplung des XY-Lineartisches noch eine leichte Drift im mechanischen Aufbau des Strukturierungsmikroskops vorhanden war, die sich besonders bei Strukturierungen mit geringen Kräften und hohen Wiederholungszahlen bemerkbar machte (Abbildung 4.7).

Die „nanomat“-Struktur wurde 50 mal bei einer Auflagekraft von ca. 700 nN mit einem NSC12 „C“-Cantilever strukturiert. Durch die Drift ist die Linienbreite der Struktur in X-Richtung auf 300 nm verbreitert. Eine weitere Struktur wurde mit dem kommerziellen AFM von Digital Instruments strukturiert. Hierbei handelt es sich um das Logo der Helmholtz-Gemeinschaft, zu der das Forschungszentrum Karlsruhe gehört (Abbildung 4.8). Die Struktur wurde in der „Nano-Script“-Programmiersprache von DI/Veeco programmiert und 10 mal bei einer Auflagekraft von 700 nN mit einem NSC12 „B“ geschrieben.



Abbildung 4.7: Struktur in einer Glimmroberfläche (Logo des Netzwerks für Nanomaterialien „nanomat“), aufgenommen im Kontaktmodus, Strukturgröße $7 \times 1 \mu\text{m}^2$. Die Linien sind bis zu 4 nm tief. An der dünnsten Stelle beträgt die Linienbreite 90 nm, ist aber in X-Richtung durch thermische Drift auf 300 nm verbreitert.

Die Strukturen wurden unmittelbar nach der Herstellung, mit dem Strukturierungsmikroskop selbst, im Kontaktmodus abgebildet, um den Erfolg zu überprüfen. Der Abraum, der bei den Strukturierungen entstand, wurde an die Ränder des jeweiligen Scanbereichs geschoben und konnte anschließend im Tapping-Modus abgebildet werden. Das zeigt, dass bei den verwendeten hohen Kräften größere Atomverbände aus den Schichten gebrochen wurden und es sich bei den Strukturierungen um Nano-Pflügen und nicht um mechanisch induziertes lokales Ätzen gehandelt hat. Hiermit wurde demonstriert, dass das Strukturierungsmikroskop die Herstellung mesoskopischer Strukturen ermöglicht. Das ist wichtig, wenn es beispielsweise darum geht, eine funktionelle Nanostruktur mit mikroskopisch zugänglichen, elektrischen Anschlüssen zu versehen.

4.3 Präparation von Silizium-Oberflächen

Als Substrate für die Strukturierung der SAMs und Polymerbrush-Schichten wurden einkristalline Siliziumwafer von WACKER Chemtronics (Burghausen) verwendet, mit Dicken zwischen 0,28 und 0,65 mm und [110]-orientierten, polierten Oberflächen. Auf den Siliziumoberflächen bildet sich unter der Einwirkung von Luftsauerstoff bereits bei Raumtemperatur eine stabile, passivierende, amorphe Siliziumoxidschicht ($\alpha\text{-SiO}_2$), das sogenannte „Native Oxide“, mit einer Dicke von 1–2,5 nm [97, 98]. Die strukturbestimmenden Bausteine des $\alpha\text{-SiO}_2$ sind SiO_4 -Tetraeder, die ein über die Sauerstoffatome verknüpftes, unregelmäßiges, räumliches Netzwerk bilden. Durch die orthogonale Oberflächensymmetrie der [110]-Oberfläche begünstigt, konnten aus diesen Wafern durch Anreißen mit einem Diamantstift und Brechen über eine scharfe Kante sehr einfach quadratische Stücke von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ hergestellt werden.

AFM-Aufnahmen der unbehandelten Siliziumoxidoberfläche zeigen deutlich die Po-

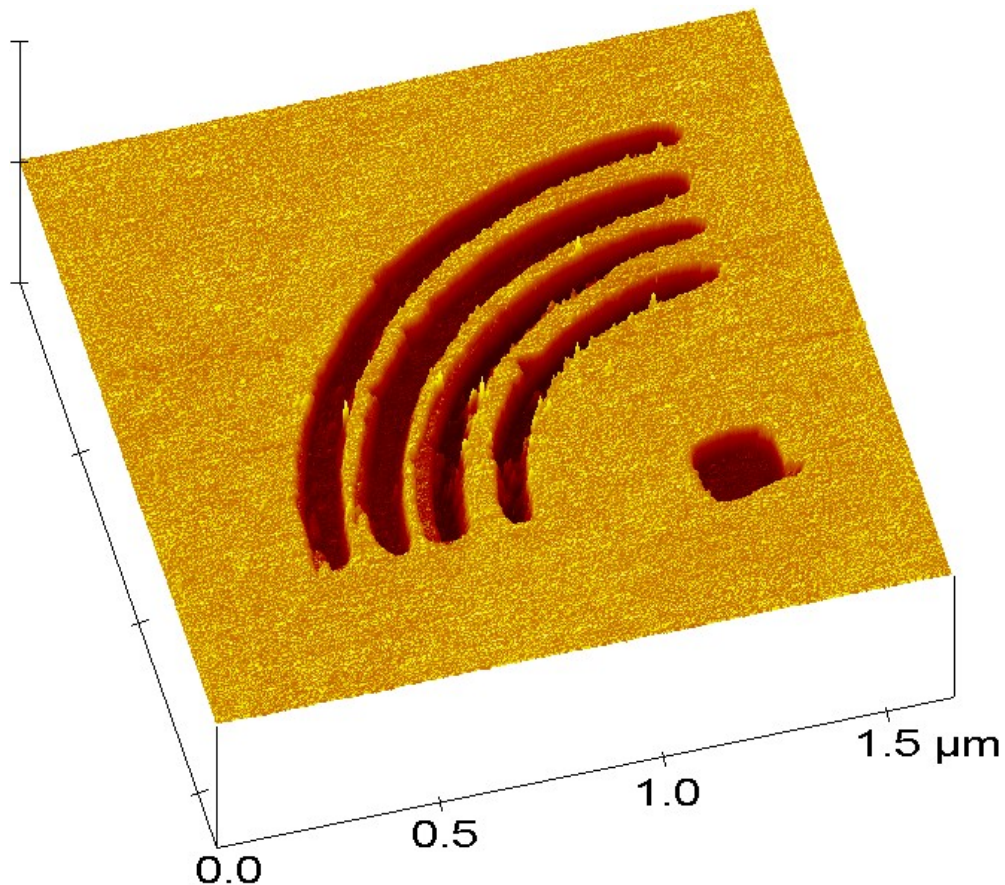


Abbildung 4.8: Logo der Helmholtz-Gemeinschaft in Glimmer strukturiert, aufgenommen im Tappingmodus, Strukturgröße $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Die Linien sind 3 nm tief. Die Linienbreite beträgt 70 nm.

lierkratzer, die bei der Herstellung entstanden sind (Abbildung 4.9). Da der Einfluss der Polierkratzer auf die Experimente vernachlässigt werden konnte, wurde auf weitere Verfahren wie z.B. thermische Behandlung der Siliziumstücke verzichtet. Auch die Dotierung und die Leitfähigkeit spielten bei den beschriebenen Experimenten keine Rolle und wurden ebenfalls nicht weiter berücksichtigt. Im Gegensatz zu Glimmer mussten die Siliziumoberflächen vor der Präparation gereinigt werden.

4.3.1 Probenreinigung mit dem CO_2 -Strahl (Snowjet)

Siliziumproben können sehr gut mit einem Kohlendioxid-Schneestrahle gereinigt werden (Snowjet, Abbildung 4.10). Der Dampfdruck von CO_2 beträgt bei 20°C 58,5 bar. Mit diesem Druck wird es aus der Gasflasche entnommen und durch eine kleine Düse (Durchmesser ca. 1 mm) auf die zu reinigende Oberfläche gestrahlt. Es kann dabei gasförmig, oder bei Verwendung einer Steigrohrflasche auch flüssig entnommen werden. Die schnelle Expansion des Gases, bzw. des flüssigen CO_2 und der daraus resultierende Druck- und Temperaturabfall verursachen die Nukleation von Trockeneiskristallen (CO_2 -Schnee). Die Reinigung entsteht durch die Wechselwirkung des Schnees mit den

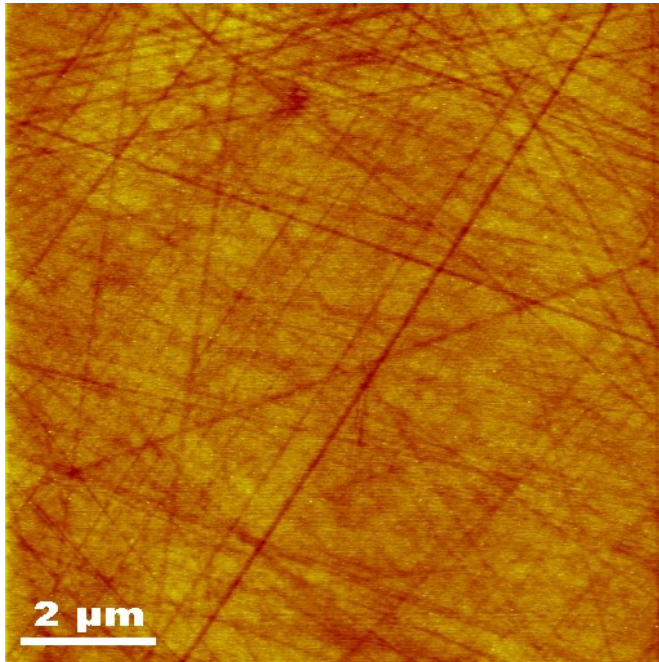


Abbildung 4.9: Zur Herstellung von Wafern werden Siliziumeinkristalle in Scheiben gesägt und deren Oberfläche poliert. Danach bildet sich eine natürliche Oxidschicht von 1–2 nm Dicke. AFM-Aufnahme von typischen Polierkratzen auf einer solchen Waferoberfläche. Die Kratzer auf diesem Bild sind bis zu 0.3 nm tief. Die Bildgröße beträgt $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

Partikeln und organischen Verunreinigungen auf der Probe und ist zerstörungs- und rückstandsfrei.

Partikel bis hin zu Mikrometergröße werden vom aerodynamischen Widerstand im Gasstrahl von der Probe geblasen. Kleinere Partikel, bei denen die Oberflächenhaftung den Luftwiderstand übersteigt, werden durch den Impulsübertrag bei der Kollision mit Schneekristallen von der Oberfläche gelöst und dann vom Gasstrahl mitgenommen. An der Probe haftende organische Verunreinigungen werden durch ihre Löslichkeit in CO_2 entfernt. Treffen die Schneekristalle auf die Oberfläche, so entsteht durch die kinetische Energie beim Aufprall vorübergehend eine flüssige CO_2 -Phase an der Kristall/Proben-Grenzfläche. Anhaftende Kohlenwasserstoffe werden von dieser Flüssigkeit absorbiert, festgehalten und entfernt, wenn der Schnee-Partikel wieder erstarrt und von der Oberfläche abprallt [99]. Um das Vereisen und die Bildung von Kondenswasser auf der Oberfläche zu verhindern, liegt das Substrat dabei auf einem Wärmereservoir, in unserem Fall in Form eines ca. 1 kg schweren Aluminiumzylinders, der von einer Heizplatte auf 80 bis 100°C erhitzt wird. Dadurch ist diese Art der Reinigung jedoch auf thermisch gut leitfähige Proben begrenzt, also hier auf die Siliziumwaferstücke. Auf Glimmerproben, mit ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit, bildet sich auch mit Heizung ein Trockeneisklumpen auf der Oberfläche. Damit die Probe vom Gasstrahl nicht weggeblasen wird, wird sie durch eine Bohrung im Aluminiumblock mit Unterdruck von einer Vakuumpumpe festgehalten (Abbildung 4.10). Die Si-Waferstücke wurden mit dem Diamantstift nummeriert, in der Mitte mit einem kleinen Kratzer zur besseren Wiederauffindung der Strukturen versehen und anschließend mit dem Snowjet gereinigt. Konnten Proben nicht umgehend der weiteren Präparation unterzogen werden, so wurde die Reinigung mit dem Snowjet vor der Weiterbehandlung wiederholt. Ebenso wurde die Flüssigkeitszelle des Strukturierungsmikroskops in regelmäßigen Abständen mit dem Snowjet gereinigt, um Kontaminationen beim Strukturieren in Lösungen zu vermeiden.

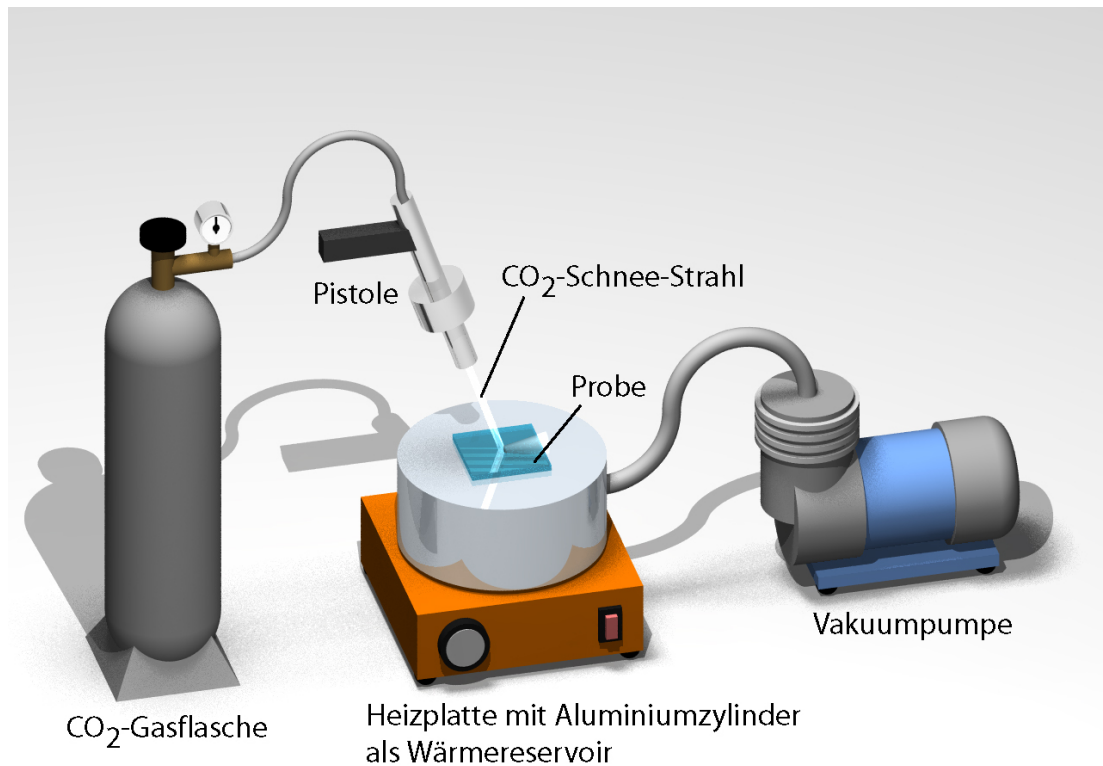
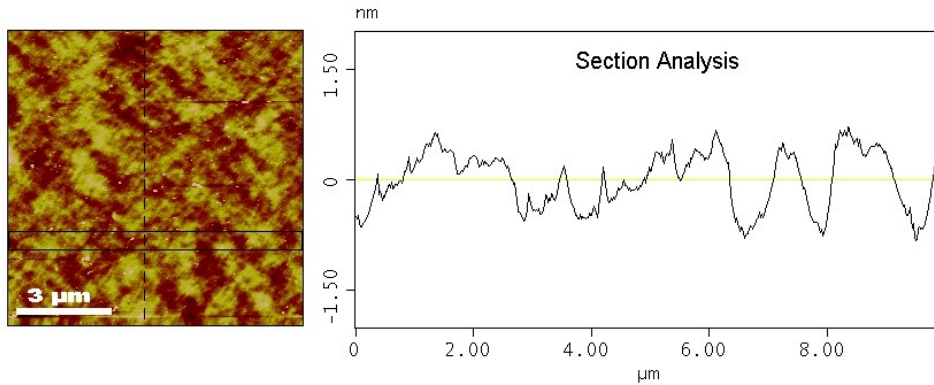


Abbildung 4.10: Prinzipskizze des Snowjet (Die Größenverhältnisse sind nicht maßstäblich.) CO₂ wird durch eine Pistole auf die auf dem Wärmereservoir angesaugte Probe geleitet. Der CO₂-Schnee-Strahl reinigt die Probe chemisch durch Lösung organischer Verunreinigungen im Kohlendioxid und physikalisch durch Impulsübertrag auf anhaftenden Staub.

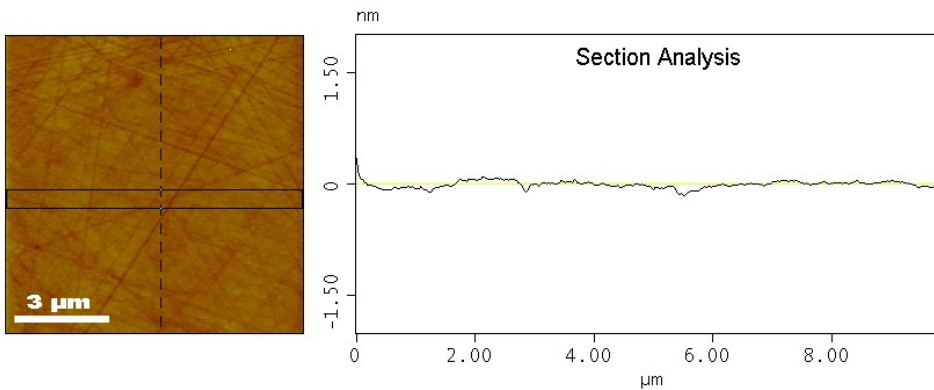
4.3.2 Piranha-Lösung, RIE und UV-Bestrahlung

Piranha-Lösung ist der Trivialname für eine stark oxidierende Säure, bestehend aus unterschiedlichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure H₂SO₄ und 30 %igem Wasserstoffperoxid H₂O₂, die bei der Reinigung von Waferoberflächen von organischen Verunreinigungen eingesetzt wird. In der Literatur werden Verhältnisse von 1:1 bis 1:4 H₂O₂ zu H₂SO₄ genannt. Hier wurde ein Verhältnis von 1:3 verwendet, wobei darauf zu achten war, nur frisches Wasserstoffperoxid zu verwenden. Die zugeschnittenen Si-Stücke wurden 30 min in diese Lösung gelegt. Die Wirkung zeigte sich an der Entstehung von Sauerstoffblasen an der Oberfläche. Entstanden keine Blasen, war das H₂O₂ zerfallen und die Lösung musste neu angesetzt werden. Anschließend wurden die Proben mit bidestilliertem Wasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Untersuchungen der mit Piranha behandelten Si-Oberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop ergaben allerdings eine erhöhte Rauigkeit gegenüber der unbehandelten Probe (Abbildung 4.11).

Diese Rauigkeit war eine Verschlechterung gegenüber der ursprünglichen unbehandelten Oberfläche. Da für diese Experimente ebene Oberflächen bevorzugt wurden, wur-



(a) Mit Piranha-Lösung geätzte Si-Probe



(b) Unbehandelte Si-Waferoberfläche

Abbildung 4.11: Vergleich einer mit Piranha-Lösung geätzten Si-Probe (oben) mit einer unbehandelten Si-Probe (unten). Beide Bildausschnitte sind $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ groß und haben die gleiche Höhenskala von 5 nm. Die Höhenprofile gehen über die gesamte Bildbreite. Die geätzte Oberfläche im oberen Bild hat Höhenunterschiede über 1,3 nm, während die Polierkratzer im unteren Bild nur 0,2 nm tief sind.

de auf die Piranha-Behandlung verzichtet und statt dessen nur der Snowjet zur Reinigung der Proben eingesetzt. Die Polierkratzer der unbehandelten Oberfläche erwiesen sich im Laufe der weiteren Präparation als tolerierbar.

Es wurden weitere Versuche zur Probenreinigung mit Reactive-Ion-Etching (RIE) und UV-Bestrahlung durchgeführt. Beim RIE-Verfahren werden in einer Unterdruckkammer in einem Plasma aus Sauerstoff freie O^{2-} -Radikale gebildet, die organische Verunreinigungen auf der SiO_x -Oberfläche oxidieren und somit flüchtig machen.

Das gleiche Prinzip wird bei der UV-Bestrahlung angewandt. Die Probe wird hier unter Normalbedingungen unter eine UV-Lichtquelle gelegt, und ist O^{2-} -Radikalen aus dem in der UV-Strahlung entstehenden Ozon ausgesetzt. AFM-Untersuchungen zeigten, dass beide Verfahren zwar saubere, jedoch gegenüber den ursprünglichen, nur polierten, deutlich aufgeraute Oberflächen erzeugten. Alle drei genannten Verfahren finden auch Anwendung in der Reinigung von verschmutzten Cantilevern für die Rasterkraftmikroskopie, da sie organische Verunreinigungen entfernen.

4.3.3 Funktionalisierung der Silizium-Substrate

Präparation von Self-Assembled Monolayers (SAM)

Das Silan Octadecyltrichlorsilan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ (OTS) bindet direkt kovalent unter Abspaltung der drei Chloratome an die Siliziumoxidoberfläche. OTS ist bei Raumtemperatur flüssig und hygroskopisch. Es ist löslich in N-Hexan und ein SAM kann durch Eintauchen einer Probe in die Lösung hergestellt werden. Eine andere Möglichkeit ist eine CVD-Beschichtung. Eine geringe Menge OTS wird in einem Uhrglas in einen Exsikkator gelegt. Die Probe wird mit der zu beschichtenden Seite nach unten in den Deckel des Exsikkators geklebt. Darauf wird der Exsikkator geschlossen und mit einer Vakuumpumpe kurz evakuiert. Der Dampfdruck lässt das OTS verdampfen und der Exsikkator füllt sich mit OTS-Dampf. Nun lässt man bis zum Normaldruck Argon einströmen und nach einer Stunde hat sich ein OTS-SAM gebildet. Noch schneller konnten OTS-SAMs hergestellt werden, indem die Probe für etwa 3–5 Minuten direkt in flüssiges OTS eingetaucht wurde. Anschließend wurden die noch mit OTS benetzten Proben in Toluol gewaschen und mit dem Snowjet gereinigt. Die SAM-bildenden Moleküle sind autophob, d.h. ein kompletter SAM stößt weitere Moleküle aus der Lösung ab, und es entsteht über eine Monolage hinaus keine Anlagerung mehr. Anders als Alkanthiole können sich OTS-Moleküle bei Anwesenheit von Wasser untereinander vernetzen und Cluster bilden. Deshalb wurde das Gefäß mit dem OTS in einem Exsikkator mit Trocknungsmittel aufbewahrt, und nach der Beschichtung musste die Probe umgehend gereinigt werden, da sonst trotz der Autophobie an die Oberfläche gebundene Cluster entstanden. Das Vorhandensein des SAM konnte makroskopisch durch Beobachtung des Wasserkontaktwinkels (WKW) eines auf die Probe gebrachten Wassertropfens überprüft werden, wobei ein OTS-SAM einen WKW um 90° zeigte. Die SAM-Dicke wurde aus AFM-Messungen zu 2 nm bestimmt, was dem Literaturwert von 2,4 nm nahekommt.

Präparation der Polymer-Brush-Schichten

Passend zum Triblockcopolymer SBS wurden brushbildende, einseitig COOH-terminierte Polystyrol- und Polybutadien-Polymere beschafft (Polymer Source Inc.). Die Polymere hatten Molekülmassen von $M_n = 1100$, bzw. 1200 amu, was rechnerisch Längen von 11 bzw. 22 Monomeren ergibt. Dies entspricht Konturlängen von 3,3 nm für PS und 9 nm für PB. Beide Polymere wurden in ca. 3 ml Toluol gelöst, mit Konzentrationen von 0,1 bis 1 Gewichtsprozent. Die gereinigten Si-Proben wurden für drei bis fünf Minuten direkt in die brushbildende Lösung eingetaucht, mit Toluol abgewaschen, mit Stickstoff trocken geblasen und erneut mit dem Snowjet gereinigt. Es zeigte sich, dass nach der Präparation von etwa 20 Proben 3 ml 1% brushbildende Lösung erschöpft waren, da nach der Strukturierung keine strukturierten Muster mit dem AFM aufgefunden werden konnten. Dies führte zu einigen Fehlversuchen. Das Vorhandensein eines Brushes konnte durch Schichtdickenmessung mit dem AFM an einem nachträglich angebrachten Kratzer nachgewiesen werden (Kapitel 3.3.2). Ergebnisse für die Schichtdicke lagen um 0,5 nm, was deutlich weniger ist, als die Brushmoleküle lang sind. Daraus kann auf einen Brush in „Pancake“-Konfiguration geschlossen werden. Für einen Nachweis mit dem Reflektometer waren die Brushes jedoch zu dünn.

4.4 Einfluss der Cantileverspitzen

4.4.1 Verschleiß an der Spitze

Zum Strukturieren werden höhere Cantileverauflagekräfte benötigt, als zum Abbilden. Durch die Bewegung der in direktem mechanischen Kontakt mit der Probe stehenden Spitze über die Oberfläche entsteht Reibung und damit Verschleiß. Ist die Auflagekraft zu gering, funktioniert die Strukturierung nicht. Bei zu hoher Auflagekraft werden die Spitze und das Substrat zerstört. Durch die große Streuung der Federkonstanten der Cantilever mussten gewisse Erfahrungswerte erarbeitet werden, die eine zuverlässige Strukturierung ermöglichten. Abbildung 4.12 zeigt zwei unterschiedlich abgenutzte Spitzen, die für die Strukturierung des HGF-Logos in Glimmer eingesetzt wurden (Abbildung 4.8). Die einzelnen Schichten von Glimmer sind zwar nur lose gebunden, doch die mechanisch herausgelösten Silikatbruchstücke wirkten trotzdem abrasiv auf die Spitze.

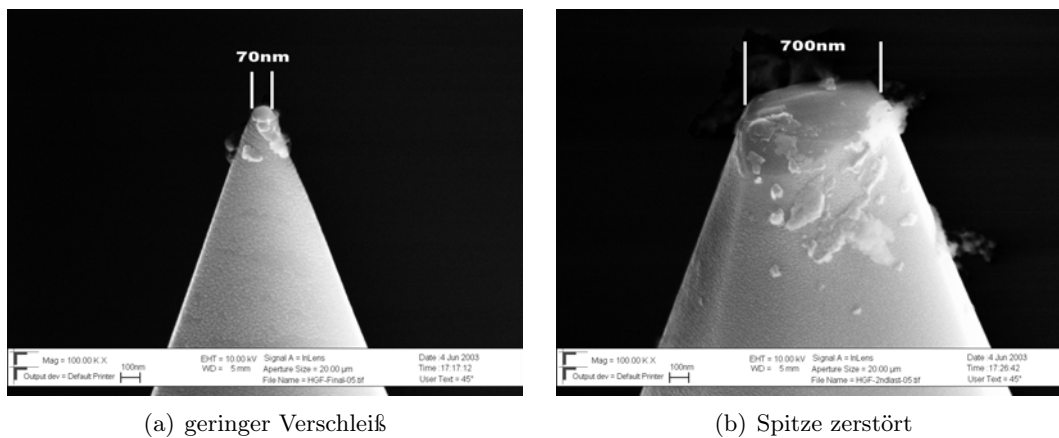


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen der Spitzen zweier Si_3N_4 -beschichteter Cantilever (NSC12). a.) mit dieser Spitze wurde das HGF-Logo strukturiert (Abb.4.8). Die Spitze ist nur leicht abgenutzt und die Breite korrespondiert mit der strukturierten Linienbreite von 70 nm. b.) bei einem Strukturierungsversuch durch zu starke Auflagekraft total zerstörte Spitze. Mit dieser Spitze war keine Strukturierung der Glimmeroberfläche mehr möglich.

Bei der Strukturierung von Brushschichten auf Silizium war keine Modifikation des eigentlichen Substrats, sondern nur des Brushes gewünscht. Durch die Härte der Waferoberfläche konnte, um den Brush sicher zu entfernen, eine relativ hohe Auflagekraft gewählt werden, ohne das Silizium zu beschädigen. Die Auflagekraft verteilt sich auf die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe, und übt dort einen Druck $p = F/A$ aus, durch den die Strukturierung zustande kommt. Der hohe Druck, verbunden mit Unebenheiten auf der Probe, wie z.B. die Polierkratzer (Kapitel 4.3), führt trotzdem zu einem Materialabtrag von der Spitze. Dadurch vergrößert sich die Auflagefläche und der Druck vermindert sich. Bei einer neuen, sehr scharfen Spitze wird der Abrieb wegen des hohen Druckes zunächst hoch sein und mit zunehmender Auflagefläche abnehmen, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, bei dem der Druck nicht mehr ausreicht, um Material von der Spitze abzutragen. Dabei verbreitert sich auch die geschriebene Linien-

4 Strukturierung von Substraten

breite. Das war aber bei der Erstellung von Mustern in Brushes durchaus beabsichtigt, da zu schmale Linien zu wenig Einfluss auf die später aufgebrachten Polymerschichten gehabt hätten. Die verwendeten Auflagekräfte lagen zwischen 300 nN und 2 μ N und die Strukturierungsgeschwindigkeiten zwischen 2 und 10 μ m/s. Das ist deutlich höher als die in der Literatur angegebenen Werte, mit denen Nanoshaving und Nanografting an Thiol-SAMs auf Goldschichten durchgeführt worden sind [13,93]. Dazu ist zu bemerken, dass die hier verwendeten Siliziumsubstrate viel härter als Goldoberflächen sind, und die Spitze daher nicht in das Substrat eindringt. Trotz der hohen Kräfte konnten mit einer Spitze Strukturen mit Linienlängen von mehreren Millimetern geschrieben werden, wobei sich die Linienbreite üblicherweise zwischen 20 und 80 nm bewegte. Die COOH-terminierten Polymerbrush-Moleküle mit ihren zwei Wasserstoffbrücken-Bindungen und einer Bindungsenergie von 0,06–0,2 eV/Molekül und die Moleküle des OTS-SAM konnten damit zuverlässig von den Substraten entfernt werden.

4.4.2 Geometrie der Spitze

Da der Cantilever bei einer Bewegung der Probe immer leicht verbogen oder gekippt wird, liegt die Spitze nicht immer mit der gesamten Stirnfläche auf, sondern oft nur mit der Kante der Fläche. Weiterhin haben die Spitzen kein kegelförmiges Profil, sondern sind durch Facetten begrenzt und bilden Pyramiden mit meist unregelmäßigen Polygonen als Grundfläche. Schneiden sich diese Facetten nicht in einem Punkt an der Spitze, so können Grate entstehen, die bei Abrieb der Spitze zu asymmetrischen Auflageflächen führen (Abbildung 4.13). Die Linienbreite kann dann zwischen Längs- und Querstrukturierung bezüglich der Cantileverachse erheblich variieren.

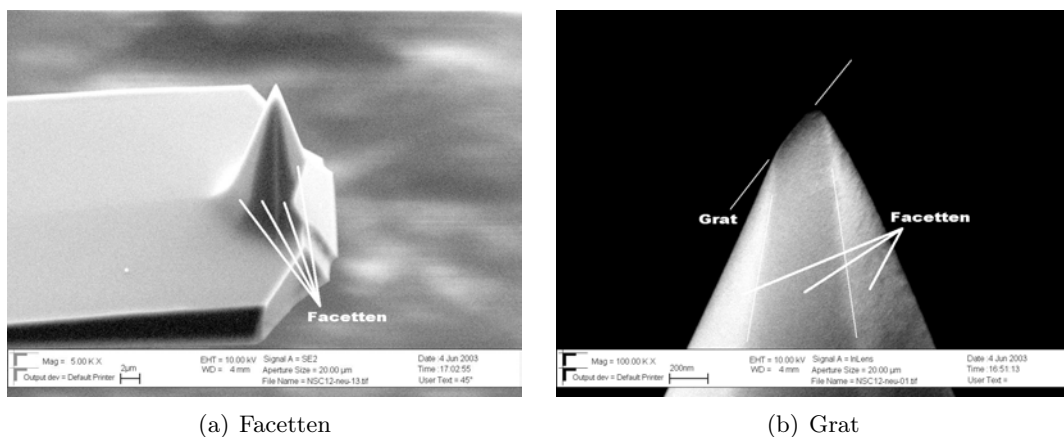


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen einer unbenutzten Siliziumnitrid-beschichteten Spitze (NSC12). a.) die Spitze hat keine Kegelform, sondern bildet eine Pyramide mit einer unregelmäßigen Grundfläche. b.) falls sich die Facetten, die die Pyramide begrenzen, nicht in einem Punkt an der Spitze schneiden, entstehen Schnittkanten, die in flacherem Winkel auf die Spitze zulaufen (Grate). Die Querschnittsfläche ist hier asymmetrisch und ergibt je nach Strukturierungsrichtung unterschiedliche Linienbreiten.

Ein weiterer geometrischer Einfluss rührt von der um 15° geneigten Einbauposition des Cantilevers her. Dadurch hat auch die Spitzenachse eine Neigung von 15° zur Pro-

bennormalen. Bei einem Öffnungswinkel der Spitze der NSC12-Cantilever von weniger als 40° [100] ist der Winkel zwischen Vorderseite der Spitze und Probennormale -35° und der Winkel zwischen Rückseite der Spitze und Probennormale -5° . Die negativen Winkelangaben sind Konvention und resultieren daraus, dass die Pyramidenflächen nach vorne geneigt sind, wobei dieser Neigungswinkel bei nach hinten geneigten Flächen positiv ist (Abbildung 4.14) [101].

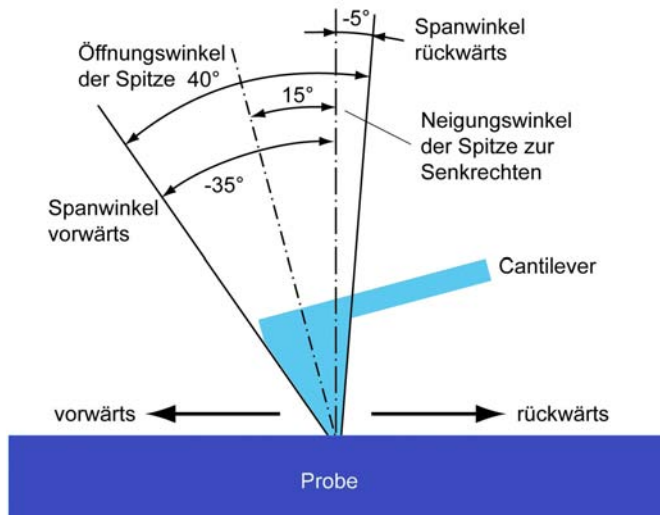


Abbildung 4.14: Die Winkel an der AFM-Spitze als Schneidkeil. Der Cantilever ist um 15° geneigt im Mikroskop eingebaut, bei einem Öffnungswinkel der Spitze von 40° (NSC12). Der Spanwinkel ist der Winkel, den die Vorderfläche des Schneidkeils, hier der Spitze, zur Senkrechten einnimmt. Im Falle einer in Bewegungsrichtung geneigten Fläche wird dieser Winkel negativ angegeben. Die Spanwinkel betragen -35° für Vorwärts- und -5° für Rückwärtsbewegung.

Dieser Winkel wird in der spannenden Formgebung Spanwinkel genannt und wird um so kleiner, bzw. negativ gewählt, je härter der Werkstoff ist. In beiden Richtungen ist der Spanwinkel der AFM-Spitze ungünstig für einen weichen Werkstoff wie eine Polymerschicht, wobei er in Vorwärtsrichtung besonders ungünstig ist und ein Aufgleiten der Spitze auf die zu strukturierende Schicht sehr viel wahrscheinlicher macht als in Rückwärtsrichtung. Bei kleineren Öffnungswinkeln der Spitze, wie z.B. aus REM-Aufnahmen abgeschätzte 25° bei den Olympus-Spitzen (Abbildung 3.1), ist ein positiver Spanwinkel in Rückwärtsrichtung möglich. Es zeigte sich, dass diese Cantilever zu Beginn sehr gut strukturierten, jedoch nach kurzer Zeit ähnliche Ergebnisse wie die NSC12 lieferten, da die schmale Spitze durch Abrieb schnell abgeflacht wurde.

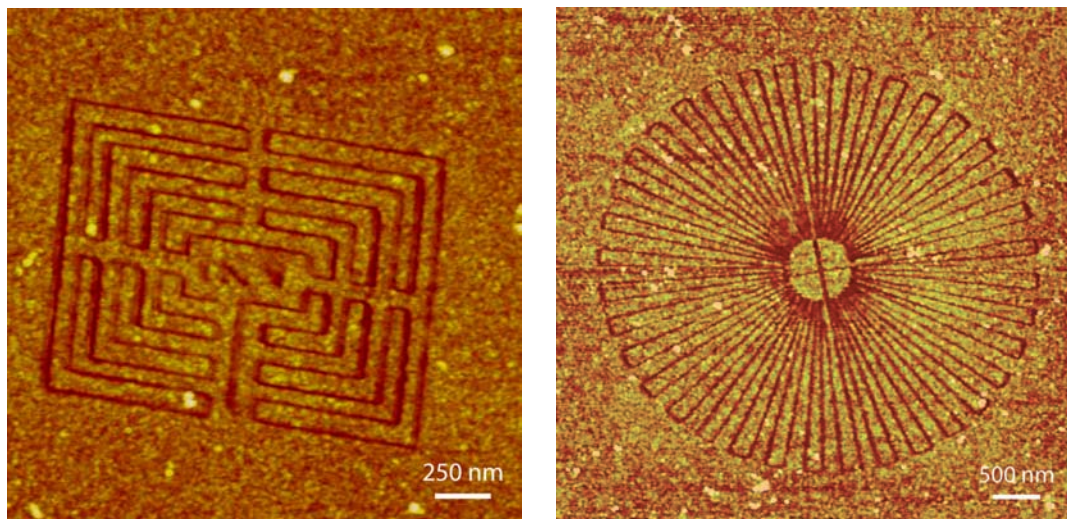
Im nächsten Kapitel wird nun zunächst die Strukturierung einer selbstorganisierten Silanmonolage, hergestellt aus Octadecyltrichlorsilan (OTS) beschrieben. Die beiden darauffolgenden Kapitel werden sich mit dem Strukturieren ultradünner Polymerschichten befassen.

4.5 Nanoshaving in OTS auf Silizium

Mit dem Strukturierungsmikroskop wurden die OTS-Schichten trocken an Luft, oder unter purem Toluol strukturiert. Bei OTS-Molekülen ist die Bindungsenergie des Siliziumatoms der Kopfgruppe zum Substrat mit $4,6 \text{ eV/Molekül}$ größer als die Bindungsenergie der Alkankette an das Si-Atom der Kopfgruppe, mit $3,17 \text{ eV}$ [102]. Außerdem können die Si-Atome der Kopfgruppen des SAM durch Bildung von Si-O-Si-Bindungen quervernetzen, wodurch die zum Ablösen der Kopfgruppe benötigte Energie noch deutlich

4 Strukturierung von Substraten

höher ist. Deshalb ist anzunehmen, dass beim Entfernen der Moleküle die Si-Kopfgruppe auf dem Substrat verbleibt und nur die Alkankette abgetrennt wird. Die verbliebenen Kopfgruppen bildeten dann lediglich eine zusätzliche SiO_x -Monolage auf dem Substrat. Die durch das Nanoshaving abgetrennten Alkanketten können nicht mehr an die Oberfläche binden, da ihnen die zum Substrat affine Kopfgruppe fehlt. Dies erklärt, weshalb OTS-beschichtete Proben an Luft strukturiert werden konnten, ohne dass die freigelegten Strukturen im SAM durch Diffusion abgetrennter Moleküle auf der Oberfläche wieder aufgefüllt wurden.



(a) INT-Labyrinth

(b) Rad-Struktur

Abbildung 4.15: AFM-Höhenbilder von Strukturen, hergestellt durch Nanoshaving in einem OTS-SAM, aufgenommen im Tapping-Modus.

a.) INT-Labyrinth mit einer Größe von $1,7 \times 1,3 \mu\text{m}^2$. b.) zeigt eine $4,6 \mu\text{m}$ durchmessende „Rad“-Struktur aus 72 radial angeordneten Linien. Die senkrechten Linien in beiden Aufnahmen sind breiter als die waagerechten, was auf eine asymmetrische Auflagefläche der Cantileverspitze zurückzuführen ist. Die Linien sind in beiden Aufnahmen 2 nm tief, was der Dicke des OTS-SAM entspricht.

Abbildung 4.15 zeigt zwei im Tapping-Modus aufgenommene AFM-Höhenbilder von Strukturen, die mit Nanoshaving in einem ca. 2 nm dicken OTS-SAM erzeugt wurden. Abbildung 4.15(a) ist ein $2,3 \times 2,3 \mu\text{m}^2$ großes Topographiebild einer „INT-Labyrinth“-Struktur, mit einer Höhenskala von 12 nm . Das Labyrinth hat eine Breite von $1,7 \mu\text{m}$ und eine Höhe von $1,3 \mu\text{m}$. Man erkennt bei dieser Struktur eine variierende Linienbreite. Die senkrechten Linien, die beim Nanoshaving in Cantileverlängsrichtung erzeugt wurden, sind ca. 40 nm breit, während die waagerechten Linien, senkrecht zur Cantileverlängsachse, eine Breite von ca. 20 nm haben. Abbildung 4.15(b) zeigt ein $5,4 \times 5,4 \mu\text{m}^2$ großes Bild einer „Rad“-Struktur. Die Struktur hat einen Durchmesser von $4,6 \mu\text{m}$ und besteht aus 72 radial verlaufenden Linien, die jeweils um 5° versetzt sind. Der Mittelkreis durchmisst ca. 630 nm . Die senkrechte Linie im inneren Kreis ist ca. 60 nm , die horizontale ca. 40 nm breit. Die Rad-Struktur wurde entworfen, um richtungsabhängige Effekte bei der Strukturierung zu untersuchen, wie zum Beispiel Linienbreiten bei ungleichmäßig abgenutzten

AFM-Spitzen. Besteht bei der Strukturierung, z.B. bei der Fächerstruktur, eine bevorzugte Strukturierungsrichtung in Cantileverlängsrichtung, so findet der Materialabrieb hauptsächlich vorne und hinten an der Spitze statt. Die anfangs runde Auflagefläche zwischen Spitze und Probe wird deshalb mit der Zeit nicht nur größer, sondern nimmt vermutlich eine längliche Form an, wobei die Längsachse senkrecht zur Cantileverachse steht. Werden danach Linien senkrecht zur Cantileverlängsachse erzeugt, so können diese im Vergleich zu den zuvor in Cantileverlängsrichtung strukturierten, deutlich schmaler sein. Die unterschiedlichen Linienbreiten des INT-Labyrinths sind also wahrscheinlich durch die Konditionierung der Spitze bei der vorhergehenden Strukturierung der zahlreihen parallel verlaufenden Linien einer Fächerstruktur (Abbildung 4.16) entstanden.

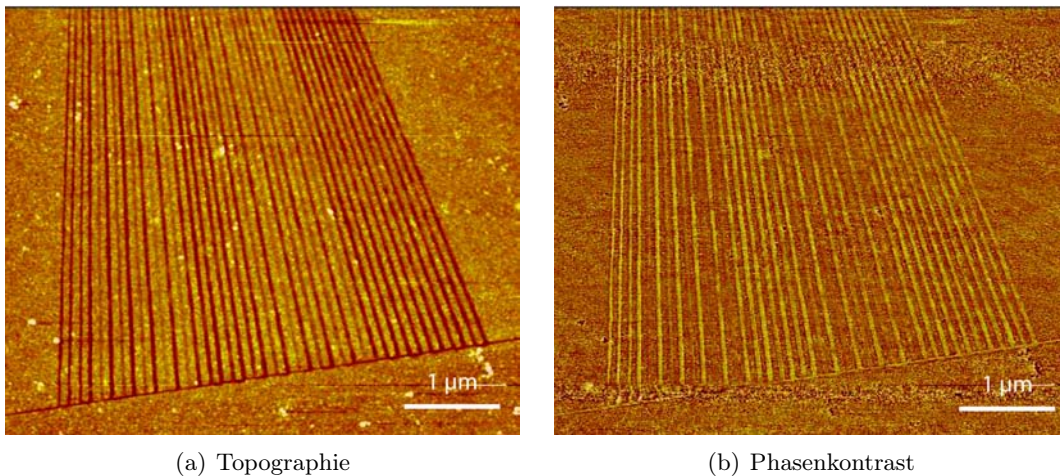


Abbildung 4.16: a.) zeigt ein im Tapping-Modus aufgenommenes $5,4 \times 4,5 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Topographiebild vom unteren Teil einer Fächerstruktur, die durch Nanoshaving in einem OTS-SAM erzeugt wurde. Die Linien sind 2 nm tief und 50 nm breit. Man erkennt, dass nicht alle Linien die gleiche Stärke haben. b.) zeigt das zugehörige Phasenbild. Die in a.) schwächeren Linien zeigen wenig Kontrast, während die stärkeren Linien hell erscheinen. Das bestätigt, dass der viskoelastischere OTS-SAM hier entfernt ist und die harte Siliziumoberfläche freigelegt ist.

Abbildung 4.16(a) zeigt das AFM-Höhenbild des unteren Teils einer Fächerstruktur, die mit Nanoshaving in einem OTS-SAM auf Silizium hergestellt wurde ($5,4 \times 4,5 \mu\text{m}^2$, Höhenskala 10 nm). Die Linien sind ca. 2 nm tief und 50 nm breit. Das zugehörige Phasenbild 4.16(b) zeigt den inversen Farbkontrast. Die Linien, d.h. die OTS-freien Stellen sind hell, während die mit OTS belegten Bereiche dunkel sind. Ein starker Kontrast ist zu erwarten, da in den strukturierten Bereichen die blanke Siliziumoxidoberfläche, in der Umgebung dagegen die extrem hydrophobe Oberfläche des CH_3 -terminierten OTS-SAMs mit der AFM-Spitze wechselwirkt. Im Phasenbild wird die Phasenverschiebung zwischen der piezoelektrisch übertragenen Erregerschwingung und der an der Viersegmentdiode gemessenen tatsächlichen Oszillation des freien Endes des Cantilevers angezeigt. Bei einer konstant geregelten Amplitude ist die Phasenverschiebung umso größer, je mehr Energie dissipiert wird, was im Phasenkontrastbild dunkler dargestellt wird. Da die Oberfläche des OTS-SAM viskoelastisch ist, erscheinen die durch Nanoshaving

erzeugten Linien des harten, elastischen Siliziumoxidsubstrats im Phasenbild heller als der umgebende OTS-SAM. Strukturiert wurde mit einer Auflagekraft von ca. 450 nN, einer Geschwindigkeit von ca. 6 $\mu\text{m/s}$ und einer Z-Oszillationsfrequenz von 2,5 kHz, bei einer Amplitude von 12 nm, was beim NSC12-B-Cantilever rechnerisch einer Kraftmodulation ± 80 nN entspricht. Die Linien wurden von links her geschrieben, wobei die ganz linke Linie von oben nach unten strukturiert wurde und die nächste von unten nach oben und so weiter. Die Cantileverlängsachse zeigte bei dieser, wie allen anderen Strukturierungen auch, von oben nach unten 4.1.2, d.h., von links her gezählt wurde die Spitze bei jeder ungeraden Linie geschoben und bei jeder geraden gezogen. Von der fünften bis zur 13. und der 21. bis zur 29. Linie sind die geschoben strukturierten Linien deutlich schwächer als die gezogen strukturierten. Das erklärt die Kontrastunterschiede der Linien in Abbildung 4.16. Dass sich die Spitze während der Strukturierung verändert hat sieht man daran, dass dieser Effekt nicht über die gesamte Breite des Fächers zu finden ist, und dass die Linien am rechten Rand deutlich breiter sind, als am linken.

4.6 Nanoshaving in Polymerbrush-Schichten

Erstmals in dieser Arbeit wurde das Verfahren des Nanoshavings auf Polymerbrush-Schichten angewendet. Dazu wurden Siliziumproben mit einem Polybutadien-Brush beschichtet und in der Flüssigkeitszelle des Strukturierungs-AFM unter reinem Toluol oder an Luft strukturiert. Nach dem Nanoshaving wurden die Proben mit dem Snowjet gereinigt und im AFM untersucht.

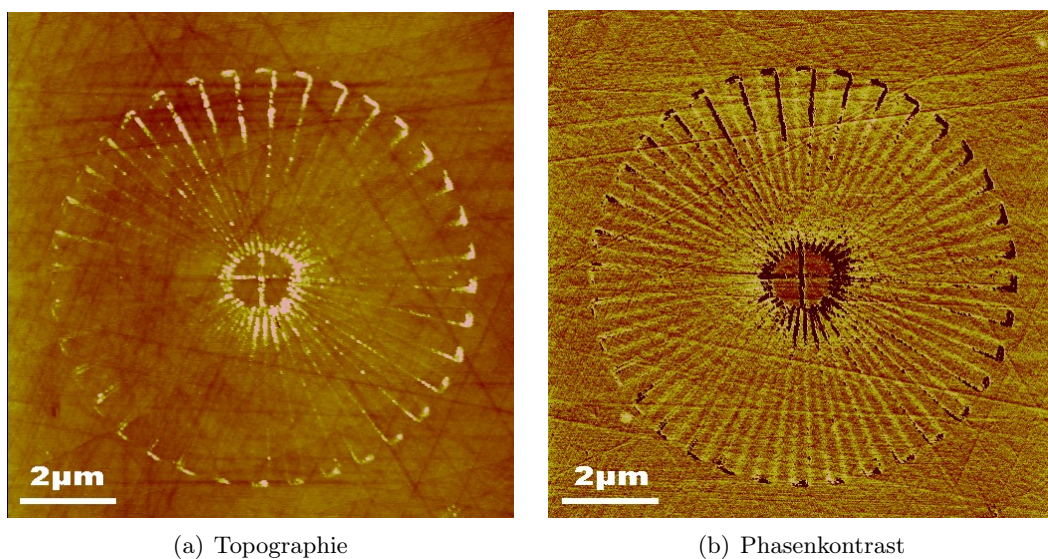
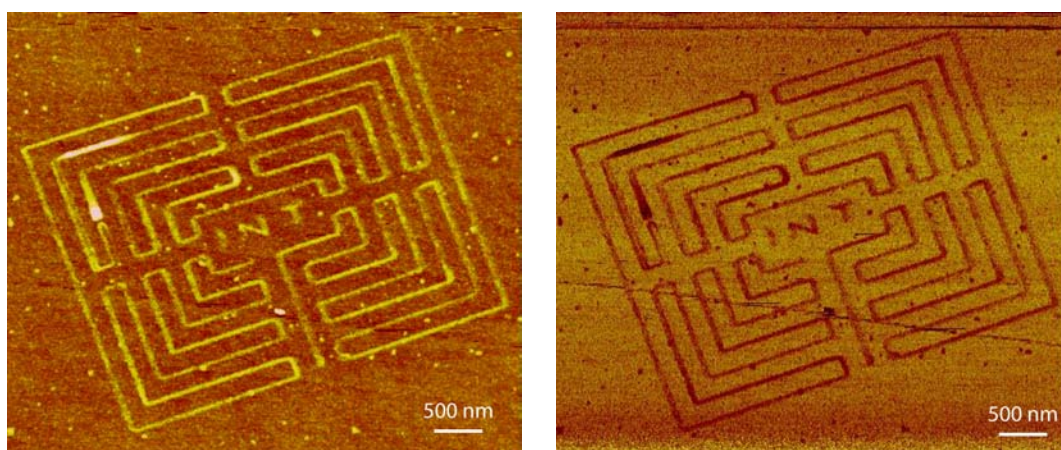


Abbildung 4.17: a.) zeigt ein $11 \times 11 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Topographiebild einer Radstruktur, die durch Nanoshaving in einem PB-Brush hergestellt wurde (Höhenskala 4 nm). Die strukturierten Linien zeigen nahezu keine Topographie, lediglich an den Rändern der Linien ist abgelagertes Material erkennbar. Im Phasenbild b.) erscheinen die Linien hell, da hier das harte Siliziumoxid an der Oberfläche liegt, im Gegensatz zum viskoelastischeren PB-Brush in der Umgebung. Das abgelagerte Material erscheint dunkel.

Abbildung 4.17 zeigt eine im Tapping-Modus aufgenommene Radstruktur, die an Luft in einen PB-Brush strukturiert wurde. Die Auflagekraft betrug ca. 600 nN und die Scangeschwindigkeit ca. $2 \mu\text{m/s}$. Die Z-Oszillationsfrequenz betrug 2,5 kHz, bei einer Amplitude von 500 mV, entsprechend ca. 12 nm Z-Hub. Im Höhenbild 4.17(a) erkennt man an den Rändern der Linien hell dargestelltes, abgelagertes, überschüssiges Material, welches beim Shaving aus dem Polymerbrush entfernt wurde. Die Linien selbst sind nicht auszumachen. Im Phasenbild 4.17(b) zeigen die Linien deutlich einen hellen Kontrast, während das abgelagerte Material dunkel erscheint. Aus dem Phasenbild lässt sich schließen, dass das Shaving funktioniert. Dass die Linien keinen Höhenkontrast zeigen liegt vermutlich daran, dass die Brushmoleküle die Oberfläche flach in der „Pancake“-Konfiguration belegen (Abbildung 2.12) und daher von der Cantileverspitze flachgedrückt werden. Weiterhin zeigt sich, dass das abgelagerte Material bei der Strukturierung an Luft sehr stark gebunden ist und sich selbst mit dem Snowjet nicht entfernen ließ.

Wurde das Nanoshaving unter Toluol durchgeführt brachte die anschließende AFM-Untersuchung widersprüchliche Ergebnisse.



(a) Topographie

(b) Phasenkontrast

Abbildung 4.18: a.) zeigt ein $5,4 \times 4,7 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Topographiebild einer INT-Labyrinthstruktur, die durch Nanoshaving in einem PB-Brush hergestellt wurde (Höhenskala 3 nm). Die strukturierten Linien erscheinen topographisch höher als die umgebende Polymerschicht, wofür mehrere Faktoren verantwortlich sein können (siehe Text). b.) zeigt das zugehörige Phasenbild, in dem der Kontrast ebenfalls invertiert ist. Die Linien müssten hell erscheinen, da hier das harte Siliziumoxid an der Oberfläche sein sollte, im Gegensatz zum viskoelastischeren PB-Brush in der Umgebung.

Die in Abbildung 4.18 dargestellten im Tapping-Modus aufgenommenen Bilder zeigen eine INT-Labyrinthstruktur, die durch Nanoshaving in einem PB-Brush erzeugt wurde. Bei der Strukturierung mit einem Cantilever vom Typ Olympus OMCL-160-TS wurde eine Auflagekraft von ca. $1,75 \mu\text{N}$ und eine Scangeschwindigkeit von $6 \mu\text{m/s}$ eingestellt. Die etwa 60 nm breiten Linien, die bei senkrechtem Strukturieren parallel zur Cantileverlängsachse erzeugt wurden, sind nur geringfügig schmaler als die, die bei einer Scanrichtung senkrecht zur Cantileverlängsachse erzeugt wurden. Dies liegt wahrschein-

lich daran, dass diese Struktur mit einer neuen AFM-Spitze geschrieben wurde, die nicht bereits durch vorangegangenes Schreiben weiterer Strukturen ungleichmäßig abgenutzt war. Die Bildfläche der Aufnahmen beträgt $5,4 \times 4,7 \mu\text{m}^2$. Die Linien auf denen die Brush-Moleküle abgelöst werden sollten, sind im AFM-Topographiebild deutlich erhöht angezeigt, obwohl die Probe hier tiefer sein sollte. Das Phasenbild zeigt einen dunklen Kontrast, der auf größere Viskoelastizität hinweist.

Ein Kontrastinversionseffekt, wie er beim Scannen von Blockcopolymeren auftreten kann, die ebenfalls viskoelastischen Kontrast aufweisen, wurde von Knoll [103] mit der Wechselwirkung der AFM-Spitze und der Polymeroberfläche erklärt. Er stellte fest, dass bei einer AFM-Untersuchung im Tapping-Modus einer topographiefreien Oberfläche einer SBS-Blockcopolymerschicht in Abhängigkeit vom eingestellten Setpoint A/A_0 eine Inversion im Farbkontrast auftreten kann. Um diesen Effekt zu reproduzieren wurde eine PB-beschichtete, mit Nanoshaving strukturierte Probe bei unterschiedlichen Setpointwerten, von $A/A_0=1$ bis $A/A_0<0,5$ abgebildet. Bei dieser Probe zeigten sich interessanterweise Kontrastinversionen innerhalb verschiedener Strukturen. Eine Setpointabhängigkeit konnte nicht festgestellt werden. Die hell/dunkel-Kontraste im Phasenbild blieben stabil, wobei im Höhenbild fast kein Kontrast erkennbar war. Der Effekt ist also kein Artefakt bei der Abbildung, sondern muss bereits bei der Strukturierung entstanden sein, wahrscheinlich durch eine sich verändernde Geometrie der Spitze durch Abnutzung beim Strukturieren (Abbildung 4.19).

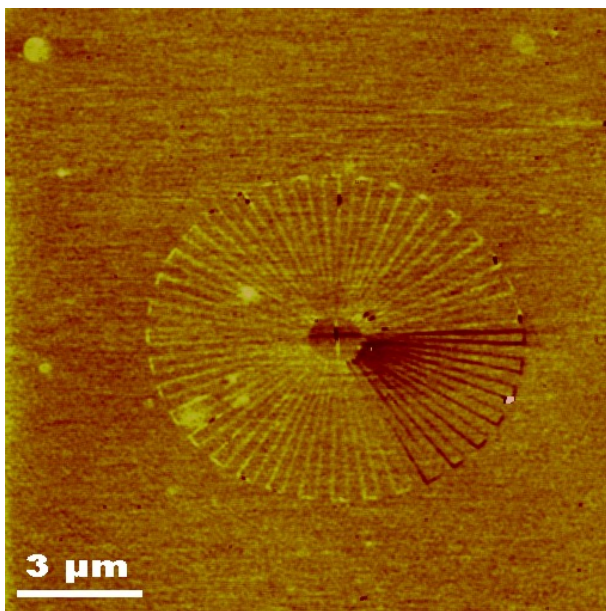


Abbildung 4.19: $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ großes Phasenbild einer Radstruktur mit einer Kontrastinversion. Die Struktur wurde durch Nanoshaving in einem PB-Brush erzeugt und zeigt gegenüber dem Hintergrund erwartungsgemäß hellen, d.h. weniger viskoelastischen, jedoch in einem Teil auch dunklen, d.h. viskoelastischeren Kontrast. Die Inversion ist kein setpointabhängiger Artefakt, sondern entsteht durch Veränderung der Spitze während des Strukturierens.

Der entgegen der Erwartung invertierte Kontrast in Abbildung 4.18 ist also kein Messartefakt, sondern wahrscheinlich auf unvollständiges Shaving zurückzuführen, bei dem die Spitze auf dem Brush aufgeglitten ist. Dabei werden die in „Pancake“-Modifikation auf dem Substrat liegenden Brushmoleküle nicht abgetrennt, aber ausgerichtet. Unterstützt vom osmotischen Druck des Toluols lösen sich die Polymerketten vom Substrat und gehen dabei in den von der Schichtdicke höheren „Cross-Over“-Zustand über. An diesen Stellen zeigt das AFM beim späteren Abbilden eine größere Dicke im Höhen-

bild und einen viskoelastischeren, also dunkleren Kontrast im Phasenbild.

Ein Brush ist also sehr stabil gegenüber der strukturierenden Spitze. Zu erfolgreichem Nanoshaving wurden daher höhere Auflagekräfte, über $2\ \mu\text{N}$ und langsamere Strukturierungsgeschwindigkeiten, unter $2\ \mu\text{m/s}$ gewählt.

4.7 Molekulares Editieren von Polymerbrush-Schichten

Das molekulare Editieren (Molecular Editing oder Nanografting) funktioniert mechanisch genau wie das Nanoshaving durch Entfernen einer Oberflächenbeschichtung mit der AFM-Spitze. Hier wird jedoch die Flüssigkeitszelle nicht mit reinem Lösungsmittel, sondern mit einer Lösung einer zweiten schichtbildenden Art von Molekülen befüllt. Dort wo die Spitze die Moleküle der Oberflächenbeschichtung entfernt, wird die ursprüngliche Substratoberfläche freigelegt, und die in der Lösung in wesentlich höherer Konzentration vorhandenen Moleküle der zweiten Spezies belegen die Struktur mit einer anders funktionalisierten Beschichtung. So entsteht bei geeigneter Wahl der Moleküle eine nahezu topographiefreie, chemisch heterogen strukturierte Oberfläche. Dieses Verfahren wurde mit SAMs als Oberflächenfunktionalisierung entwickelt [12, 13, 93] und in dieser Arbeit erstmals auf Polymer-Brush-Schichten angewendet.

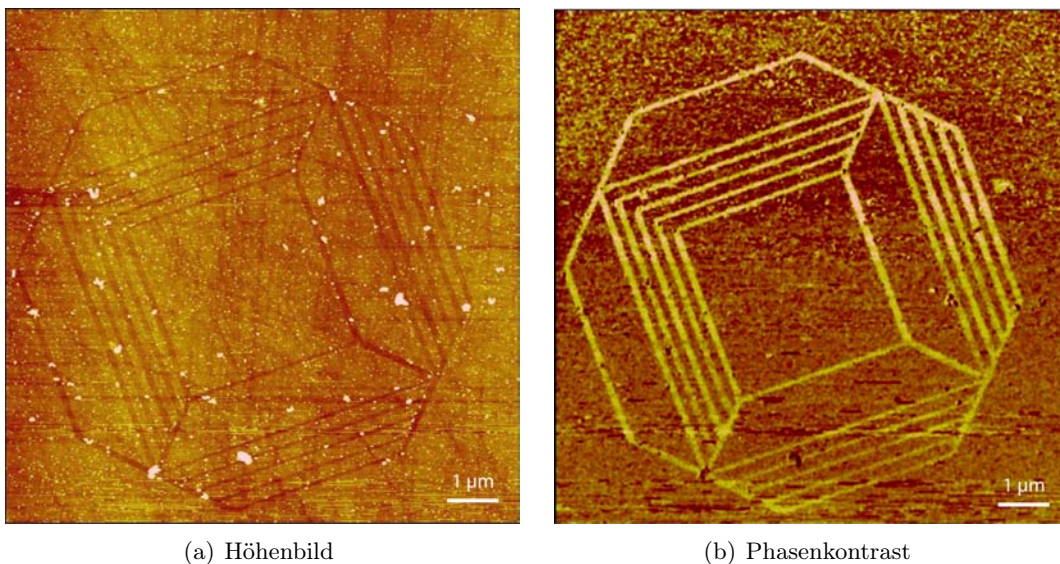


Abbildung 4.20: a.) AFM-Topographiebild einer Struktur in der Form des Logos der Universität Karlsruhe (TH), hergestellt durch Nanografting in einem PB-Brush in einer 0,1%igen PS-COOH/Toluol-Lösung. Die Bildgröße ist $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$. Während in der Topographie nur wenig Höhenkontrast zu sehen ist, zeigt das zugehörige Phasenbild b.) deutlichen Kontrast. Die strukturierten PS-Brushlinien sind hell und der umgebende viskoelastischere PB-Brush dunkel.

Mit Polybutadien-Brush beschichtete Siliziumproben wurden unter 0,1 oder 1%iger Lösung von COOH-terminierten Polystyrolmolekülen in Toluol strukturiert. Die PS-Moleküle bilden an den Stellen, die durch die Strukturierung mit der Spitze freigelegt werden, einen PS-Brush. Die abgelösten PB-COOH-Moleküle verdünnen sich in der

4 Strukturierung von Substraten

Lösung. Durch das Überangebot von PS-COOH-Molekülen in der Lösung kann man annehmen, dass hauptsächlich diese die freigelegte Probenoberfläche beschichten und nur wenige PB-COOH-Moleküle wieder dort anbinden. Nach dem Nanografting wurde die Oberfläche der Probe mit dem Snowjet gereinigt, um unspezifisch abgelagerte Moleküle von der Probe zu entfernen. Die Struktur in Abbildung-4.20 in der Form des Logos der Universität Karlsruhe(TH), wurde durch Nanografting in einem PB-Brush in einer 0,1%igen PS/Toluol-Lösung erzeugt. Die $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Aufnahmen zeigen Linienbreiten aufgrund einer ungleichmäßig abgenutzten AFM-Spitze von 70 nm bei waagerechten und 110 nm bei senkrechten Linien. Das Höhenbild 4.20(a) zeigt die strukturierten Linien mit PS-Brush nur leicht tiefer als den umgebenden PB-Brush. Der Topographieunterschied beträgt hier weniger als 0.2 nm. Das bedeutet, dass die PS-Moleküle in der Struktur vermutlich ebenfalls in der „Pancake“-Modifikation vorliegen. Im Phasenbild 4.20(b) sind die Linien deutlich heller als die Umgebung. Das deutet auf eine weniger viskose PS-Schicht hin. Ein geringer Einfluß auf den Kontrast ist möglicherweise auf die etwas geringere Schichtdicke zurückzuführen, es zeigte sich jedoch, dass das zum Molecular Editing erweiterte Nanoshaving auch bei Polymerbrush-Schichten erfolgreich funktioniert hat.

5 Ordnungsphänomene in Polymerschichten auf editierten Substraten

Die Synthese komplexer anorganischer Materialien mit langreichweitiger Ordnung ist von großem Interesse für Wissenschaft und Industrie. Ein Ansatz zur Herstellung solcher Strukturen ist die Anwendung der Selbstorganisation organischer Materialien, wie z.B. von Blockcopolymeren als strukturgebende Elemente [104]. Die Mikrophasenseparation dünner Diblockcopolymerfilme [105,106] und Polymerblends [14] auf chemisch heterogen strukturierten Oberflächen wurde bereits im Mikrometerbereich untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Triblockcopolymerfilmen auf mit dem AFM durch Nanoshaving und Nanografting funktionalisierten Substraten untersucht. Zunächst werden die Methoden vorgestellt, mit denen die geordneten Blockcopolymerfilme auf den Substraten hergestellt wurden. Danach werden die Ergebnisse, die mit verschiedenen Polymeren erzielt wurden diskutiert, wobei besonders die SBS-Schichten einer genaueren quantitativen Analyse unterzogen werden.

5.1 Herstellung der Polymerschichten

Auf die mit dem strukturierten Brush, bzw. SAM beschichteten Siliziumproben wurden Blockcopolymerfilme aufgebracht. Je nach Anforderung, ob die Phasenseparation in der Schicht später von oben mit dem AFM untersucht werden sollte, oder ob eine Stempelherstellung versucht werden sollte, wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet. Für dicke Schichten war dies das Eindampfen aus der Lösung und für dünne Schichten das Spincoating-Verfahren. Die Mikrophasenseparation entsteht oft erst während einer anschließenden Behandlung durch „Vapour Annealing“ bei der die Filme einem Lösungsmitteldampf ausgesetzt werden.

5.1.1 Eindampfen aus der Lösung (Solution-Casting-Verfahren)

Beim Solution-Casting-Verfahren wird ein Tropfen einer Polymerlösung auf die Probe getropft und das Lösungsmittel bei Umgebungsbedingungen verdampfen gelassen. Zurück bleibt eine Schicht des zuvor gelösten Materials. In diesem Falle waren es 5 bis 10 μl in Toluol gelöstes SBS oder PEO-PI-PEO. Die meistbenutzten Konzentrationen waren hierbei 0,5 bis 1 Gewichtsprozent. Die Lösung benetzte die Probenoberfläche vollständig und das Toluol war durch seinen hohen Dampfdruck von 29 hPa bei 20°C [22] innerhalb einer Minute verdunstet. Dies geschah allerdings nicht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, sondern begann meist am Rand und endete in der Mitte. Der dabei durch Kapillarwirkung ablaufende Materialtransport im Lösungsmitteltropfen führte zu

5 Ordnungphänomene in Polymerschichten auf editierten Substraten

Tabelle 5.1: Interferenzfarben einer Polymerschicht mit Brechungsindex 1,5 bei verschiedenen Dicken d [107].

d [nm]	20	75	110	150	210	285	310	330	350
Farbe	hellbraun	dunkelbraun	dunkelblau	hellblau	gelb	violett	blau	türkis	grün

einer inhomogen dicken Schicht. Messungen mit dem Reflektometer ergaben Dicken von 50 bis 100 nm. Die Schichtdicken konnten auch anhand ihrer Interferenzfarben mit dem bloßen Auge abgeschätzt werden. Abhängig von der Schichtdicke und dem Brechungsindex der Schicht interferieren bestimmte Wellenlängen der von der Oberseite und der Unterseite der Schicht reflektierten Teilstrahlen konstruktiv oder destruktiv und ergeben charakteristische Interferenzfarben [107].

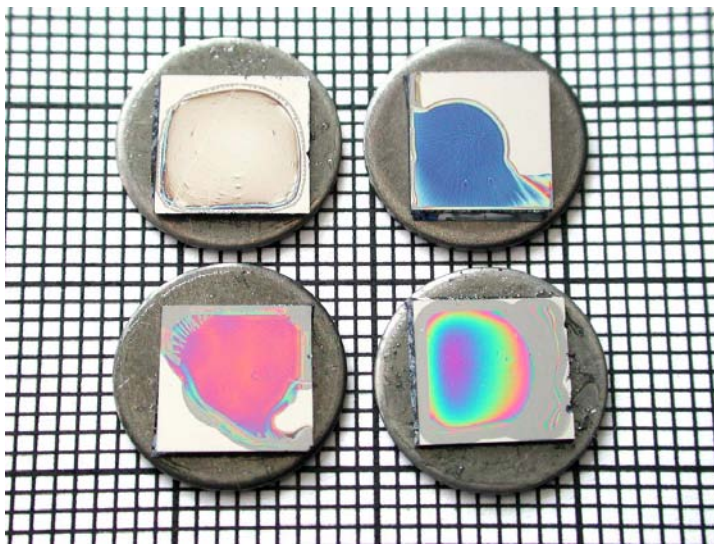


Abbildung 5.1: Interferenzfarben verschieden dicker SBS-Schichten auf Silizium. Links oben, hellbraune Farbe, ca. 20 nm dicke Schicht, rechts oben dunkelblau, ca. 100 nm dick, links unten violett, ca. 280 nm, rechts unten, innen violett, nach außen zunehmende Dicke. In dem grauen umgebenden Bereich überschreitet die Schichtdicke die Kohärenzlänge des Tageslichts und es findet keine Interferenz mehr statt.

Abbildung 5.1 zeigt vier SBS-Schichten auf Siliziumsubstraten. Die Schichten zeigen von links oben nach rechts unten Interferenzfarben von hellbraun, was ca. 20 nm Schichtdicke entspricht über dunkelblau (100 nm, violett (280 nm) bis grün 350 nm). Die rechte untere Probe variiert in der Schichtdicke von 280 nm in der Mitte (violett), bis zu mehreren Mikrometern im grauen Bereich am Rand. Hier überschreitet die Schichtdicke die Kohärenzlänge des Tageslichts, und es findet keine Interferenz mehr statt. Die zu den verschiedenen Farben gehörenden Schichtdicken sind für eine Brechzahl von 1,5 in Tabelle 5.1 wiedergegeben.

Die Morphologie, die eine Polymerschicht beim Solution Casting bildet, hängt auch von der Verdampfungsrate des Lösungsmittels ab [66]. Die Steuerung der Verdampfungsrate wird im Kapitel 5.1.3 näher erläutert.

5.1.2 Rotationsbeschichten (Spincoating-Verfahren)

Das Rotationsbeschichten, Spincoating-Verfahren oder auch „Lackschleudern“ ist ein in der Halbleiterindustrie angewandtes Verfahren, um Wafer dünn mit Polymeren zu beschichten. Dabei wird eine Polymerlösung zentral auf ein Substrat gegeben und dieses

Tabelle 5.2: Die Glasübergangs- und Kristallisationstemperaturen der in dieser Arbeit verwendeten Polymere [112].

Polymer	Glasübergangstemperatur [°C]	Kristallisationstemperatur [°C]
Polyisopren	-72	-
Polyethylenoxid	-40	40-50
Polystyrol	+110	-
Polybutadien	-108	-

in Rotation versetzt, wobei die Zentrifugalkraft die Lösung gleichmäßig auf dem Substrat ausbreitet. Überschüssige Lösung wird von der Probe abgeschleudert. Die Lösung muß das Substrat benetzen, sonst würde der Tropfen komplett vom Substrat geschleudert werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bildet das Polymer einen gleichmäßig dicken Film. Während des Verdampfens des Lösungsmittels nimmt die Schichtdicke ab, was man am schnellen Durchlaufen der in Tabelle 5.1 genannten Interferenzfarben erkennen kann. Die Schichtdicke des Polymerfilms d hängt von der Viskosität η der Lösung, der anfänglichen Polymerkonzentration c_0 und der Rotationsgeschwindigkeit ω ab. Es gilt der Zusammenhang [108]:

$$d(c_0, \eta, \omega) \sim c_0 \eta^{1/3} \omega^{-(1/2)}. \quad (5.1)$$

Es konnten mit diesem Verfahren z.B. bei PS- oder PMMA-Konzentrationen von 0,1 %–5 % und Drehzahlen von 1000–10000 min^{-1} Filmdicken von wenigen Ångström bis zu einigen Mikrometern erreicht werden [108–110]. Eine Oberflächenrauigkeit von wenigen Ångström erreicht man mit gut benetzenden, hochsiedenden Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol auf Siliziumoxidsubstraten [111].

In dieser Arbeit wurden mit Spincoating und durch Eindampfen Blockcopolymerfilme auf mit Polymerbrush beschichteten Siliziumsubstraten hergestellt. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, welches für alle Komponenten der verwendeten Polymere SBS und PEO-PI-PEO wenig selektiv und gleich stark ist. Es benetzt die Oberfläche gut und ist relativ hochsiedend. Beim Spincoating ist die Verdampfungsrate des Lösungsmittels besonders hoch, so daß die entstehende Morphologie des Blockcopolymerfilms meist nicht derjenigen des thermodynamischen Gleichgewichtszustands entspricht. Zusätzlich zur hohen Verdampfungsrate wirkt die Temperaturabsenkung durch die Verdampfungskälte des Lösungsmittels der Relaxation in die Gleichgewichtslage entgegen. Dies liegt an den geringeren Selbstdiffusionskoeffizienten der Polymermoleküle bei niedrigerer Temperatur. Die Strukturen in den Polymerfilmen befanden sich nach dem Spin Coating in einem eingefrorenen Zustand, in dem eine Relaxation in die Gleichgewichtslage durch die stark eingeschränkte Diffusion nicht möglich ist. Um die Diffusion zu erhöhen kann man z.B. die Temperatur der Polymerschicht über ihre Glasübergangstemperatur anheben (Thermal Annealing). Die Glasübergangstemperaturen können je nach Polymer unterhalb der Raumtemperatur oder auch über der Zersetzungstemperatur liegen. Bei letzterem ist Thermal Annealing nicht anwendbar. Tabelle 5.2 zeigt die Glasübergangstemperaturen der in dieser Arbeit verwendeten Polymere.

Einzig Polystyrol hat mit 110°C eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Raum-

temperatur. Für ein erfolgreiches Thermal Annealing einer PS enthaltenden Blockcopolymerschicht, muß also die Temperatur deutlich über 110°C liegen.

5.1.3 Vapour-Annealing-Verfahren

Ein anderes Verfahren das Relaxieren der Polymermoleküle in die Gleichgewichtslage zu ermöglichen, ist das sogenannte Vapour Annealing (dt. Dampf-Ausheilen). Das Vapour-Annealing-Verfahren erhöht die Diffusion der Polymermoleküle in einer Schicht durch Eindiffundieren von Lösungsmittelmolekülen und ermöglicht die Relaxation ins thermodynamische Gleichgewicht. Dazu wird die Probe einem Lösungsmitteldampf ausgesetzt, dessen Moleküle in die Polymerschicht diffundieren, die durch den osmotischen Druck der Moleküle anschwillt. Beim Annealing einer SBS-Schicht mit Chloroformdampf wurde ein Volumenanteil von bis zu 70 % Chloroform beobachtet [103]. In dieser Arbeit wurden die Blockcopolymere SBS und PEO-PI-PEO mit Toluoldampf bei Raumtemperatur nachbehandelt. Das Anschwellen der Polymerschicht, d.h. die Menge an Lösungsmittel, die in die Schicht diffundiert, hängt von der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer ab. Eine Aussage darüber macht der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter (Kapitel 2.1.4). Je geringer der Wechselwirkungsparameter der Komponenten untereinander, desto stärker ist die Wechselwirkung, wobei der Wechselwirkungsparameter mit der Temperatur variiert. Toluol ist bei Raumtemperatur nur sehr gering selektiv für SBS, mit Wechselwirkungsparametern zwischen Toluol und PS von ca. 0,431 [112] und zwischen Toluol und PB ca. 0,403 [113]. Bei der Verwendung eines stärker selektiven Lösungsmittels wird eine Komponente stärker anschwellen und die relative Volumenfraktion würde sich signifikant verschieben. Das bedeutet eine horizontale Verschiebung im Phasendiagramm (Abbildung 2.7) und es können in der Polymerschicht andere Morphologien entstehen, als bei einem nicht-selektiven Lösungsmittel. Die Konzentration der Lösungsmittelmoleküle in der Polymerschicht hängt auch vom Partialdruck des Lösungsmitteldampfes ab. Steigt der Partialdruck, diffundieren mehr Lösungsmittelmoleküle in die Polymerschicht und um so größer werden die Diffusionskonstanten der Polymermoleküle. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt von den spezifischen Diffusionskoeffizienten des Polymers im vorhandenen Lösungsmitteldampf ab. Ein PS-PI-Diblockcopolymer mit einer molaren Masse von ca. 82000 g/mol hat z.B. in Toluol mit 35 Gewichtsprozent einen Selbstdiffusionskoeffizienten von $D_S = 9 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ [58]. Je größer die Polymerkonzentration wird, desto kleiner werden die Selbstdiffusionskoeffizienten. Das ist wichtig bei der Entnahme der Probe aus dem Lösungsmitteldampf. Wird die Probe aus dem Dampf an Luft gebracht, entweicht das in der Schicht befindliche Lösungsmittel und die Diffusion der Polymermoleküle kommt zum Erliegen. Ebenso verringert sich das Volumen der Polymerschicht, was eine Veränderung des Wechselwirkungsparameters zur Folge hat. Der Flory-Huggins-Parameter zwischen Toluol und PS bei 25°C fällt bei einer Änderung des PS-Volumenanteils von 30 % bis 100 %, von ca. 0,4 auf 0,1. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen PS und Toluol bei geringer werdendem Toluolanteil in der Schicht stärker. Es gibt andere Systeme wie z.B. Cyclohexan und PS, bei denen der Wechselwirkungsparameter bei einer Erhöhung des Volumenanteils von PS zunimmt. Die Veränderung der Diffusionskonstante und der Wechselwirkungsparameter beim Verdunsten des Lösungsmittels bestimmt somit die Morphologie der Blockcopolymerschicht (Kapitel 2.1.7) [114]. Zum Vapour Annealing wurden die Siliziumproben mit

den Blockcopolymerschichten in ein mit Paraffinfolie abgedecktes Becherglas gelegt, in dem sich ein kleineres offenes Gefäß mit Toluol befand. Darin waren die Proben einem Toluol-Luftgemisch ausgesetzt, worin sie mindestens eine Stunde belassen wurden. Danach wurden die Probe entnommen und direkt der normalen Atmosphäre ausgesetzt, wobei das restliche Toluol schnell aus der Polymerschicht verdunstete.

In einigen Fällen, bei denen die Morphologie der Blockcopolymerschicht durch eine niedrige Verdampfungsrate am Ende des Annealingprozesses gezielt verändert werden sollte, wurde die Verdampfungsrate durch Zugabe einer sehr geringen Menge Toluols und anschließendem Abdecken des Becherglases mit der Paraffinfolie gering gehalten. In die Folie wurde ein ca. 3 mm durchmessendes Loch gestochen, durch welches das Toluol entweichen konnte, wodurch die Dampfkonzentration im Gefäß langsam auf Null sank.

5.2 Untersuchung von SBS-Schichten

5.2.1 Präparation der Schichten

Zur Untersuchung der Ordnung der separierten Phasen in dünnen SBS-Schichten wurde das Spincoating-Verfahren angewendet, mit dem dünnere und glattere Schichten hergestellt werden können. Als Substrate dienten Si-Proben, die passend zu den Komponenten des SBS mit PB- und PS-Brush funktionalisiert worden waren. Die Proben wurden zunächst mit einer Sorte der beiden zur Verfügung stehenden Brushes beschichtet und in diese Schicht wurden Strukturen aus Linien des jeweils anderen Brush geschrieben. Dabei zeigte sich, daß auf großflächig mit PS beschichteten Proben die Filme entnetzten (Abbildung 5.2).

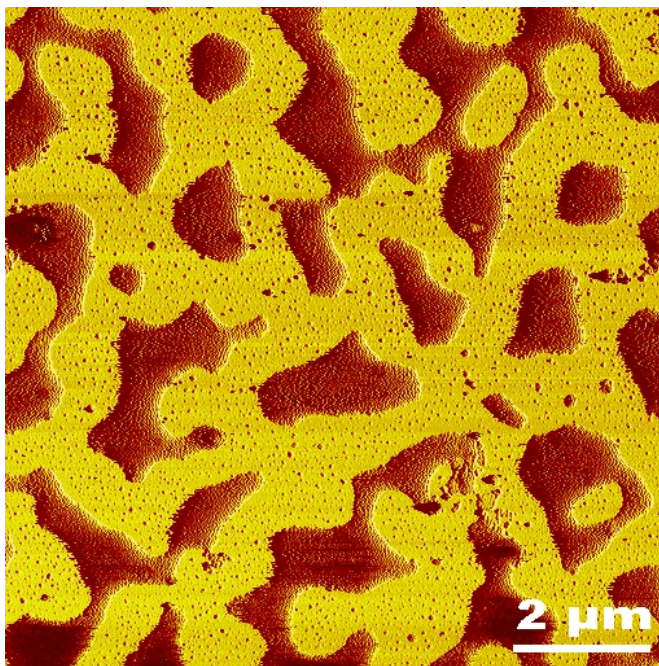
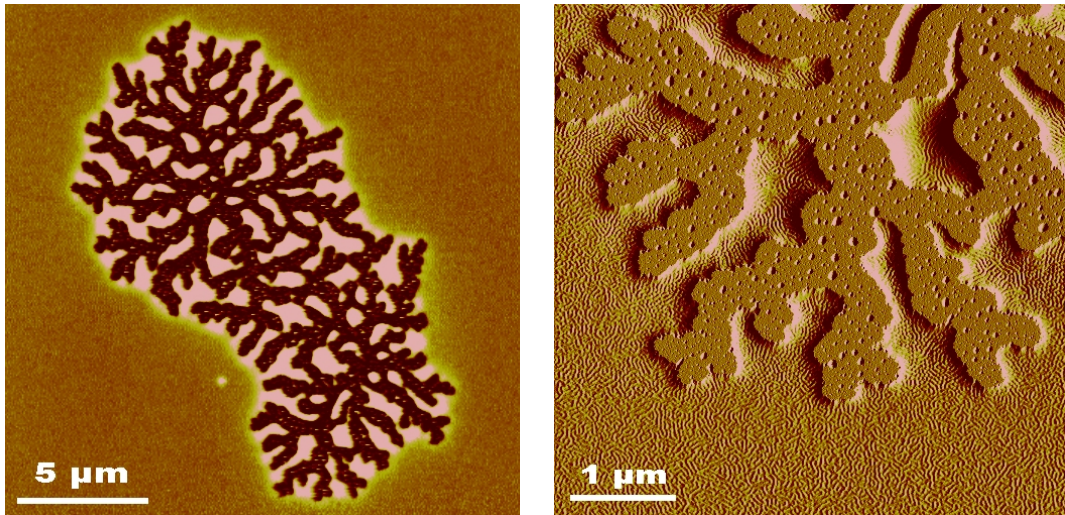


Abbildung 5.2: AFM-Phasenbild einer mit Spincoating hergestellten und entnetzten SBS-Schicht auf einer PS-Brush-beschichteten Si-Probe. Die verbleibenden Inseln sind zwischen 40 und 45 nm hoch. Man erkennt im Phasenbild den Kontrast zwischen der harten, hell dargestellten Siliziumoberfläche und den viskoelastischen, dunkel dargestellten SBS-Inseln. Die Bildgröße ist $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

Das Lösungsmittel Toluol benetzt das PS-funktionalisierte Substrat, sonst hätte beim Spincoating kein Film entstehen können. Die Entnetzung dieses Substrats fand beim

Verdunsten des Toluols oder beim Vapour Annealing statt. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß Polystyrol autophobe Eigenschaften hat, d.h. daß die PS-Komponenten des Blockcopolymers von der bestehenden PS-Oberflächenfunktionalisierung abgestoßen werden und die Oberfläche entnetzen. Aus diesem Grund wurde die Kombination PB-beschichtete Proben mit Nanografting-PS-Strukturen oder nur Nanoshaving-SiO_x-Mustern als Substrat für SBS-Schichten eingesetzt.



(a) AFM Höhenbild

(b) AFM Amplitudenbild

Abbildung 5.3: a.) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Topographiebild einer lokalen Entnetzung eines SBS-Films auf PB-Brush-funktionalisiertem Si, aufgenommen im Tapping-Modus. Die Schichtdicke beträgt 12,5 nm. Die dendritischen Strukturen in diesem Bild gehen von zwei Nukleationszentren aus, an denen vermutlich die Entnetzung begonnen hat. b.) Ausschnittvergrößerung der untersten Dendriten im AFM Amplitudenbild. In der Schicht kann man die Phasenseparation des SBS erkennen.

Auch auf den PB-funktionalisierten Si-Oberflächen konnte es zur Entnetzung der SBS-Schichten kommen, jedoch trat dies nur bei wenigen Proben auf und war lokal begrenzt. Abbildung 5.3 zeigt ein solches Entnetzungsmuster in einer 12,5 nm dicken SBS-Schicht auf PB-Si, die aus 10 μl 0,25 %iger Lösung bei 2100 min^{-1} mittels Spincoating hergestellt wurde. Eine Entnetzung kann auftreten, wenn bei der Präparation ein metastabiler Zustand entstanden ist, der bei anschließendem Vapour Annealing in einen Gleichgewichtszustand übergeht. Durch die erhöhte Mobilität beim Vapour Annealing und bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur verhält sich der Polymerfilm wie eine Flüssigkeit. Für diese Flüssigkeit gibt es auf dem festen Substrat in der Regel einen von Null verschiedenen Kontaktwinkel θ , der sich aufgrund der Grenzflächenenergien bildet. Der Winkel θ wird durch die Young-Gleichung beschrieben.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sf} + \gamma_{fv} \cdot \cos \theta. \quad (5.2)$$

Dabei ist γ_{sv} die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Gasphase, γ_{sf} die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Flüssigkeit, γ_{fv} die Grenzflächenenergie zwischen

Flüssigkeit und Gasphase und θ der Kontaktwinkel [111]. Die Wahrscheinlichkeit einer Entnetzung erhöht sich mit abnehmender Schichtdicke, da der zu einer Entnetzung erforderliche Materialtransport in dünnen Schichten geringer ist als bei dicken. Der Übergang in den Gleichgewichtszustand kann zum einen durch heterogene Nukleation geschehen, bei dem sich an Defekten, Partikeln oder Verunreinigungen die freie Energie der Oberfläche ändert. Dadurch kann der präparierte Film an diesen Stellen aufbrechen und von diesen Löchern ausgehend entnetzen. Zum anderen kann der Übergang in die stabile Konfiguration durch homogene Nukleation stattfinden. Dabei bilden sich spontan Inhomogenitäten, d.h. stochastisch verteilte Fluktuation in der Filmdicke, welche aufgrund des metastabilen Charakters des Systems anwachsen und zur Lochbildung führen (spinodale Entnetzung) [111]. Die spinodale Entnetzung wurde bislang nur in sehr wenigen und umstrittenen Fällen beobachtet und umfangreiche Untersuchungen von PS-Filmen auf Siliziumoxid haben bei Polymerfilmen nur heterogene Nukleation ergeben [115]. Die dendritischen Muster in Abbildung 5.3(a) gehen von zwei Nukleationszentren aus. Um den entnetzten Bereich herum ist aufgrund der Volumenerhaltung die Schichtdicke des SBS um ca. 10–20 nm dicker (helle Bereiche), als die umgebene nicht entnetzte SBS-Schicht. Im vergrößerten Amplitudenbild (Abbildung 5.3(b)) kann man die Mikrophasenseparation des SBS im gesamten Film erkennen.

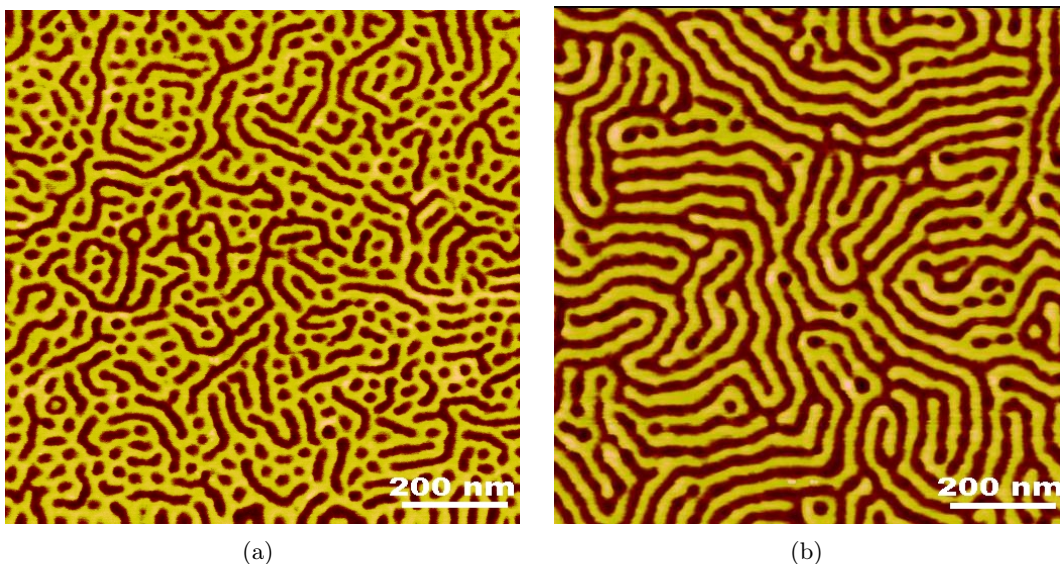


Abbildung 5.4: Typische Phasenseparationen in SBS-Schichten auf nicht funktionalisiertem Silizium. AFM-Phasenkontrast-Bilder, aufgenommen im Tapping-Modus. Die dunklen Linien sind PB-Zylinder mit 20 nm Durchmesser und Abständen von 20 nm, die durch PS-Domänen gebildet werden. Beide Schichten waren gleichmäßig dick und zeigten wenig Topographie an der Oberfläche. In a.) beinhaltet die Schicht kurze liegende und viele senkrecht stehende PB-Zylinder, während die Domänen in b.) komplett aus liegenden Zylindern bestehen.

Abbildung 5.4 zeigt zwei im Tapping-Modus aufgenommene Phasenbilder von phasenseparierten SBS-Schichten auf nicht beschichtetem Silizium. Die Morphologien der SBS-Schichten besteht aus kurzen liegenden, und stehenden PB-Zylindern mit 20 nm

Durchmesser, hell dargestellt. Der helle Zwischenraum ist ebenfalls 20 nm breit und wird von der PS-Komponente gebildet. Der charakteristische Durchmesser hängt ausschließlich von der Art der Blockcopolymermoleküle und ihrer Molmassenverteilung ab. Die horizontal liegenden PS-Zylinder liegen wahrscheinlich aus entropischen Gründen nicht direkt an der Oberfläche. Zwischen den PS-Zylindern und der Oberfläche der SBS-Schicht befindet sich vermutlich zumindest eine dünne PB-Schicht [67]. Trotzdem können die oberflächennahen PS-Zylinder mit dem AFM im Tapping-Modus aufgrund der sich ändernden Eindringtiefe der oszillierenden AFM-Spitze in die PB-Schicht gut detektiert werden. Die Eindringtiefe der Spitze in die PB-Schicht ist bei darunter liegendem härteren PS-Zylinder geringer als bei einer reinen PB-Schicht, was auch im Höhenbild zu einem leichten Kontrast führt.

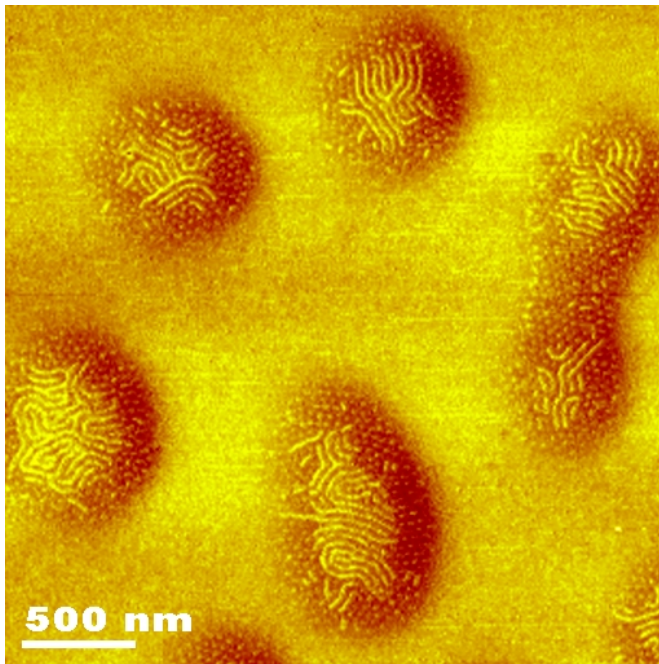


Abbildung 5.5: $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Phasenkontrastbild einer inhomogenen dicken SBS-Schicht. Aus der ca. 15 nm dicken Schicht erheben sich Inseln aus überschüssigem Material, und man erkennt abhängig von der Schichtdicke unterschiedliche Morphologien. Am Rand der Inseln, bis zu einer Höhe von 35 nm, bilden sich senkrechte Zylinder. Bei noch größeren Dicken in der Mitte der Inseln liegen die Zylinder waagrecht.

Abbildung 5.5 zeigt ein $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Phasenkontrastbild einer inhomogenen dicken SBS-Schicht, auf der sich aus überschüssigem Material Inseln gebildet haben. Bei verschiedenen Schichtdicken entstehen unterschiedliche Morphologien im SBS-Film (siehe Kapitel 2.1.7). Bis zu einer Schichtdicke von ca. 15 nm bildet sich eine lamellare Morphologie mit einer PB-Schicht an der Unterseite und einer PS-Schicht an der Oberseite. Am Rand der Inseln bilden sich im Bereich von 15 nm bis etwa 35 nm senkrecht stehende PS-Zylinder. Bei noch größeren Schichtdicken im Zentrum der Inseln, besteht die Morphologie aus horizontal liegenden PS-Zylindern. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Knoll et al. überein [65] (Abbildung 2.9).

5.2.2 Anordnung des SBS auf strukturierten Brushes

Nun sollte der lateral ordnende Einfluß von chemisch heterogen strukturierten Substraten auf die Phasenseparation in SBS-Schichten untersucht werden. Hierfür wurden PB-Brush beschichtete Si-Proben verwendet, auf denen mit Nanoshaving Siliziumoxid-

und mit Nanografting PS-Strukturen erzeugt wurden. Da die SBS-Schichten zur AFM-Untersuchung möglichst dünn sein mußten, wurden sie mit Spincoating und anschließendem Vapour Annealing präpariert. Die PS-Anteile im SBS-Molekül sollten sich aufgrund der Affinität zum PS-Brush auf den strukturierten Linien und der PB-Teil auf dem umgebenden PB-Brush anlagern. Die lateral isotrop orientierten PS-Zylinder, die auf einer unbeschichteten Siliziumoberfläche entstehen (Abbildung 5.4), sollten sich also entlang einer strukturierten Linie aus PS-Brush anordnen, wie in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt ist.

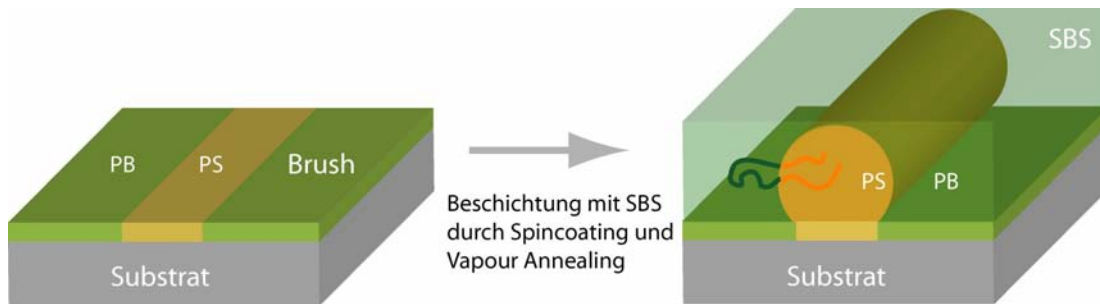


Abbildung 5.6: Eine durch Nanografting erzeugte Linie aus PS-Brush in einer Umgebung von PB-Brush und die Anordnung der Phasen der SBS-Schicht nach der Präparation mittels Spincoating und Vapour Annealing auf diesem Substrat. Eingezeichnet ist eine mögliche Konformation eines SBS-Moleküls, welches sich mit seinen PS-Enden auf den PS-Brush und den PB-Teil auf den PB-Brush legt.

Die laterale Phasenmorphologie kann man als Konzentrationsfluktuation einer der beiden Polymerkomponenten betrachten, wobei deren Wellenlänge λ_0 die Korrelationslänge ist. Auf einem unstrukturierten Substrat bildet sich ein zweidimensionales Konzentrationswellenmuster. Ein vorstrukturiertes Substrat stellt nun ein Oberflächenenergiemuster dar und besitzt im Falle von periodischen Linien ebenfalls eine Wellenlänge, nämlich die Summe aus Linienabstand und Linienbreite (in der Lithographie als „Pitch“ bezeichnet). Entspricht λ_0 der Wellenlänge der Vorstrukturierung oder stehen sie in einem ganzzahligen Verhältnis, so „rastet“ die Morphologie auf dem Muster ein, d.h. die Phasen der Polymerschicht richten sich nach der Vorstruktur aus.

Erste Ergebnisse wurden an einer vierfach ineinander verschachtelten INT-Labyrinth beobachtet (Abbildung 5.7). Die Grundstruktur ist das Labyrinth aus Abbildung 4.6, um das herum drei weitere Labyrinthmuster mit jeweils verdoppeltem Linienabstand gelegt wurden. Das innerste Labyrinth hat bei einer Scanweite von $10\ \mu\text{m}$ einen Linienabstand von $40\ \text{nm}$, woran sich nach außen hin Labyrinth mit 80 , 160 und $320\ \text{nm}$ Linienabstand anschließen.

Das Muster wurde bei einer Auflagekraft von $600\ \text{nN}$ auf einer PB-beschichteten Probe mit Nanoshaving unter Toluol strukturiert. AFM-Aufnahmen vor der Beschichtung mit SBS ergaben eine Linienbreite von $40\ \text{nm}$, weswegen sie beim innersten Labyrinth nicht mehr als Linien aufgelöst waren, sondern eine Fläche bildeten. Hier ist keine Orientierung der Phasen zu erkennen. Im nächstgrößeren umgebenden Labyrinth beträgt der Linienabstand $80\ \text{nm}$. Hier ist die Ordnung gut, da hier gerade der doppelte Abstand der natürlichen Korrelationslänge vorliegt. Im dritten Ring, bei $160\ \text{nm}$ Linienabstand ist nur noch eine Orientierung an der Linie selbst zu erkennen, während die Ordnung

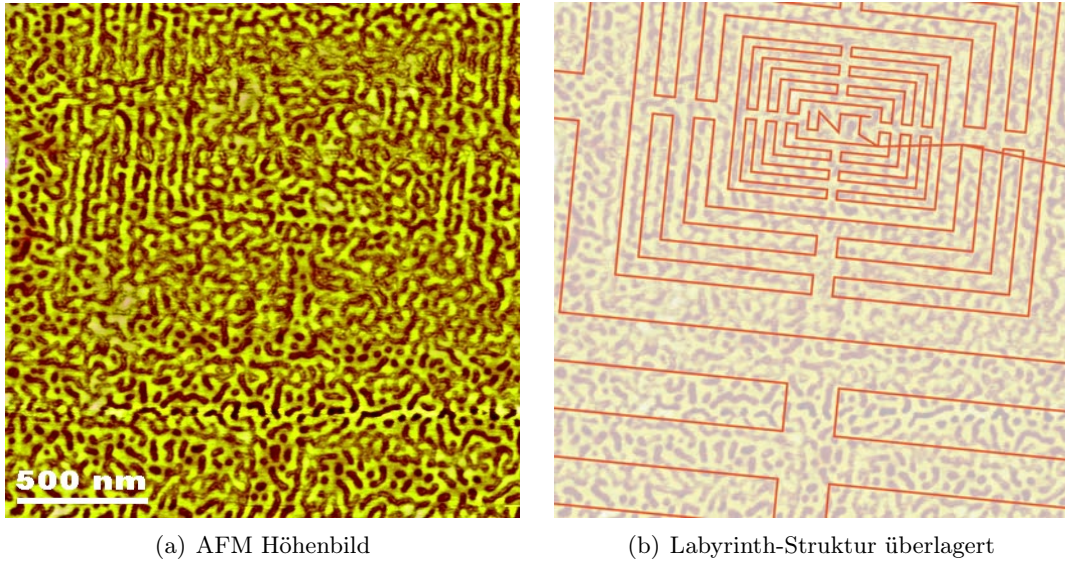


Abbildung 5.7: a.) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Topographiebild eines SBS-Films auf einer Labyrinthstruktur, aufgenommen im Tapping-Modus. Die Schichtdicke beträgt 15 nm. In Bild b.) wurde das graphische Layout der Struktur als Orientierungshilfe überlagert. Im inneren Labyrinth sind die Phasen ungeordnet, da die Linien hier zusammengelaufen waren. Im nächsten Labyrinth beträgt der Linienabstand mit 80 nm das Doppelte des natürlichen Phasenabstands. Hier ist die Ordnung bei den senkrecht verlaufenden Linien gut.

daneben schnell verschwindet. Man erkennt, daß die Ordnung sehr kurzreichweitig ist, und nach maximal einer Wiederholungseinheit verschwindet.

Um die Abhängigkeit der Ordnung vom Linienabstand analysieren zu können, wurde eine Fächerstruktur entworfen, in der sich 40 Linien in einem Punkt schneiden und so einen Abstandsgradienten von 0 bis zu einem bestimmten Wert bilden, der von der absoluten Strukturgröße abhängt (Abbildung 5.8). Um den ordnenden Einfluß der Struktur auf eine SBS-Schicht quantitativ zu analysieren, wurden entlang der Y-Achse des Fächers schmale Streifen aus den AFM-Höhenbildern der Blockcopolymerschicht extrahiert und daraus ein in Y-Richtung gemitteltes X-Höhenprofil erstellt (Abbildung 5.9). An den X-Profilen in verschiedenen Y-Positionen war bereits erkennbar, ob sich die Phasen des SBS an der Struktur ausgerichtet hatten. Bei guter Ausrichtung konnte man eine deutliche periodische Topographie erkennen, während sich diese bei zufälliger Ausrichtung herausmittelte und sich ein flaches Höhenprofil ergab. Die Fouriertransformation wurde mit einem kommerziellen Bildanalyseprogramm (Image Metrology, Scanning Probe Image Processor SPIP V2.3) durchgeführt und ergab Spektren, die mit einem wissenschaftlichen Datenanalyseprogramm gefittet wurden (Microcal Origin V6.1). Die Fitfunktion bestand aus einem exponentiell abfallenden Teil, um den Untergrund zu separieren und einem Lorentz-Peak, um die Wellenlänge und die Intensität der Konzentrationsfluktuation zu bestimmen. Die Fitfunktion lautete:

$$y(x) = P1 + P2 \cdot e^{-x/P3} + \frac{2 \cdot P4}{\pi} \cdot \frac{P5}{4(x - P6)^2 + P5^2} \quad (5.3)$$

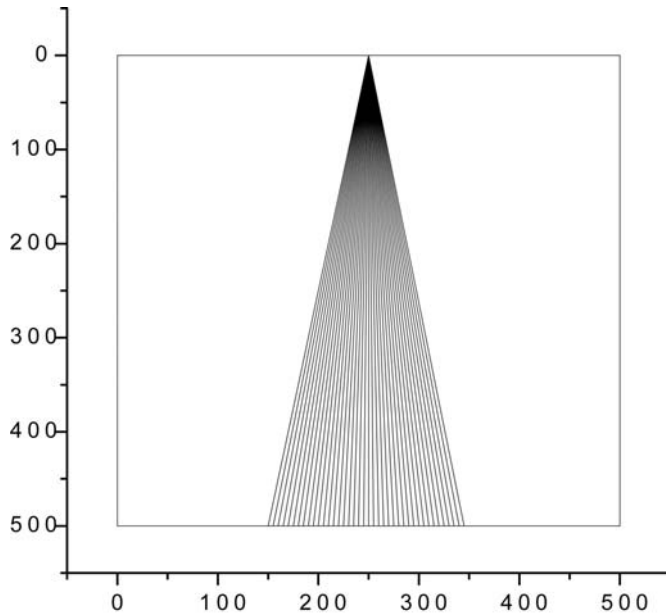


Abbildung 5.8: Strukturierungsvorlage des Fächers. Die Struktur besteht aus 40 Linien, die sich in einem Punkt treffen und so ein Gradientenmuster bilden. Die Achsen zeigen den X- und Y-Wertebereich des Strukturierungsprogrammes.

Der Fitparameter $P1$ ist ein linearer Offset, $P2$ und $P3$ bestimmen die Form des exponentiell abfallenden Untergrunds. Der Parameter $P4$ ist die Fläche der Lorentzkurve, $P5$ die Halbwertsbreite (FWHM) und $P6$ die X-Position des Peaks. Von Interesse sind hierbei die Halbwertsbreite und die Peakposition. Die Peakposition gibt an welche laterale Frequenz, also wieviele Wiederholungseinheiten pro Mikrometer die periodische Phasenseparation des SBS hat. Die Korrelationslänge erhält man durch Inversion dieser Frequenz. Die Halbwertsbreite gibt an, wie gut die Ordnung bei diesem Abstand ist. Ein niedriger Wert bedeutet eine geringe Variation der Frequenz, was einer guten Ordnung entspricht, während die Variation bei schlechter Ordnung größer wird und die Halbwertsbreite zunimmt. Durch die Mittelung in einem X-Streifen über jeweils 25 Pixel in Y-Richtung ergeben sich aus einer AFM-Aufnahme bei Bildgrößen von 510×510 Pixel² etwa 20 Spektren. Jeder Streifen schneidet ein trapezförmiges Stück aus dem Fächer. Bei einem Öffnungswinkel des Fächers von 18° ändert sich unabhängig von der Y-Position nach 25 Pixeln in Y-Richtung die Breite um 8 Pixel. Der relative Fehler $\Delta x/x$ ist also am größten an der schmalen Spitze des Fächers und minimal an dessen breiter Basis. Mit der Auswertung der Profile wurde bei einem Linienabstand von ca. 20 nm begonnen. Die aus den Spektren erhaltenen Werte für den gemessenen Phasenabstand relativ zum ungestörten Phasenabstand L/L_0 und die Halbwertsbreite wurden über dem Liniennabstand des Fächers an der Meßposition aufgetragen (Abbildungen 5.11 und 5.12). Theoretisch wird erwartet, daß sich die Phasen in der Nähe ihrer natürlichen Korrelationslänge und ganzzahligen Vielfachen davon, an der Struktur ausrichten, während sie bei inkommensurablen Abständen zufällig orientiert sind. Die natürliche Korrelationslänge L_0 des verwendeten SBS wurde durch die manuelle Vermessung mehrerer AFM-Aufnahmen ungestörter Phasenseparationen, wie z.B. die in Abbildung 5.4, zu $L_0 = 40 \pm 5$ nm bestimmt.

Abbildung 5.10 ist ein aus drei Aufnahmen zusammengesetztes AFM-Höhenbild mit einer Höhe von $9,8 \mu\text{m}$ und einer Breite von $4 \mu\text{m}$, das einen fast vollständigen Fächer in

einer SBS-Schicht zeigt. Das Muster wurde mit Nanografting von PS-Brush in PB-Brush hergestellt. Die Schichtdicke wurde mit dem Reflektometer und einer AFM-Messung an einer entnetzten Stelle, ähnlich wie in Abbildung 5.3, auf 15 nm bestimmt. Der Umriß des Fächers wurde in der Abbildung zur besseren Orientierung durch weiße Linien eingezeichnet.

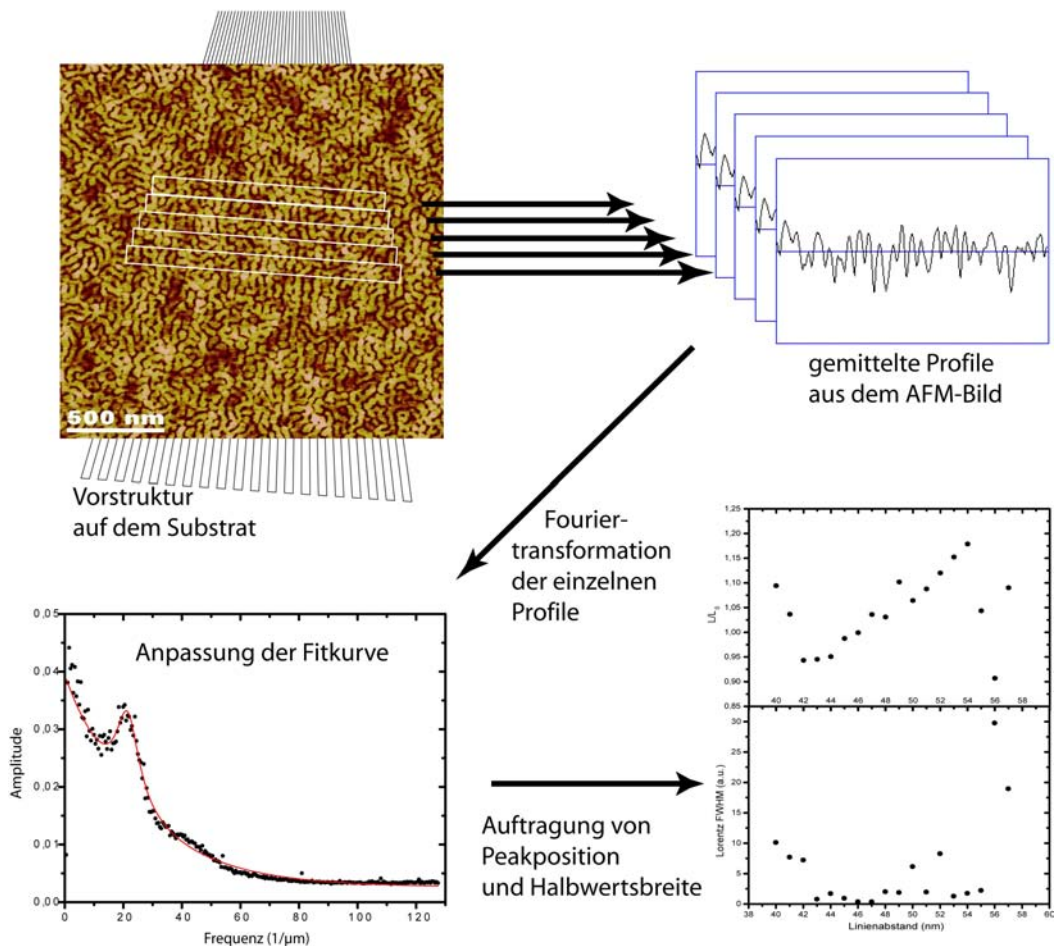


Abbildung 5.9: Auswertung der Ordnung der SBS-Phasen. Aus den Höhenbildern der auf den Fächerlinien angeordneten SBS-Phasen wurden Streifen von etwa 25 Pixel Höhe und einer Breite, die der des Fächers an der jeweiligen Y-Position entspricht, aus den AFM-Bildern extrahiert (links oben). Die ungeordneten Bereiche rechts und links des Fächers wurden nicht mit einbezogen. Aus diesen Ausschnitten wurden jeweils in Y-Richtung über die 25 Pixel gemittelte Höhenprofile erstellt (rechts oben). Die Profile wurden fouriertransformiert und an die so gewonnenen Spektren Lorentzkurven angepaßt (links unten). Die Peakpositionen und Halbwertsbreiten der gefitteten Kurven wurden schließlich über dem Linienabstand des Fächers aufgetragen (rechts unten.)

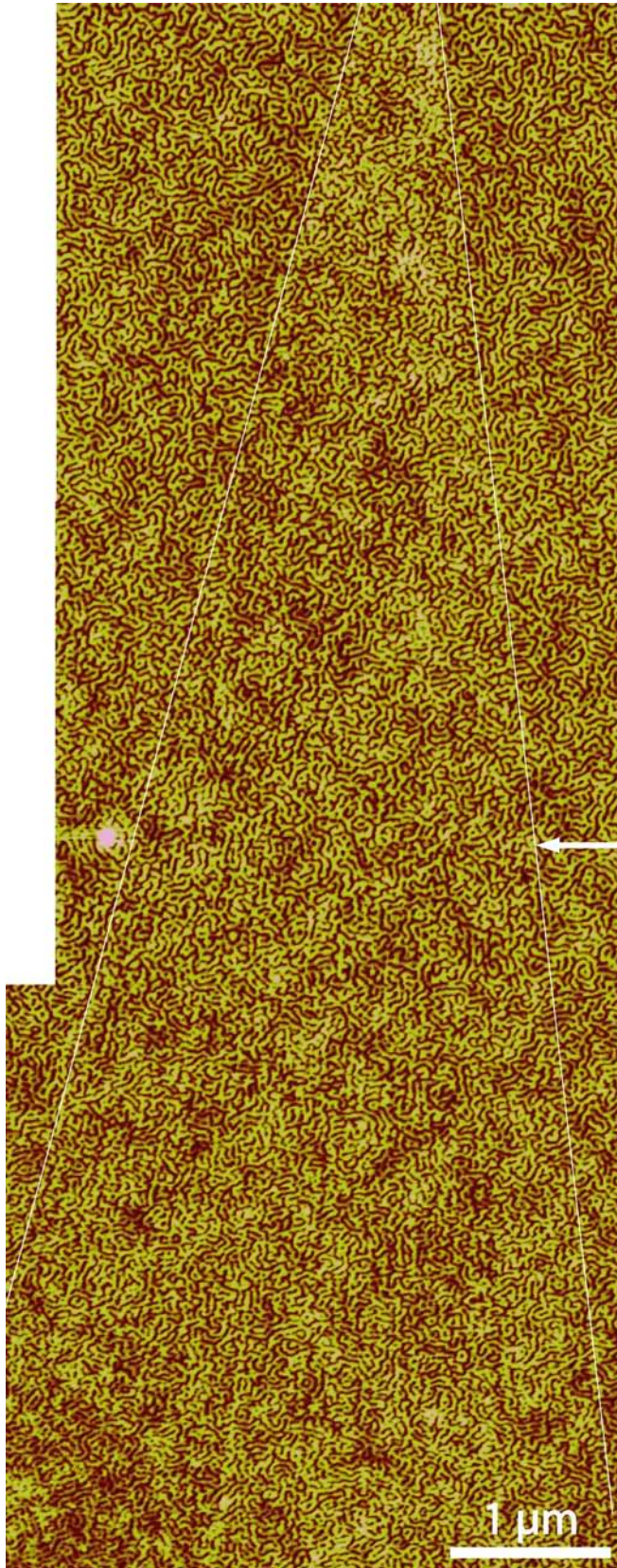


Abbildung 5.10: SBS-Schicht auf einem mit der Fächerstruktur editiertem Brushsubstrat. Aus drei AFM-Aufnahmen zusammengesetztes Bild mit $4 \times 9,8 \mu\text{m}^2$ Größe. Man erkennt, daß sich die SBS-Phasen unterhalb der Mitte (Pfeil) an den Strukturlinien orientieren. In diesem Bereich paßt der Abstand der Fächerlinien am Besten zur Größe der separierten Phasen des SBS. Ober- und unterhalb ist die Ordnung wesentlich schlechter. Über die Fläche des Fächers wurden von oben nach unten schmale waagerechte Streifen ausgeschnitten und in X-Richtung fouriertransformiert. Aus den so gewonnenen Spektren konnte die Qualität der Ordnung entlang der Y-Richtung des Fächers, also abhängig vom Linienabstand qualitativ bestimmt werden (Abbildung 5.9).

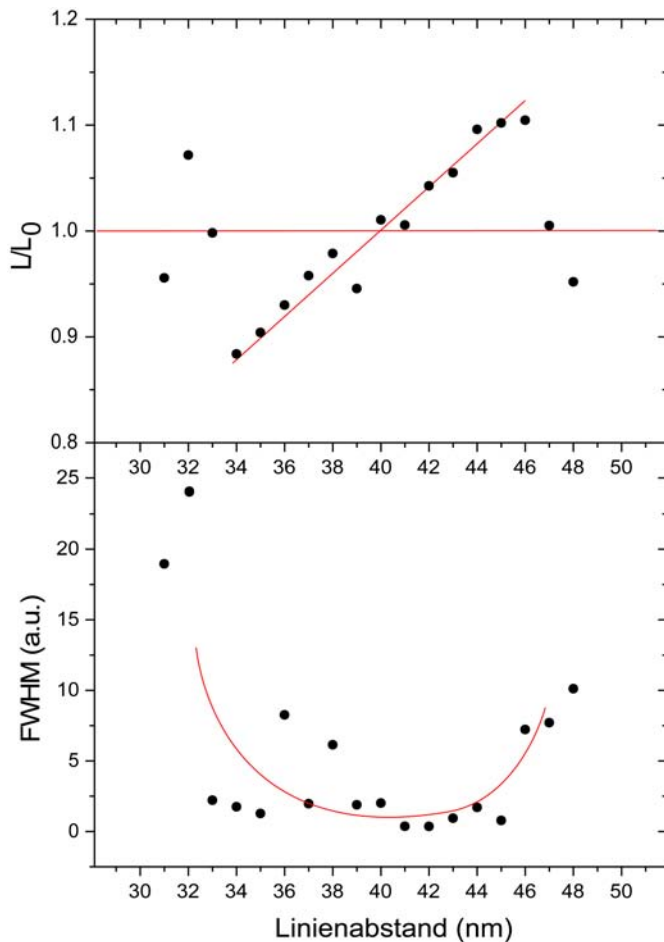


Abbildung 5.11: Oben: Verhältnis der Abstände der am Fächer orientierten Phasen L zum Abstand der ungestörten Phasen L_0 , aufgetragen über dem Linienabstand der Vorstruktur. Die Korrelationslänge der Phasen des SBS läßt sich durch den Einfluß der Vorstrukturierung des Substrats bis auf ca. 34 nm komprimieren und bis 46 nm expandieren. Das zeigt der lineare Anstieg der Werte von 34 bis 46 nm, verdeutlicht durch die rote Linie. Darüber und darunter sind die Werte zufällig verteilt, da hier die zu kleinen, bzw. zu großen Linienabstände des Fächers die Phasen nicht zu ordnen vermögen.

Unten: Die Qualität der Ordnung läßt sich anhand der Halbwertsbreite der gefitteten Peakfunktion ablesen. Ist der Peak schmal, gibt es nur geringe Variation der Korrelationslänge, d.h. die Ordnung ist gut, hier von ca. 34 bis 46 nm Linienabstand. Darüber und darunter nimmt die Halbwertsbreite zu, auch hier durch die rote Kurve verdeutlicht.

An der Spitze des Fächers sind die horizontal liegenden Zylinder der SBS-Schicht nicht an den Linien angeordnet, da der Abstand der Linien zu gering ist und die zusammenlaufenden Linien eine ausgedehnte Fläche bilden. Bei einer Breite von etwa $1,4\ \mu\text{m}$ ergibt sich bei 40 Linien eine Periodizität („Pitch“, Linienbreite plus Linienabstand) von ca. 34 nm. Die PS-Zylinder können sich ab diesem Abstand an den Linien anordnen. Wird der Pitch größer als 46 nm, ist der Abstand zwischen den Linien so weit angewachsen, daß sich die SBS-Ketten zu stark strecken müßten, um die beiden PS-Blöcke auf zwei benachbarte PS-Brushlinien anordnen zu können. Deshalb orientieren sich die PS-Zylinder oberhalb 46 nm nicht mehr an der Struktur. Das „Einrasten“ der SBS-Phasen an der Struktur ist an der Halbwertsbreite der gefitteten Lorentzfunktion zu erkennen, die bei guter Ordnung schmale Maxima mit geringer Halbwertsbreite aufweist, was auf geringe Variation der Korrelationslänge schließen läßt. In Bereichen in denen die Korrelationslänge inkommensurabel zum Linienabstand der Vorstruktur ist, sind die Domänen ungeordnet und die Halbwertsbreite ist groß und fluktuiert. Die SBS-Phasen liegen hier in beliebigen Winkeln bezüglich der Schnittlinien an denen die Profile gemessen werden. Daher kommen beliebige Abstände ohne Periodizität in den Profilen vor. Ein geringer Einfluß der natürlichen Korrelationslänge ist dennoch feststellbar, was zu einer Fluktuation der gemessenen Periodizitäten um den Wert L_0 herum führt.

Ab einer Breite der Fächerstruktur von ca. $3,2\ \mu\text{m}$ ergibt sich ein Pitch der struk-

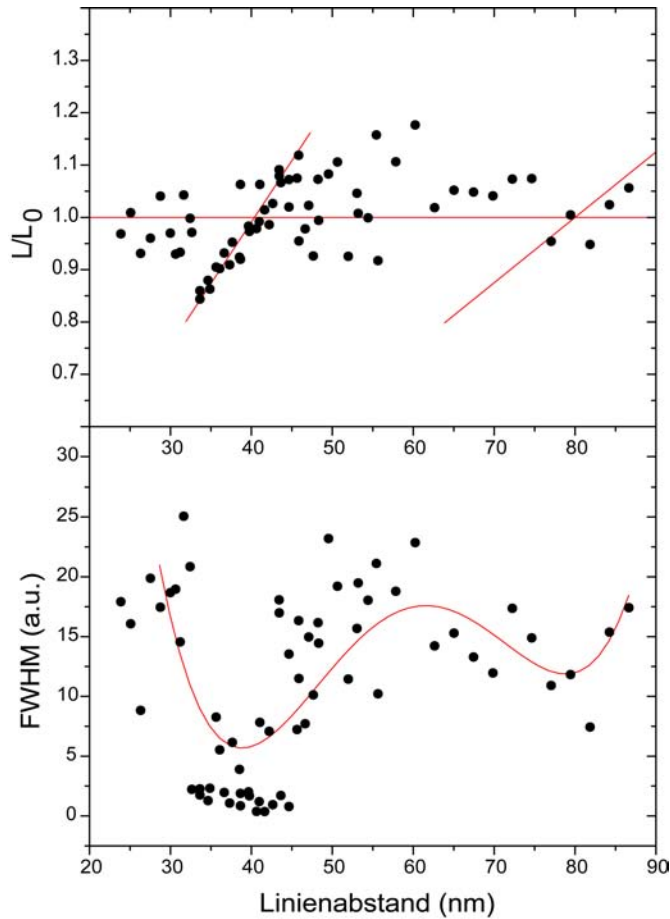


Abbildung 5.12: Verhältnis L/L_0 und Halbwertsbreite in einem Bereich bis zur doppelten Korrelationslänge bei 80 nm Linienabstand, bei dem zwischen zwei Linien ein weiterer PS-Zylinder Platz findet. Die zweite Ordnung ist andeutungsweise erkennbar, auch in der leichten Abnahme der Halbwertsbreite. Die roten Linien dienen nur der Verdeutlichung der beschriebenen Merkmale.

turierten Linien von etwa 80 nm, bei dem zwischen zwei auf den Linien angeordneten PS-Zylindern ein weiterer Zylinder Platz findet. Deshalb sollte sich in diesem Bereich wieder eine Ordnung der PS-Zylinder an der Struktur einstellen, was in Abbildung 5.12 in erster Näherung erkennbar ist. Die erste Ordnung bei 40 nm ist in an der geringen Halbwertsbreite sehr gut erkennbar, während die zweite Ordnung nur noch schwach ausgeprägt ist. Das bestätigt, daß die Ordnung innerhalb der Blockcopolymerschicht nur sehr kurze Reichweite hat. Die waagerechte rote Linie im oberen Diagramm symbolisiert die natürliche Korrelationslänge, die bei 40 und 80 nm von Geraden mit der Steigung 1 bzw. 0.5 geschnitten wird, entsprechend dem einfachen bzw. doppelten Linienabstand des Fächers.

Als nächstes sollte das Verhalten der SBS-Blockcopolymerschichten auf Silan-SAM-beschichteten Siliziumwafern untersucht werden.

5.2.3 SBS-Schichten auf OTS-SAMs

Der auf einem Siliziumsubstrat präparierte OTS-SAM hat eine Schichtdicke von etwa 2 nm. Wie in Kapitel 4.5 beschrieben, zeigt die Probenoberfläche nach der Strukturierung mittels Nanoshaving deutlichen Materialkontrast zwischen der polaren SiO_x -Oberfläche und dem unpolaren OTS-SAM mit seiner CH_3 -Terminierung.

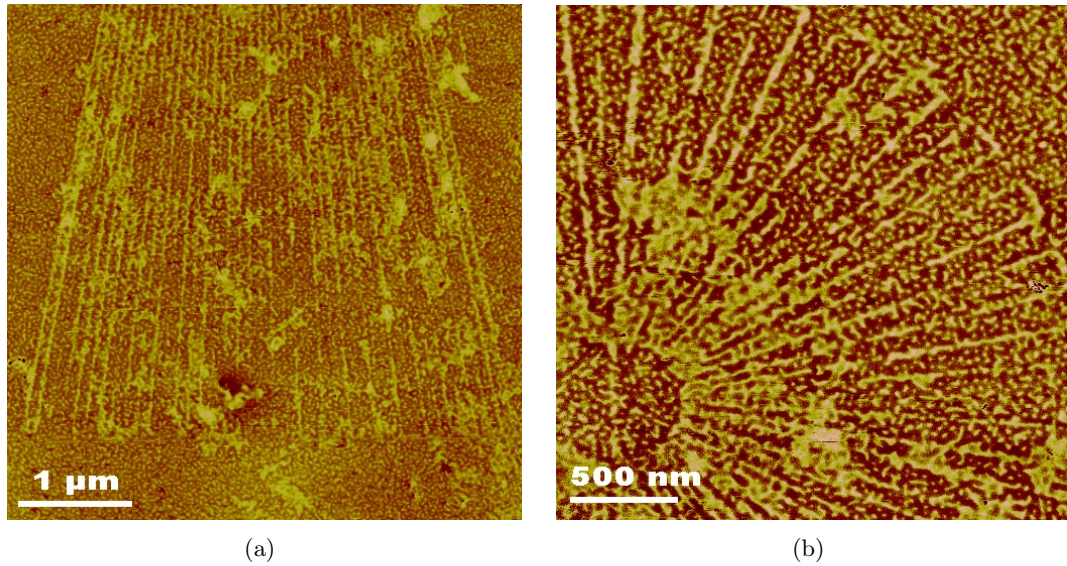


Abbildung 5.13: AFM-Phasenkontrastbilder einer SBS-Schicht auf einem durch Nanoshaving strukturierten OTS-SAM. In a.) ist der untere Teil einer Fächerstruktur abgebildet. Die PS-Domänen (helle Linien) sind an die darunterliegende Siliziumoxidoberfläche angeordnet. In b.) ist ein Teil einer Rad-Struktur abgebildet, bei der sich ebenfalls die PS-Zylinder an die strukturierten Linien angeordnet haben. Der Linienabstand beträgt am inneren Radius 30 und am äußeren 170 nm. Bei Vergrößerung des Abstandes entstehen stehende, aber keine weiteren liegenden PS-Zylinder zwischen den Linien entstehen.

Präpariert man auf diese strukturierte Probe eine dünne SBS-Schicht, so zeigt sich auch hier, wie schon im Fall der strukturierten Polymer-Brush-Oberflächen, daß die Morphologie von vorstrukturierten Mustern beeinflusst werden kann. Allerdings bildet sich auf der CH_3 -terminierten Oberfläche des OTS eine andere Morphologie, als auf dem Brush. Harrison et al. [116] zeigten, daß PB-Moleküle und damit auch die PB-Mikrodomänen einer Blockcopolymerschicht die polare Siliziumoxidoberfläche bevorzugen. In der Arbeit von Knoll et al. [65] wurde gezeigt, daß bei unterschiedlich dicken SBS-Schichten immer eine etwa 10 nm dicke lamellare PB-Schicht auf dem Siliziumsubstrat existiert (Abbildung 2.9). Auf einem OTS-SAM mit unpolaren CH_3 -Endgruppen gibt es keine dominierende attraktive Wechselwirkung zwischen einem der beiden Polymerblöcke des SBS und der Oberfläche. Aufgrund des größeren PB-Anteils in dem verwendeten SBS-Molekül und der fehlenden Affinität zwischen PB und OTS, zeigten sich in der oberflächennahen SBS-Schicht, im Vergleich zur PB-Brushoberfläche, kürzere PS-Zylinder. In Abbildung 5.13 sind AFM-Phasenbilder einer etwa 16 nm dicken SBS-Schicht auf durch Nanoshaving in OTS erzeugten Strukturen dargestellt. Die strukturierte Linienbreite betrug etwa 30 nm. Abbildung 5.13(a) zeigt den unteren Teil einer Fächerstruktur. Auf den Linien liegen die härteren (weniger viskoelastischen) PS-Zylinder und diese werden im $4,8 \times 4,8 \mu\text{m}^2$ großen Phasenkontrastbild hell angezeigt. Aufgrund der Affinität der PB-Komponente der SBS-Schicht zur freigelegten SiO_x -Oberfläche, bilden sich entlang der strukturierten Linien an der Oberseite der SBS-Schicht PS-Zylinder. Auf der OTS-Oberfläche erscheinen nur kurze liegende und vertikale PS-Zylinder, die

als helle Punkte erkennbar sind. Der Grund für die kürzeren, bzw. vertikalen Zylinder auf dem OTS-SAM liegt vermutlich darin, daß sich die PS-Komponente nicht nur auf die SiO_x -Oberfläche, sondern auch auf dem OTS-SAM ablagert. Die PS-Zylinder bilden sich jedoch nur entlang der strukturierten Linien in der oberflächennahen Schicht. Auf dem SAM sind hingegen vermutlich nur Teilstücke der horizontal liegenden Zylinder im oberflächennahen Bereich der SBS-Schicht abgebildet.

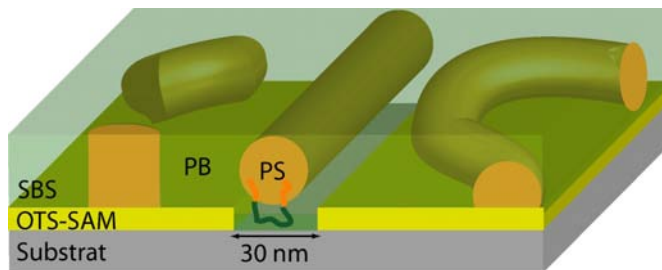


Abbildung 5.14: Schema der Bildung eines angeordneten PS-Zylinders in der SBS-Schicht entlang einer durch Nanoshaving freigelegten Siliziumoxidoberfläche in einem OTS-SAM. Aufgrund der Haftung der PB-Komponente an der SiO_x -Oberfläche bildet sich ein PS-Zylinder entlang der Linie. Auf der umgebenden OTS-Schicht bildet das SBS kurze horizontale PS-Zylinder und vertikale PS-Zylinder, die auch auf der OTS-Schicht liegen bzw. stehen können.

Dies erklärt auch, weshalb die PS-Domänen entlang der strukturierten Linien eine variierende Breite aufweisen, und in Teilen der Linien keine PS-Zylinder erkennbar sind. Das in der oberflächennahen SBS-Schicht liegende PS kann in gewissem Maße die rechts und links der strukturierten Linie befindliche OTS-Schicht überdecken. Dies führt zu einer teilweisen Verbreiterung bzw. Unterbrechung der Anordnung der PS-Zylinder entlang der Linien. In Abbildung 5.13(b) ist auf einer Bildfläche von $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ ein Teil einer Rad-Struktur zu erkennen. Die Morphologie der SBS-Schicht entspricht der in Abbildung 5.13(a). An den radial nach außen laufenden strukturierten Linien erkennt man, daß sich aufgrund des charakteristischen Pitches der PS-Zylinder von 40 nm, bis ca. 35 nm Abstand zwischen den Linien kein PS-Zylinder bildet. Bei etwa 50 nm findet ein Zylinder zwischen den Linien Platz, bei 100 nm zwei, und bei 150 nm drei PS-Zylinder. Dies zeigt, daß auch eine strukturierte OTS-Schicht einen Einfluß auf die Anordnung der Zylinder hat.

5.3 Untersuchung von PEO-PI-PEO-Schichten

Als alternatives Blockcopolymer wurde Polyethylenoxid-b-Polybutadien-b-Polyethylenoxid (PEO-PI-PEO) auf funktionalisierten Substraten untersucht. Das Polymer hatte molare Massen von $M_{PEO} = 12,3 \text{ kg/mol}$ und $M_{PI} = 43,4 \text{ kg/mol}$ (Polymer Standards Service). Als Substrate kamen PB-Brush- und OTS-SAM-beschichtetes Silizium zum Einsatz, in die mit Nanoshaving SiO_x -Strukturen geschrieben wurden. Das PEO-PI-PEO-Blockcopolymer hat im Gegensatz zum SBS mit der PEO-Komponente einen sehr polaren Block. Das Ziel war, eine Anordnung der Blöcke an den Strukturen durch die Affinität des polaren PEO zum Siliziumoxid und des unpolaren PI zum

PB-Brush, bzw. zum CH₃-terminierten SAM zu erreichen. PEO zeigt je nach Temperatur und Massenanteil im Gegensatz zur amorphen PI-Komponente kristalline Eigenschaften [117]. Das PEO-Homopolymer hat eine Kristallisationstemperatur von ca. 40–50°C [112, 118] und eine Glasübergangstemperatur von etwa –40°C [112]. Bei einem PEO-PI-Diblockcopolymer mit ähnlichen Blocklängenverhältnissen wurden Kristallisationstemperaturen von etwa 52°C gefunden. Die PEO-PI-Blockcopolymere liegen im thermodynamischen Gleichgewicht, also unterhalb von 52°C lamellar-kristallin vor [119]. Das PEO-Homopolymer liegt bei Raumtemperatur kristallin vor, befindet sich aber oberhalb seiner Glasübergangstemperatur. Oberhalb der Kristallisationstemperatur ist das Polymer amorph [38]. Bei einem Blockcopolymer, das neben der PEO-Komponente noch eine nicht kristallisationsfähige Komponente wie z.B. Polyisopren (PI) enthält, hängt die Kristallisationstemperatur der PEO-Komponente stark von deren molarem Massenanteil ab. Schmalz [118] fand bei einem molaren Massenanteil von 40 % der PEO-Komponente in einem PB-PI-PEO Triblockcopolymer eine Kristallisationstemperatur der PEO-Komponente von ca. 40°C. Da bei dem in dieser Arbeit verwendeten PEO-PI-PEO-Blockcopolymer die PEO-Komponente einen molaren Massenanteil von etwa 36 % hat, liegt die Kristallisationstemperatur der PEO-Komponente ebenfalls deutlich oberhalb der Raumtemperatur. Die Morphologie, die ein amorphes, semikristallines Blockcopolymer bildet hängt vom Wechselspiel der Mikrophasenseparation in der Schmelze und der Kristallisation der kristallisationsfähigen Komponente ab [118, 120].

5.3.1 Entnetzung und Kristallisation von PEO-PI-PEO-Schichten

Das PEO-PI-PEO-Blockcopolymer wurde mit einer Konzentration von 0,25 Gewichtsprozent in Toluol gelöst und mit Spincoating bzw. Eindampfen auf das Substrat aufgebracht und anschließend durch Vapour Annealing in Toluoldampf nachbehandelt. Innerhalb der Toluoldampf-atmosphäre kann das Blockcopolymer seine amorphe mikrophasenseparierte Morphologie annehmen (z.B. PEO-Zylinder in einer PB-Matrix). Durch den raschen Entzug des Lösungsmittels am Ende des Vapour Annealing kann verhindert werden, daß das PEO kristallisiert und somit die gebildete Morphologie im trockenen Film eingefroren wird. Diese getrockneten Filme sind zunächst auf einer Zeitskala von Stunden stabil, da sich jedoch beide Polymerblöcke bei Raumtemperatur oberhalb ihres Glasübergangs befinden, sind weitere Reorganisationsprozesse möglich. In einigen Fällen wurde beobachtet, daß die Polymerfilme innerhalb von einigen Stunden bei Raumtemperatur entnetzten oder Kristallisation zeigten. In beiden Fällen bilden sich dadurch Strukturen mit Größen im Mikrometerbereich aus.

In Abbildung 5.15 sind ein 20×20 µm² und ein 22×22 µm² großes AFM-Topographiebild von PEO-PI-PEO-Schichten auf einem PB-Brush dargestellt. Da sowohl die Probenpräparation als auch die AFM-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, die über der Glasübergangstemperatur beider Komponenten und unterhalb der Kristallisationstemperatur der PEO-Komponente des Blockcopolymers liegt, konnten sich hier entsprechende Prozesse abspielen. In Abbildung 5.15(a) ist eine zu dendritischen Strukturen mit orthogonaler Symmetrie kristallisierte PEO-PI-PEO-Schicht dargestellt, ausgelöst durch heterogene Nukleation an mehreren Stellen. Zwischen den Dendriten ist bis auf einige durch Pinning festgehaltene Reste keine Polymerschicht mehr vorhanden. Bei der Kristallisation des Blockcopolymers strecken sich die Polymerketten der PEO-

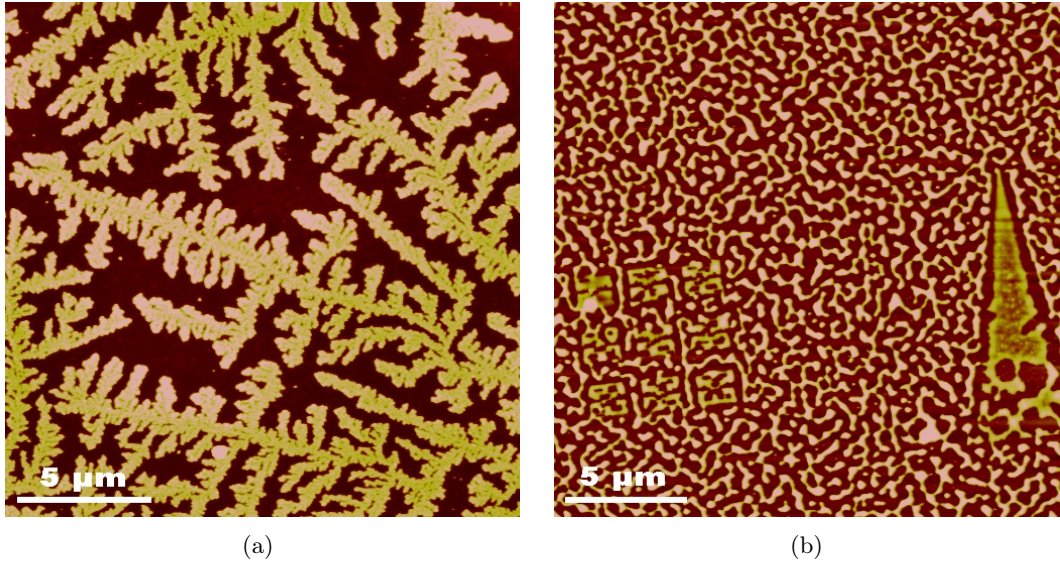


Abbildung 5.15: Im Tapping-Modus aufgenommene AFM-Topographiebilder einer PEO-PI-PEO-Blockcopolymerschicht auf einem PB-Brush. In a.) ist die PEO-PI-PEO-Schicht zu dendritischen Strukturen mit orthogonaler Symmetrie kristallisiert (Höhenskala 30 nm). Zwischen den Dendriten ist bis auf einige gepinnte Rückstände keine Polymerschicht mehr vorhanden. In b.) ist die PEO-PI-PEO-Schicht entnetzt (Höhenskala 30 nm). Man erkennt eine Split-3-INT-Labyrinthgruppe und eine Fächerstruktur, die durch Pinning beim entnetzen der Schicht entstanden sind.

Komponenten und ordnen sich, wie in Abbildung 5.16 links schematisch dargestellt, parallel aneinander. Aufgrund der Affinität der PI-Komponente des Blockcopolymers zur PB-Brushoberfläche liegt die kristalline PEO-Schicht vermutlich lamellar zwischen amorphen PI-Schichten. Am Rand dieser Strukturen ordnen sich aus dem amorphen PEO-PI-PEO-Polymer weitere Moleküle an die kristalline Schicht an, was zum lateralen Wachstum der Strukturen führt. In Abbildung 5.15(b) ist eine entnetzte ca. 9 nm dicke PEO-PI-PEO-Schicht zu erkennen. Das Entnetzen einer PEO-PI-PEO-Schicht ist auch bei dickeren Schichten, aufgrund der unterhalb der Raumtemperatur liegenden Glasübergangstemperaturen beider Komponenten und der damit verbundenen großen Diffusionskonstanten wahrscheinlicher, als beispielsweise bei dem SBS-Blockcopolymer.

Typischerweise werden bei dieser Probenpräparation Korrelationslängen von 350–450 nm zwischen den entnetzten Bereichen beobachtet. Die PEO-PI-PEO-Schicht zeigt hier keine scharfkantigen Strukturen und liegt in den entnetzten Bereichen vermutlich amorph vor. Aufgrund der Affinität des PI zur Grenzfläche an Luft und zum PB-Brush liegt die PEO-Komponente in den entnetzten Bereichen vermutlich im Inneren, umhüllt von der PI-Komponente. Nach einigen Stunden bildet aber auch ein entnetzter Film durch Kristallisation scharfkantige Strukturen aus. Wenige Nanometer dicke PEO-PI-PEO-Schichten mit einer homogenen Schichtdicke auf einem PB-Brush sind also bei Raumtemperatur instabil und können durch den dynamischen Prozeß der Entnetzung in einen Gleichgewichtszustand relaxieren. Eine ausgeprägte zylinderförmige Morphologie wie beim SBS konnte bei den Untersuchungen an dem PEO-PI-PEO-Blockcopolymer in

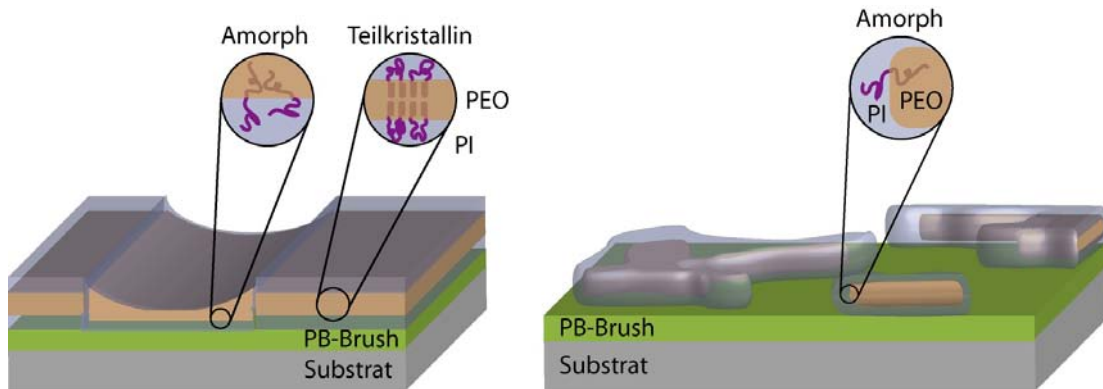


Abbildung 5.16: Links ist das Schema der Kristallisation der PEO-Schicht des PEO-PI-PEO-Blockcopolymers dargestellt. Die PEO-Schicht zwischen den PI-Schichten besteht aus parallel angeordneten PEO-Ketten. Einige PEO-PI-PEO-Moleküle mit einer möglichen Konfiguration sind in der Vergrößerung eingezeichnet. In den Zwischenräumen liegt das Blockcopolymer noch amorph vor [118]. Rechts ist die entnetzte PEO-PI-PEO-Schicht schematisch dargestellt. In den benetzten Bereichen liegt das Blockcopolymer amorph und phasensepariert mit der PEO-Komponente im Inneren, umhüllt von der PI-Komponente, vor. In der Vergrößerung ist eine mögliche Konfiguration der Moleküle eingezeichnet.

dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

5.3.2 Anordnung des PEO-PI-PEO auf strukturierten Substraten

Mit Nanoshaving strukturierte Brushes

Da die PEO-Komponente im Gegensatz zur PI-Komponente des Blockcopolymers polar ist, sollte ein auf der Oberfläche durch Nanoshaving hervorgerufener Materialkontrast zwischen einem polaren und einem unpolaren Bereich zu einer Anordnung der PEO-PI-PEO-Morphologie auf der Probe führen. Um diesen Materialkontrast zu erzielen, wurde in der vorliegenden Arbeit Nanoshaving in PB-Brushschichten und OTS-SAMs auf Siliziumsubstraten durchgeführt. Die Oberfläche eines PB-Brush und eines OTS-SAM ist unpolar, während die durch Nanoshaving freigelegte Siliziumoxidoberfläche polar ist. Auf einer strukturierten Linie sollte also die polare PEO-Komponente zu liegen kommen.

In Abbildung 5.17 ist eine PEO-PI-PEO-Schicht auf einem vorstrukturierten Substrat, kurz nach der Präparation dargestellt. Das ca. $25 \times 22 \mu\text{m}^2$ große Bild (Höhenskala 10 nm) zeigt eine etwa 7 nm dicke Schicht, die auf durch Nanoshaving erzeugten Strukturen in PB-Brush präpariert wurde. Es zeigen sich die Linien der Fächer- und großen Labyrinth-Struktur heller (PEO-Bereich), d.h. höher als die Umgebung (PI-Bereich). Die $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ große Fächerstruktur links im Bild wird von einer hellen Linie durchzogen, welche vor dem Nanoshavingprozeß beim Justieren der AFM-Spitze entstanden sein muß. Es handelt sich um eine unbeabsichtigt strukturierte Linie. Bei der Fächerstruktur wird die Spitze heller angezeigt als der untere Teil der Struktur. Dies liegt daran, daß durch das Zusammenlaufen der Linien eine ausgedehnte Siliziumoxidoberfläche entstanden ist. Die PEO-Komponente bildet in diesem Bereich ebenfalls eine geschlossene Fläche, wodurch vermutlich eine geschlossene PI-Fläche an der Grenzfläche zur

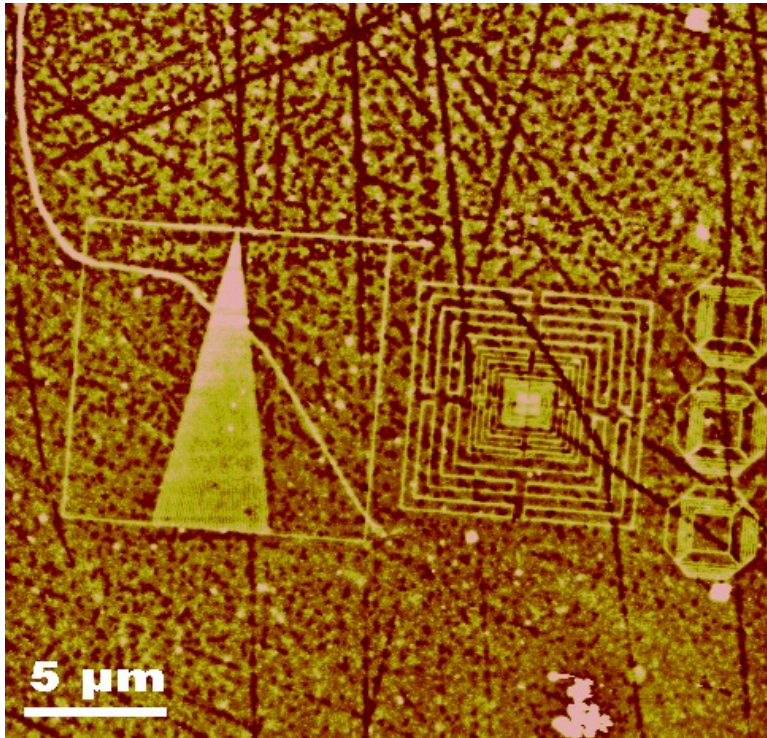


Abbildung 5.17: AFM-Phasenbild eines mit Spincoating hergestellten PEO-PI-PEO-Films auf einer PB-Brush-beschichteten strukturierten Siliziumprobe, kurz nach der Präparation. Das Polymer benetzt die Strukturen, wobei in der Umgebung die Entnetzung bereits einsetzt. Die Bildgröße ist ca. $25 \times 22 \mu\text{m}^2$, die Höhenskala beträgt 10 nm.

Luft entsteht. In der Umgebung der Strukturen sieht man bereits die charakteristischen Strukturen des entnetzten Films. Ebenso erkennt man die Polierkratzer des Siliziums, die als Nukleationszentren für die Entnetzung fungieren.

Im $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großen AFM-Topographiebild Abbildung 5.18(a) (Höhenskala 10 nm) ist der untere Teil der Fächerstruktur vergrößert abgebildet. Man erkennt bei größtem Linienabstand PI-Bereiche zwischen den Linien, die im Topographiebild dunkler erscheinen. An den 40 Linien haftet die PEO-Komponente, während sich zwischen den Linien die PI-Komponente befindet. Die Linienbreite beträgt ca. 70 nm und der Linienzwischenraum ca. 30 nm. Bei der Strukturierung durch Nanoshaving betrug die Linienbreite an dieser Stelle nur 40 nm während der Zwischenraum der Linien etwa 60 nm groß war. Die Blockcopolymermoleküle diffundieren aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zwischen der PEO-Komponente und dem Siliziumoxid zur strukturierten Linie und die zylinderähnlichen PEO-Domänen überlappen dabei vermutlich den Rand der Linie. Die PEO-PI-PEO-Morphologie ordnet sich nahezu perfekt auf dem Linienmuster an. Es fällt auf, daß die Qualität der Strukturübertragung nicht vom Linienabstand abzuhängen scheint. Der Befund steht in Gegensatz zur Situation beim SBS-Molekül (Abbildung 5.10). Die Tatsache, daß beliebige Periodizitäten der Vorstruktur toleriert werden liegt vermutlich daran, daß die PI-Komponente die Grenzfläche zum Substrat und zur Luft bevorzugt und daher eine horizontal lamellare Morphologie in der Schicht entsteht, die keine laterale Korrelationslänge bevorzugt. In Abbildung 5.18(b) ist die große Labyrinthstruktur gezeigt, ca. 3 Stunden nach der Präparation des Polymerfilms. Der Film ist entnetzt. Die beiden kleineren Labyrinth im Zentrum der Struktur sind noch benetzt, was mit Pinning aufgrund der Affinität des PEO zu dem hier fast vollständig freigelegten Substrat aufgrund der Liniendichte erklärt werden kann. Die Linienbreite

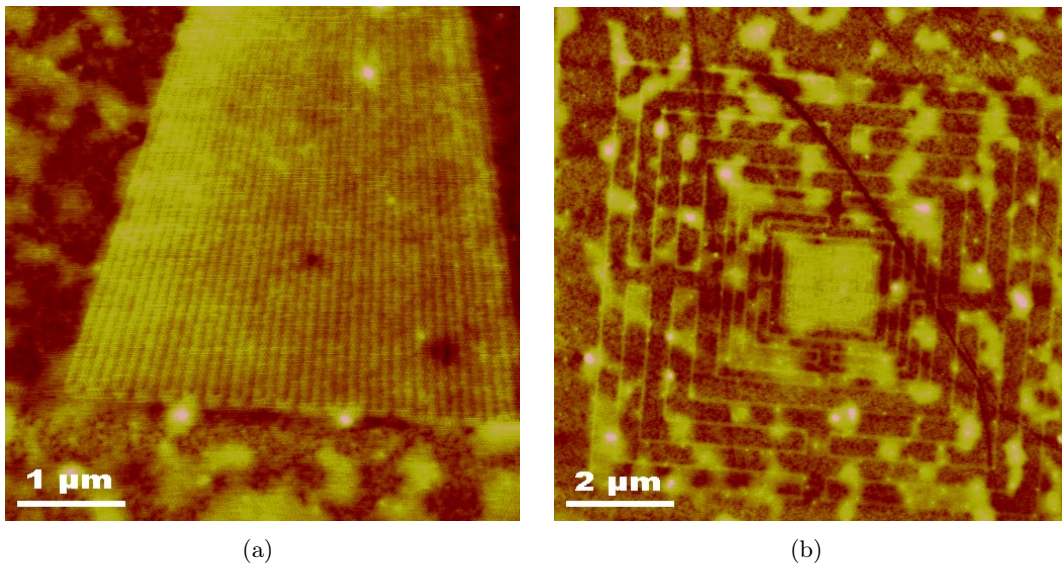


Abbildung 5.18: Im Tapping-Modus aufgenommene AFM-Topographiebilder einer PEO-PI-PEO-Blockcopolymerschicht auf einem strukturierten PB-Brush. Im unteren Teil des Fächers in a.) ist die Linienbreite ca. 70 nm, bei einem Zwischenraum von 30 nm. Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, Höhengkala 10 nm. Die Linienbreite betrug bei der Strukturierung 40 nm und der Zwischenraum 60 nm. Die Linien des großen Labyrinths in b.) waren bei der Strukturierung ca. 45 nm und nach der Präparation ca. 100 nm breit und nach 3 Stunden wie im $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Bild (Höhenskala 15 nm) nur noch ca. 60 nm. Dies liegt am Entnetzungsprozeß, der das Polymermaterial von den Linien abzieht, und in den als helle Flecken erkennbaren Tropfen konzentriert.

beträgt hier ca. 60 nm und ist ebenfalls breiter als bei der Strukturierung im PB-Brush mit 45 nm. Bei den beiden äußeren Labyrinth ist die Liniendichte so gering, daß sich hier keine vollständige Benetzung der Oberfläche zeigt.

Das zeigt, daß sich das System PEO-PI-PEO trotz seiner störenden Tendenz zur Entnetzung und Kristallisation sehr gut für eine Strukturübertragung eignet. Im Gegensatz zu SBS ist es wesentlich toleranter bezüglich der lateralen Linienbreiten und -abständen der Vorstruktur.

PEO-PI-PEO-Schichten auf SAMs

Als alternatives Substrat zu den Polymer Brushes wurden mit SAMs funktionalisierte Oberflächen untersucht. Frisch gereinigte Siliziumproben wurden durch Eintauchen in eine OTS/n-Hexan-Lösung CH_3 -terminiert. Durch Nanoshaving wurden polare SiO_x Strukturen in diesen OTS-SAM geschrieben. Auf solche Substrate wurden PEO-PI-PEO-Filme mit Spincoating aufgebracht und mit dem AFM untersucht. Unmittelbar nach der Präparation waren die Schichten sehr eben und die übertragenen Strukturen durch eine Variation in der Schichtdicke erkennbar. Bereits innerhalb einer Stunde begann das PEO-PI-PEO jedoch zu entnetzen und zu kristallisieren. Es bildeten sich, wie auf den Brushes, dendritische Kristalle mit orthogonaler Symmetrie und amorphe Strukturen. Der Film war auf den SAM-funktionalisierten Oberflächen offensichtlich we-

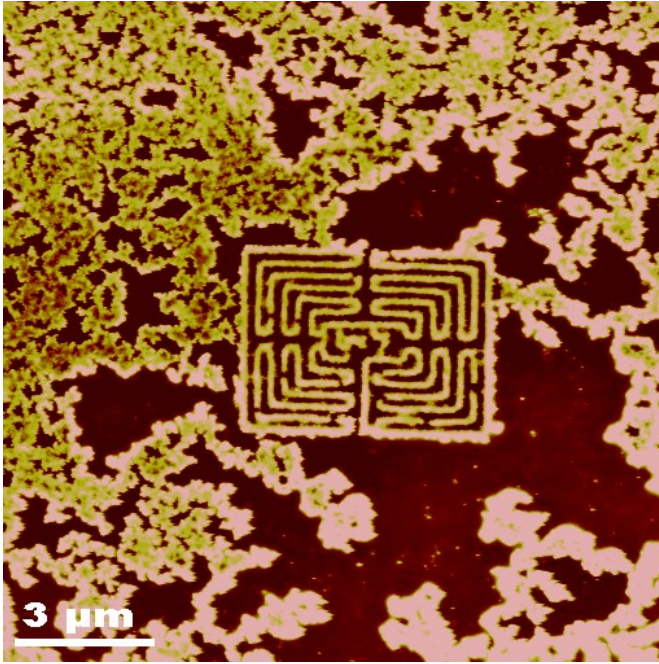


Abbildung 5.19: Durch chemisch heterogen strukturierten OTS-SAM gesteuerte Kristallisation in einer PEO-PI-PEO-Schicht $5,8 \times 4,2 \mu\text{m}^2$ große Labyrinthstruktur, auf der die PEO-Kristallisation stattgefunden hat. AFM-Topographiebild aufgenommen im Tapping-Modus mit einer Scanweite von $15 \mu\text{m}$ und einer Höhenskala von 15nm .

sentlich mobiler, so daß die Entnetzung das Polymer nicht von den polaren Strukturen abziehen konnte, sondern sich auf ihnen ablagerte und dort kristallisierte. Durch das Einbringen eines Scanfensters in die Schicht im Kontaktmodus wurde das Substrat freigelegt und eine Profilmessung zeigte, daß das PEO-PI-PEO auch hier fast vollständig von der Oberfläche entnetzt war und nur noch in den Kristallformen vorlag. Das in Abbildung 5.19 gezeigte Labyrinth hat eine Größe von $5,8 \times 4,2 \mu\text{m}^2$ und ist vollständig mit kristallisiertem Polymer belegt. Bei kleineren Strukturen um die $3 \mu\text{m}$ Kantenlänge beeinflussten sich die Kristalle auf den Linien gegenseitig und die Ablagerung wurde ungeordnet. In dünnen PEO-PI-PEO-Schichten konnten wegen dieser Kristallisation keine nanoskaligen Strukturen erzeugt werden.

6 Replikation von Strukturen durch Stempeln (Nano Polymer Phase Printing)

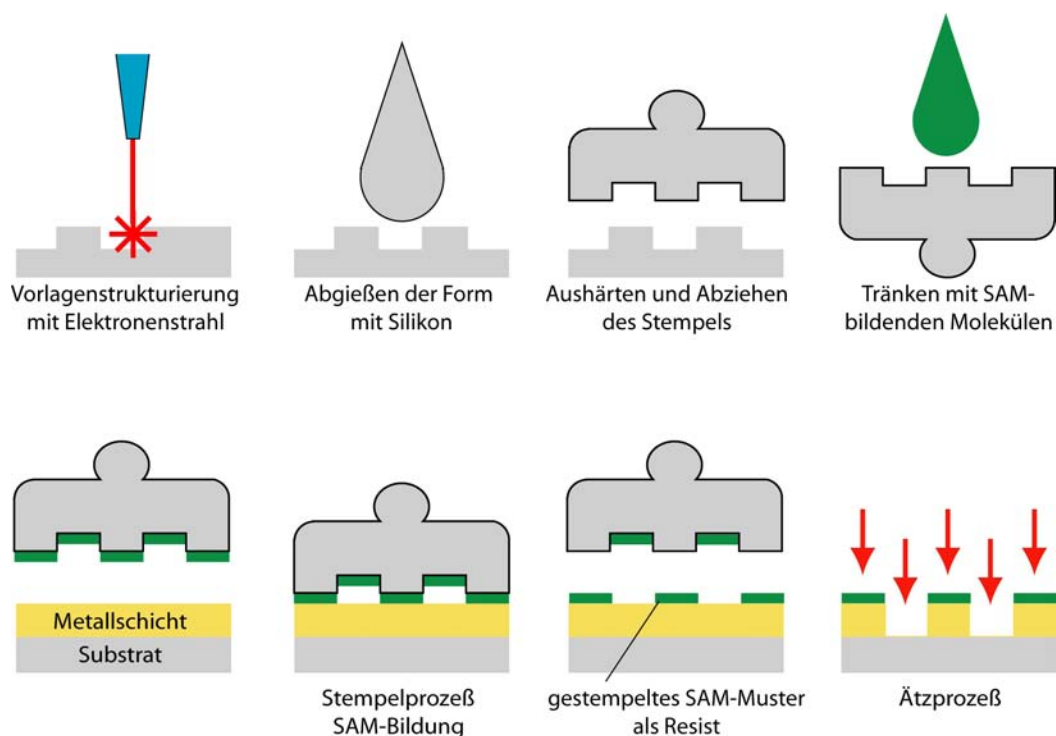


Abbildung 6.1: Das Mikrokontaktdruck-Verfahren: von einer lithographisch strukturierten Relief-Oberfläche wird ein Silikonstempel abgeformt. Der Stempel wird z.B. mit SAM-bildenden Molekülen benetzt und das zuvor strukturierte Muster durch direkten Kontakt in Form eines SAM auf eine Metalloberfläche übertragen. Der SAM kann hier z.B. als Resist für einen Ätzprozeß dienen.

Das Mikrokontakt-Drucken (Micro Contact Printing, μ CP, Abbildung 6.1) ist ein zur Photolithographie alternatives Verfahren zur Herstellung zweidimensionaler Strukturen im Submikrometerbereich. Ein flüssiges Polymer (Silikon) wird über ein strukturiertes Relief (Master) gegossen und ausgehärtet. Das Silikonelastomer formt die Topographie der Gußform ab. Dieser Stempel wird nun mit funktionalisierten Molekülen, z.B. SAM-bildenden Alkanthiolen benetzt, die die Funktion der „Tinte“ beim Stempeln übernehmen. Durch direkten Kontakt werden die Moleküle vom Stempel auf Substratoberflächen übertragen, wo sie dann als Resist für einen nachfolgenden Ätzprozeß dienen können [5].

Dabei reicht eine Kontaktzeit von wenigen Sekunden aus, um hochgeordnete SAMs zu erzeugen [121].

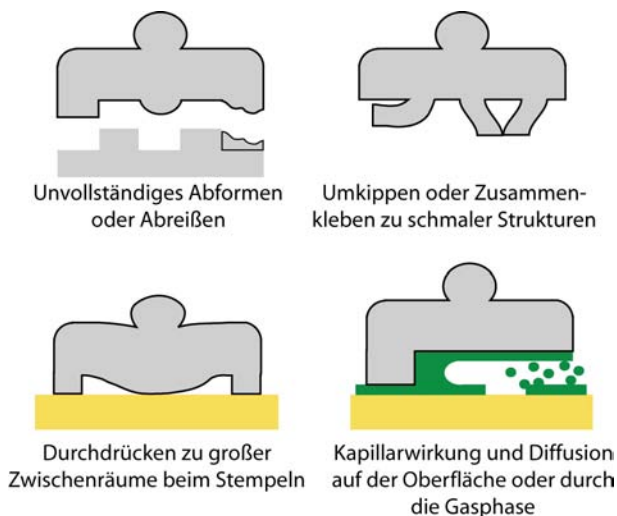


Abbildung 6.2: Probleme des Mikrokontaktdruck-Verfahrens bei hoher Auflösung: zu feine Strukturen können schlecht abgeformt werden oder beim Abziehen abreißen. Sind die Stege auf dem Stempel zu schmal, können sie umkippen oder zusammenkleben. Zu große Zwischenräume lassen sich beim Stempeln leicht durchdrücken, und schließlich kann bei zu niedrigem Aspektverhältnis die Tinte durch Kapillarwirkung, Diffusion auf der Oberfläche oder durch die Gasphase unspezifisch auf die Probe gelangen und sich dort ausbreiten.

Die mögliche Auflösung ist durch die Wirkung von Adhäsion und Kapillarkräften beim Abformen und Stempeln begrenzt. Sind die Reliefstrukturen zu schlank werden sie möglicherweise unvollständig abgeformt, oder können beim Abziehen des Stempels abreißen. Strukturen mit zu hohem Aspektverhältnis können umkippen, zusammenkleben oder sie werden unter dem Druck beim Stempeln flachgedrückt. Bei niedrigem Aspektverhältnis können die Adhäsionskräfte zu einem Durchdrücken des Stempels zwischen zwei zu weit voneinander entfernten Strukturen führen. Zusätzlich können dann auch Tintenmoleküle durch die Gasphase auf die Oberfläche diffundieren (Abbildung 6.2). Bis zu welchen Größen herab Strukturen mit μ CP hergestellt werden können, ist noch nicht endgültig geklärt. Um in den Bereich kleiner 100 nm Größe vorzudringen, wurden in den letzten Jahren verschiedene Ansätze verfolgt, wie z.B. gezieltes Ausbreiten der SAM-bildenden Moleküle während des Stempels, um die Zwischenräume zwischen zwei gestempelten Flächen zu verkleinern [122] oder mechanische Kompression des Stempels [123]. Um die Diffusion der SAM-bildenden Moleküle durch die Gasphase auf das Substrat einzuschränken, was zu unscharfen Rändern der Strukturen führt, wurden Stempel nicht getränkt, sondern wie bei der Verwendung eines Stempelkissens durch Kontakt nur an den aktiv stempelnden Flächen mit Molekülen benetzt [124].

Dieses Kapitel beschreibt nun die Herstellung eines neuartigen Stempeltyps zum Kontakt drucken, mit dem die Probleme des μ CP an seiner unteren Auflösungsgrenze gelöst werden können. Der neuartige Stempel basiert nicht auf einem topographischen Relief, sondern auf der Verwendung der im vorigen Kapitel beschriebenen Blockcopolymer-schichten als Stempel fläche. Dabei wird das unterschiedliche Aufnahmevermögen der beiden Polymerkomponenten für die Tinte zur Musterübertragung ausgenutzt. Zunächst werden die Voraussetzungen beschrieben, die für die Stempelherstellung und den Stempelprozess benötigt werden, wie z.B. die Präparation der Goldschichten als späteres Substrat und die Erstellung eines Stempels mit einer Blockcopolymer-schicht als aktive Oberfläche durch Vulkanisierung. Schließlich wird der Prozess des Stempels und des Ätzens, und die Ergebnisse erster Versuche mit den so hergestellten Stempeln vorgestellt.

6.1 Herstellung von Goldschichten

6.1.1 Aufdampfen

Zur Bedampfung von Proben mit verschiedenen Metallen stand eine Aufdampfanlage zur Verfügung, die bis zu einem Druck von 10^{-6} mbar evakuiert werden konnte. In der Anlage konnten durch direkten Stromfluß Molybdän- oder Wolframtiegel bis zur Verdampfungstemperatur des darin enthaltenen Metalls erhitzt werden. Die Substrate befanden sich in einem Halter über den Tiegeln, mit der zu bedampfenden Oberfläche nach unten, auf denen sich das verdampfte Material ablagerte. Um die Diffusion der abgeschiedenen Metallatome auf der Probe und damit die Neigung zur Clusterbildung, besonders bei Gold, zu verringern, konnten die Substrate über einen thermisch an deren Rückseite angekoppelten Wärmetauscher mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Gold haftet nur schwach an Siliziumoxid-Waferoberflächen und direkt abgeschiedene Schichten ließen sich leicht wieder abheben, was für die Stempelexperimente nicht geeignet war. Deshalb wurde zuerst eine dünne Schicht Chrom von ein bis zwei Nanometern Dicke als Haftvermittler aufgedampft, auf die die Goldschicht abgeschieden wurde. Ein Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät zeigte die deponierte Schichtdicke an. AFM-Untersuchungen an frisch aufgedampften Goldschichten zeigten körnige Oberflächen aus Clustern mit ca. 40 nm Durchmesser und bis zu 2,5 nm Höhe (Abbildung 6.3).

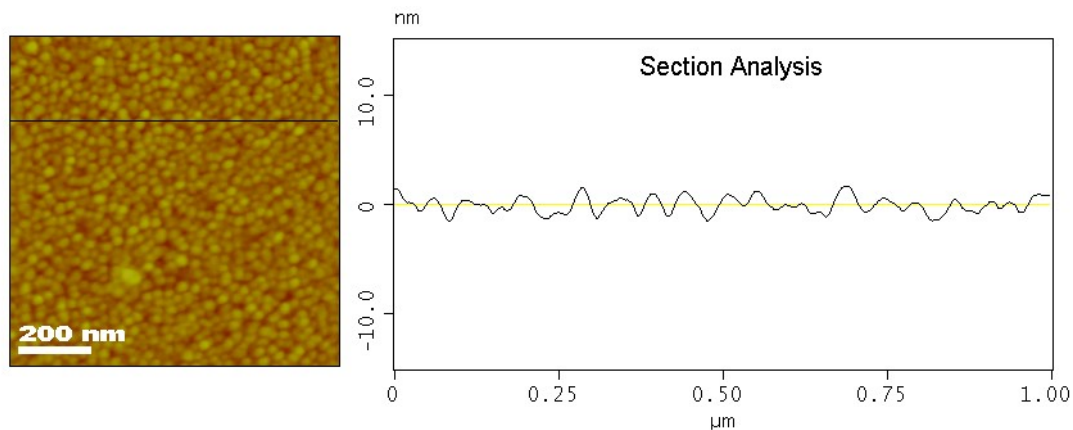


Abbildung 6.3: Eine frisch aufgedampfte Goldoberfläche auf Silizium zeigt eine körnige Oberfläche aus Clustern mit ca. 40 nm Durchmesser und 2,5 nm Höhe. Die Höhenskala der Abbildung beträgt 30 nm und ist gegenüber der Scangröße von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ aus Darstellungsgründen ca. 10-fach überhöht. Die Oberfläche ist beinahe flach und bei weitem nicht so rauh wie dargestellt. Trotzdem stellt die Rauigkeit und der zugrundeliegende polykristalline Charakter der Schicht einen limitierenden Störfaktor für das Strukturieren, das Stempeln und das Ätzen dar.

6.1.2 Sputtern (Kathodenzerstäubung)

Sputtern ist wie Aufdampfen ein physikalisches Verfahren, Substrate zu beschichten (Physical Vapour Deposition, PVD). Dabei werden chemisch inerte Teilchen, wie etwa Argonatome durch ein elektrisches Feld ionisiert und auf ein Ziel (Target) aus dem

Schichtmaterial beschleunigt. Der Aufprall der Ionen löst Atome aus dem Target heraus, die sich auf dem Substrat niederschlagen und dort eine Schicht bilden. Gesputtert wird in einer Vakuumkammer, in der das Target als Kathode und das Substrat als Anode, auf Masse liegend, montiert sind. Um Verunreinigungen der Schichten durch Luftmoleküle oder Oxidation vorzubeugen, wird die Kammer evakuiert. Bei der zur Verfügung stehenden Anlage lag der Basisdruck bei 5×10^{-7} mbar. Dann wird Argon als Sputtergas bis zu einem Druck von 1×10^{-2} mbar eingeleitet und eine Hochspannung (-1000 V) an die Kathode angelegt. Das elektrische Feld ionisiert Argonatome und beschleunigt sie zur negativ geladenen Kathode hin. Beim Auftreffen wird Targetmaterial atomar zerstäubt und zusätzlich entstehen Sekundärelektronen. Die elektrisch neutralen Targetatome lagern sich auf dem gegenüberliegenden Substrat ab und die im Feld beschleunigten Elektronen erzeugen im Sputtergas weitere Ionen (Direct Current, DC-Sputtern). Nichtleitende Materialien lassen sich so nicht zerstäuben, da die Ladungen von der Targetoberfläche nicht abfließen können. Das Target würde sich aufladen und die ionisierten Atome abstoßen, wodurch der Sputterprozeß zum Erliegen käme. Hierzu legt man statt einer Gleichspannung eine hochfrequente Wechselspannung an die Kathode (Radio Frequency, RF-Sputtern).

Beide Verfahren haben jedoch nur eine sehr geringe Sputterausbeute. Um den Wirkungsgrad zu erhöhen, erzeugt man über dem Target ein zum elektrischen Feld senkrecht stehendes Magnetfeld (Magnetron-Sputtern). Die Sekundärelektronen werden dadurch auf Spiralbahnen gezwungen, wodurch die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, in Targetnähe ein Argonatom zu ionisieren. Im Gegenzug treffen auch die beschleunigten Ionen in einer Spiralbahn unter einem viel flacheren Winkel auf das Target, was die Sputterausbeute ebenfalls verbessert. Die Sputterrate kann so um zwei Größenordnungen verbessert werden. Der Prozeß läßt sich als leuchtende Plasmawolke über dem Target beobachten.

Als Haftvermittler wurde hier Titan verwendet, wovon als Unterlage zuerst eine 1,5–2 nm dicke Schicht auftragen wurde. Während des Sputterns wurde der Substrathalter rotiert, um eine gleichmäßigere Schicht zu erhalten. Die Dicke der gesputterten Goldschichten wurden anschließend durch AFM-Messungen am Rand eines mechanisch in die Schicht eingebrachten Kratzers bestimmt (Kapitel 3.3.2). AFM-Bilder von frisch gesputterten Goldschichten zeigten ebenfalls Cluster mit Durchmessern um die 40 nm, die aber zunächst flacher waren, als bei aufgedampften Schichten. Bereits innerhalb einer Stunde erhöhte sich jedoch die Rauigkeit der Oberfläche durch Diffusion, wobei der Clusterdurchmesser zwar konstant blieb, aber die Korngrenzen tiefer und die Cluster höher wurden. Die Oberflächen unterschieden sich danach nicht mehr von denen aufgedampfter Goldschichten. Untersuchungen an einer Goldschicht, die sofort nach dem Sputtern in eine SAM-bildende ODT-Lösung gelegt und zwei Jahre darin gelagert wurde, ergaben hingegen ein Bild, wie von einer frisch gesputterten Goldschicht. Dieses veränderte sich auch nicht, nachdem die Probe mehrere Tage unter Umgebungsbedingungen gelagert wurde. Ein SAM auf einer Goldschicht ist langzeitbeständig und wirkt inhibierend auf die Selbstdiffusion der Goldatome an der Oberfläche.

Um möglichst flache Schichten zum Einsatz bringen zu können, wurden die anstehenden Verfahrensschritte eines Stempelversuchs zunächst komplett vorbereitet, bevor eine Schicht gesputtert wurde. Nach der Entnahme der beschichteten Proben aus der Sputteranlage wurde der weitere Prozeß unverzüglich durchgeführt.

6.1.3 Template-Stripped-Gold-Verfahren

Mit dem „Template-Stripped-Gold“-Verfahren (von einer Vorlage abgezogenes Gold) wurde eine weitere Technik getestet, um möglichst glatte Goldschichten zu erhalten. Bei diesem Verfahren wird eine dicke Goldschicht ohne Haftvermittler auf ein glattes Substrat aufgedampft oder gesputtert. Substrate können Siliziumwafer, Glimmerkristalle oder andere ebene Oberflächen, wie zum Beispiel die von polierten NaCl-Einkristallen sein. Dann werden Siliziumstücke auf der polierten Seite dünn mit Zweikomponenten-Epoxidharzkleber bestrichen und auf die Goldschicht aufgeklebt. Die Verwendung von einkomponentigen Klebern führte nicht zum Erfolg, da diese zwischen der Goldschicht und dem aufgeklebten Si-Stück nicht trocknen konnten. Nach dem Aushärten des Klebers werden die Stücke von der ursprünglichen Oberfläche abgehoben, wobei die Goldschicht durch den Kleber an dem Si-Stück haftenbleibt, da sie ohne Haftvermittler auf das Substrat aufgebracht wurde. Die neue Oberfläche der Goldschicht sollte nun idealerweise so glatt wie die ursprüngliche Substratoberfläche sein.

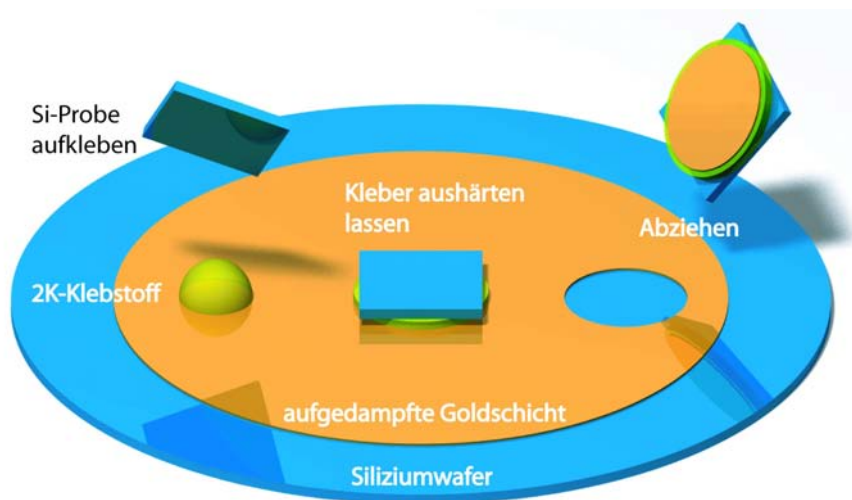


Abbildung 6.4: Beim sogenannten „Template-Stripped-Gold“-Verfahren wird auf einen gereinigten Silizium-Wafer eine Schicht Gold ohne Haftvermittler aufgedampft oder gesputtert. Auf diese Goldschicht werden nun mit Zweikomponenten-Klebstoff kleine Siliziumstückchen aufgeklebt, die nach der Aushärtung des Klebers abgehoben werden. Die Goldschicht haftet durch den Kleber an den abgehobenen Si-Proben. Die neue Oberfläche der Goldschicht, die zuvor die Grenzfläche zum Siliziumwafer war, hat nun die selbe Oberflächenrauigkeit wie der Wafer, von dem sie abgezogen wurde.

Bei NaCl-Kristallen geschieht die Ablösung durch Auflösung des Salzes in Wasser. NaCl-Einkristalle als Substrate wurden wegen ihres hohen Preises und der Menge an benötigten Goldschichten verworfen. Das Abheben von Glimmeroberflächen führte jedoch meist dazu, daß einige Glimmerschichten am Gold haften blieben, die nicht mehr zu entfernen waren. Am besten waren wegen ihrer mechanischen Stabilität Si-Waferstücke mit Seitenlängen bis höchstens 1 cm geeignet. Größere Stücke konnten nicht abgehoben werden, sie zerbrachen vorher, da zum Abheben mitunter große Kraftausübung vonnöten war. Innerhalb einer Stunde nach der Herstellung einer solchen glatten Goldoberfläche

che war im AFM allerdings zu beobachten, daß auch diese Schichten Cluster bildeten und sich in der Rauigkeit den direkt hergestellten Schichten annäherten. Nach wenigen Stunden waren sie nicht mehr von den konventionellen Schichten zu unterscheiden. Einen Vorteil könnten sie nur bieten, wenn sie wie die gesputterten Schichten unmittelbar nach dem Abheben ihrem Einsatzzweck zugeführt und gleich darauf durch die Beschichtung mit Alkanthiolen passiviert werden würden. Das Sputtern war deshalb die in dieser Arbeit hauptsächlich angewendete Methode, da es mit dem geringsten Aufwand die besten Goldschichten lieferte.

6.2 Herstellung der Stempel

Das meistverwendete Stempelmateriale für das Mikrokontaktdrucken ist Polydimethylsiloxan (PDMS) [125]. Es ist chemisch inert und hat eine geringe Oberflächenenergie [11]. Daher haften oder reagieren Polymere nicht an bzw. mit der PDMS-Oberfläche. Diese für das μ CP hervorragenden Eigenschaften machten es für dieses Vorhaben allerdings nicht anwendbar. Da die Blockcopolymerschichten als Stempelfläche dienen sollten, mußte ein Stempelmateriale verwendet werden, an dem die Schichten haften bleiben, bzw. sich damit verbinden würden. Die Bindung der Schicht an das Stempelmateriale mußte die Haftung auf dem Substrat übertreffen, da ein Abheben sonst nicht möglich wäre. Als Stempelmateriale wurde flüssiges Polyisopren verwendet, das direkt auf dem strukturierten und mit der Polymerschicht belegten Substrat vulkanisiert wurde.

Synthetisches, bei Raumtemperatur zähflüssiges Polyisopren ($M_w = 40000$ amu, Aldrich) wurde mit 10 Gewichtsprozent Dicumylperoxid (DCPO) gemischt und für eine Stunde in einem Tiegel unter Vakuum auf 150°C erhitzt. Die Vernetzung der Polyisoprenmoleküle geschieht durch eine Additionskettenreaktion durch Radikale des Dicumylperoxids, die ab 100°C entstehen, wenn die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung des DCPO aufbricht. Die Sauerstoffradikale entziehen im zweiten Schritt dem Polyisopren Wasserstoffatome, wodurch diese ihrerseits radikalisiert werden. Im dritten Schritt setzt die Kettenreaktion ein. Ein Polyisoprenmolekül mit einem Radikal bricht eine Doppelbindung eines anderen Polyisoprenmoleküls auf und geht eine kovalente Bindung mit dem Kohlenstoffatom ein. Dadurch sind die beiden Polymere aneinander gebunden, wobei das Polyisoprenmolekül wiederum ein Kohlenstoffradikal behält. Die dritte Reaktion wiederholt sich, so lange Doppelbindungen zur Verfügung stehen [126]. Das Polyisopren geht dabei vom flüssigen in den elastischen Zustand über. Die Kettenreaktion kommt zum Erliegen, wenn die Kohlenstoffradikale keine neuen Doppelbindungen mehr finden und sie sich untereinander verbinden (Abbildung 6.5).

Zur Vulkanisierung wurde ein Aluminiumtiegel verwendet, der auf einer Heizplatte auf 150°C erhitzt werden konnte. Das Polyisopren/DCPO-Gemisch wurde in einen kleinen Edelstahlzylinder gefüllt, der direkt auf die Probe mit der Polymerschicht aufgelegt wurde und als Form für den Stempel diente. Um im Polyisopren gelöste Gase und die bei der Zersetzung des Dicumylperoxid ab 100°C entstehenden Sauerstoffblasen schneller aus dem aushärtenden Polyisoprenstempel zu entfernen, wurde der Tiegel mit einem Kapton-O-Ring und einer Glasplatte abgedichtet, und die darin befindliche Luft mit einer Vakuumpumpe bis auf einen Druck von ca. 150 mbar evakuiert (Abbildung 6.6). Versuche zeigten, daß der Prozentsatz an Dicumylperoxid einen direkten Einfluß auf

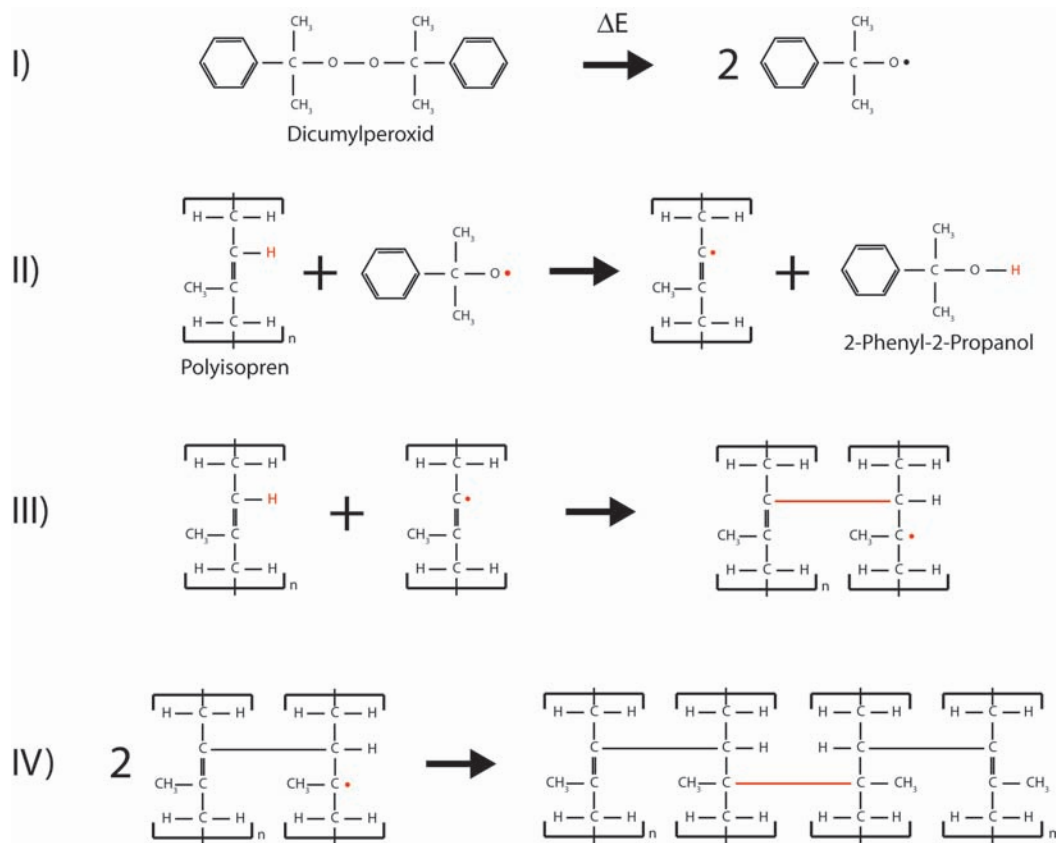


Abbildung 6.5: Die chemischen Reaktionen beim Vulkanisieren.

I.) Spaltung des Dicumylperoxid in zwei Radikale.

II.) Ein Radikal entzieht einem Polyisopren-Molekül ein Wasserstoffatom.

III.) Vernetzen zweier Polyisopren-Moleküle durch Aufbrechen einer Doppelbindung. Dieses Radikal kann durch Wiederholung der dritten Reaktion weitere Moleküle vernetzen.

IV.) Reaktion von zwei radikalisierten Polyisopren-Molekülen miteinander. Diese Reaktion tritt auf, wenn für die Kettenreaktion keine weiteren C=C-Doppelbindungen mehr zur Verfügung stehen [126].

die Vulkanisationszeit und die Härte des vulkanisierten Stempels hat. Ein Mehr an DC-PO führte leider auch zu verstärkter Sauerstoff-Blasenbildung im PI. Dadurch gerieten manche Stempel schwammartig, was ihre Handhabbarkeit beim anschließenden Einsatz erschwerte.

Bei einigen Versuchen riß der Stempel beim Ablösen von der Probe auseinander, und hinterließ Gummistücke, die nicht mehr entfernt werden konnten. Um die Reißfestigkeit des Stempels zur Ablösung vom Substrat vorübergehend zu erhöhen, wurde die Probe nach der Vulkanisierung einige Zeit in einem Gefrierfach gekühlt. Durch das Abkühlen konnte die Neigung zum Abreißen umgangen werden und die Edelstahlhülle mit dem vernetzten Polyisoprenstempel ohne Rückstände zu hinterlassen von der Probe abgezogen werden. Die Blockcopolymerschicht wurde dabei mit von der Probenoberfläche abgezogen, da die PB- bzw. PI-Blöcke der Schicht mit an den Stempel vulkanisiert worden waren.

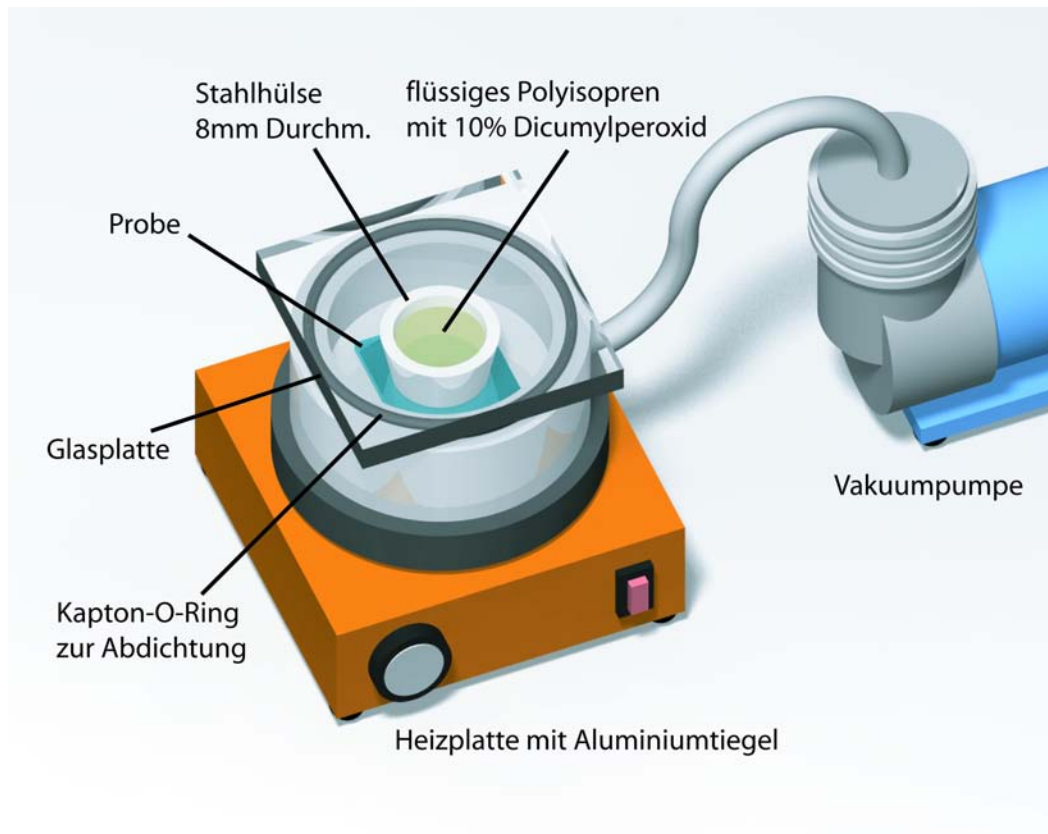


Abbildung 6.6: Schema der Apparatur zur Stempelvulkanisierung. Die Probe befindet sich in einem Aluminiumtiegel, der mit einem Kapton-Ring und einer Glasplatte abgedichtet ist und in dem ein Unterdruck von ca. 150 mBar erzeugt wird. Auf der Probe liegt eine Stahlhülse als Form, in der sich das flüssige Polyisopren/Dicumylperoxid-Gemisch befindet, welches bei der Erhitzung des Tiegels durch die Heizplatte auf 150°C aushärtet und dadurch einen elastischen Stempel bildet.

6.3 Untersuchung der Stempeloberflächen

Das Erhitzen des flüssigen Polyisoprens zur Vulkanisierung auf 150°C bedeutet gleichzeitig ein thermisches Annealing für die Blockcopolymerschicht, d.h. die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle wird erhöht und es kann sich eventuell die Morphologie durch Ordnungs-Ordnungs-Übergänge verändern oder es kann zur Entnetzung der Schicht kommen. Um diese Neigung zum Entnetzen zu verringern, wurden für die Stempelherstellung dickere Blockcopolymerschichten von ca. 200 nm durch Eindampfen präpariert (Kapitel 5.1.1). Das hatte jedoch den Nachteil, daß eine AFM-Untersuchung direkt nach der Präparation der Schicht keinen Aufschluß über die Strukturübertragung am Substrat, 200 nm darunter, zuließ. Erst nach der Stempelherstellung und dem Abziehen vom Substrat konnte in diesem Fall die Anordnung der Polymerblöcke am strukturierten Substrat untersucht werden. Dies bot aber auch den großen Vorteil, daß jetzt die Qualität der Strukturübertragung direkt an der Grenzfläche, wo sie stattfindet, untersucht werden konnte.

6.3.1 SBS-Schichten an der Stempelunterseite

Die SBS-Schichten wurden mit Solution Casting auf durch Nanografting strukturierte PB-Brushes und mit Nanoshaving strukturierte OTS-SAMs präpariert. Nach der Vulkanisierung zeigte sich, daß auch dicke SBS-Filme bei der Erwärmung auf 150°C von den Polymer-Brushes entnetzten, während sie auf den OTS-SAMs stabil blieben. Dies lag vermutlich an der Affinität des Polyisoprens zum PB-Brush. Das zunächst flüssige PI-Homopolymer des Stempels konnte somit die SBS-Schicht von der Brush-Oberfläche verdrängen. Beim OTS-SAM trat dieser Effekt wegen der fehlenden Affinität von PI zum OTS-Substrat nicht auf.

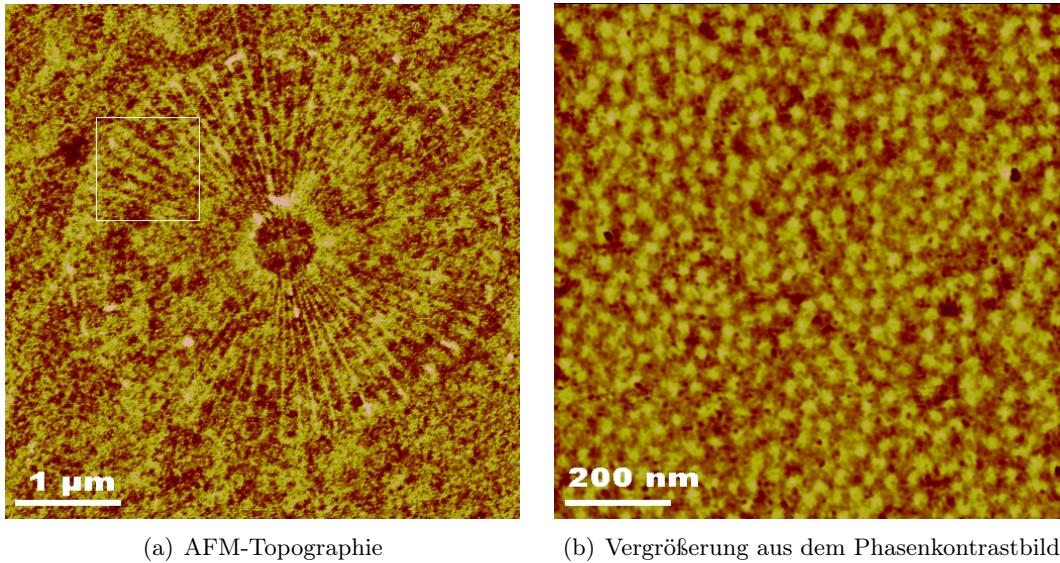


Abbildung 6.7: a.) zeigt ein $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Topographiebild einer Rad-Struktur in einer SBS-Schicht an der Unterseite eines Stempels, der von einem OTS/SiO_x-Substrat abgezogen wurde (Höhenskala 7 nm). Es ist also die Grenzfläche, an der sich der Ordnungsprozess abgespielt hat, dargestellt. Die „Speichen“ der Radstruktur sind ca. 0,7 nm hoch, und sind vom Linienabstand unabhängig, gleichmäßig ausgeprägt. b.) zeigt eine Vergrößerung des zu a.) gehörigen Phasenkontrastbildes, von der in a.) durch das Quadrat markierten Stelle, mit $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Seitenlänge. Man erkennt senkrecht orientierte PS-Zylinder mit Durchmessern von 20–25 nm und ebenso großen Abständen. Die Speichen sind kaum erkennbar. Das zeigt, daß sich das SBS nur schwach an der SiO_x-Struktur im OTS-Film orientiert hat, bzw. diese Orientierung beim Vulkanisieren durch thermisches Annealing verloren ging. Die Topographie in a.) stammt vom Abformen des Reliefs des durch Nanoshaving strukturierten OTS-SAMs durch den SBS-Film.

Abbildung 6.7(a) zeigt ein im Tapping-Modus aufgenommenes AFM-Topographiebild (Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, Höhenskala 7 nm) einer Radstruktur in einer SBS-Schicht auf der Unterseite eines Stempels. Die Struktur wurde durch Nanoshaving in einem OTS-SAM erzeugt, anschließend eine etwa 220 nm dicke SBS-Schicht durch Eindampfen aufgetragen und nach der Stempelherstellung von der Probe abgelöst. Die Speichen des Rades sind im Höhenbild hell dargestellt, also höher. Die $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ große Ausschnittvergrößerung des Phasenkontrastbildes an der Stelle des im Höhenbild eingezeichneten Quadrats

zeigt, daß die Morphologie der SBS-Schicht aus hellen senkrechten PS-Zylindern, umgeben von einer dunklen PB-Matrix, besteht. Entlang einer Linie der Struktur sind die PS-Zylinder zwar aneinandergereiht, aber ein Bezug zum Topographiesignal ist nicht erkennbar. Die Zylinder haben einen charakteristischen Durchmesser von 20–25 nm, mit einem ebenso großen Abstand. Die Speichen des Rades sind in der Topographie ca. 0,7 nm hoch. Dieser Kontrast stammt also von rein topographischen Abformen der vertieften Oxid-Linien in der OTS-Schicht auf dem Siliziumsubstrat. Abbildung 6.7 zeigt eine völlig andere Morphologie der SBS-Schicht auf der Stempeloberfläche als die SBS-Schicht auf dem strukturierten OTS-SAM in Abbildung 5.13. Diese Morphologie des SBS hat sich vermutlich durch einen Umordnungsprozeß während der Vulkanisierung gebildet. Das kann durch den Wechsel von Luft zu PI an der oberen Grenzfläche der SBS-Schicht und der anschließenden Erhitzung auf 150°C hervorgerufen worden sein. Die durch Eindampfen präparierte SBS-Schicht befand sich vor der Stempelherstellung durch das Vapour Annealing annähernd in ihrem thermodynamischen Gleichgewicht. Die treibende Kraft für einen möglichen Umordnungsprozeß beim Vulkanisieren ist die Affinität der PB-Komponente zum PI des Stempels. Durch die Erwärmung auf 150°C, bei dem beide Komponenten des SBS-Blockcopolymers ihre Glasübergangstemperaturen überschreiten, bildet sich an der Grenzfläche zum PI vermutlich eine PB-reichere Schicht. Durch diese veränderten Randbedingungen bildeten sich nun vertikale PS-Zylinder, die auf der OTS- bzw. Siliziumoxidoberfläche aufliegen, aber vor der Grenzfläche zum PI enden, d.h. sie sind kürzer als die Schichtdicke des SBS. Die PS-Zylinder bilden vermutlich auch u-förmige Phasen mit beiden Enden auf der OTS-Oberfläche.

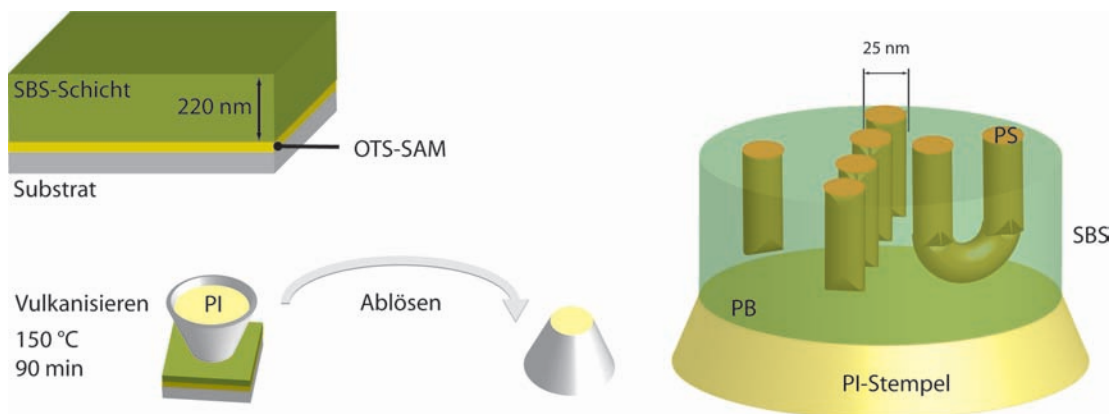


Abbildung 6.8: Morphologie einer 220 nm dicken SBS-Schicht auf der Probe mit dem strukturierten OTS-SAM (links) und auf dem Stempel nach dem Abziehen vom Substrat (rechts). Durch die Erwärmung auf 150°C beim Vulkanisieren entstehen vertikale und u-förmige PS-Zylinder und eine PB-reiche Schicht an der Grenzfläche zum Stempel.

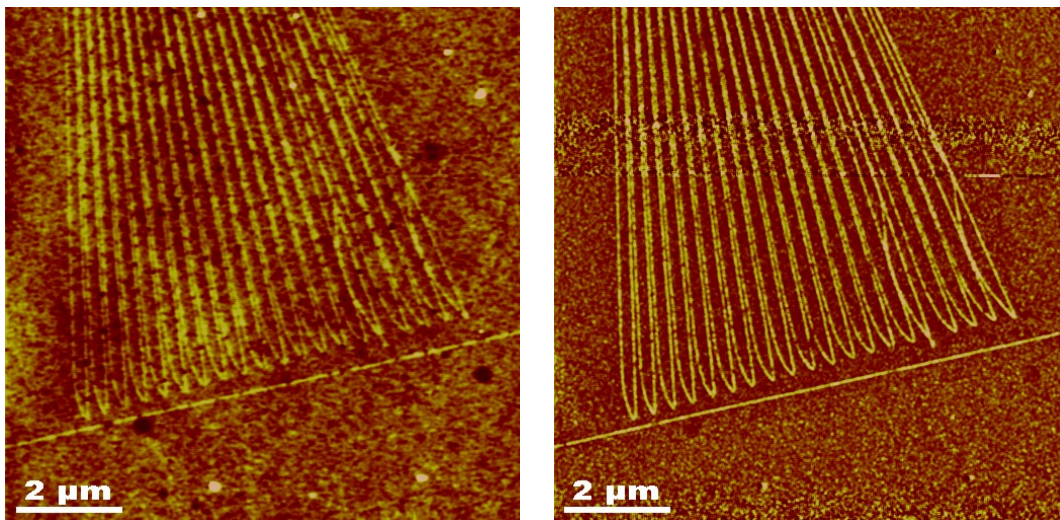
Abbildung 6.8 zeigt ein Modell für die Morphologie einer SBS-Schicht auf der Stempeloberfläche. Links ist eine 220 nm dicke SBS-Schicht auf einem strukturierten OTS-SAM abgebildet. Bei der Stempelherstellung wird das flüssige PI bei 150°C 90 Minuten lang vulkanisiert. Die SBS-Schicht des von der Probe abgelösten Stempels zeigt eine Morphologie aus vertikalen Zylindern, die vor der Grenzfläche des PI des Stempels enden, da sich aufgrund der Affinität des PB zum PI eine PB-reiche Schicht an dieser Grenzfläche gebildet hat. Es zeigte sich also, daß SBS-Strukturen bei der Stempelherstellung zerstört,

bzw. unerwünscht verändert werden. Eine gezielte Steuerung der Phasenseparation auf einem Stempel durch Strukturierung eines beschichteten Substrats war so nicht möglich, weshalb die SBS-Schichten nicht weiter zur Stempelherstellung verwendet wurden.

6.3.2 PEO-PI-PEO-Schichten auf dem Stempel

Als alternatives System wurde wieder das Blockcopolymer PEO-PI-PEO untersucht, welches einen wesentlich stärkeren Polaritätsunterschied der beiden Polymerphasen hat. Die Stempelherstellung mit PEO-PI-PEO-Polymerschichten wurde identisch zu der mit SBS-Schichten durchgeführt. Mit Vapour Annealing nachbehandelte Schichten wurden mit PI/DCPO 60 Minuten bei 150°C und 150 mbar vulkanisiert und danach vom Substrat abgezogen. Die Strukturen auf dem Substrat wurden durch Nanoshaving in PB-Brushes und OTS-SAMs erzeugt.

PEO-PI-PEO-Strukturen erzeugt durch Nanoshaving in OTS-SAMs



(a) Fächer-Struktur in PEO-PI-PEO auf einem Stempel

(b) Phasenbild des Fächers

Abbildung 6.9: a.) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großes Höhenbild (Höhenskala 5 nm) und Phasenbild vom unteren Bereich eines Fächers in einer PEO-PI-PEO-Schicht auf einem Stempel. Die Linien sind ca. 50–60 nm breit und 1–1,5 nm hoch. Die Polymerschicht hat sehr genau die Topographie des strukturierten OTS-SAM abgeformt. Das Phasenbild b.) zeigt die Linien in hellem Kontrast, sie bestehen aus dem härteren (weniger viskoelastischen) PEO, während die umgebende Fläche von der weicheren PI-Phase gebildet wird.

Nach der Präparation dünner PEO-PI-PEO-Schichten zeigte sich bei Raumtemperatur die Tendenz zur Entnetzung bzw. Kristallisation (Kapitel 5.3.2). Um diese unbeabsichtigten Vorgänge zu vermeiden, wurden auf den strukturierten OTS-SAMs durch Solution Casting wesentlich dickere Schichten, bis 200 nm, präpariert. Durch den chemischen Kontrast zwischen der polaren Siliziumoxid- und der unpolaren OTS-Oberfläche

bevorzugt die polare PEO-Komponente, wie bereits in Kapitel 5.3.2 beschrieben, die freigelegten polaren SiO_x -Bereiche, und die unpolare PI-Komponente legt sich bevorzugt auf die unpolare OTS-Oberfläche. Löst man die Schicht mit dem vulkanisierten Stempel ab, so befinden sich auf der Oberfläche des Stempels die strukturierten Linien aus PEO, umgeben von der PI-Komponente. Abbildung 6.9(a) zeigt ein im Tapping-Modus aufgenommenes AFM-Höhenbild einer Fächer-Struktur in einer PEO-PI-PEO-Schicht auf einer Stempeloberfläche. Die Linien des Fächers sind ca. 50–60 nm breit und 1–1,5 nm hoch. Das liegt in der erwarteten Größenordnung der 2 nm Dicke des strukturierten OTS-SAM. Die Blockcopolymerschicht hat somit exakt die Topographie des OTS-SAM abgeformt. Das Phasenbild (6.9(b)) zeigt die Linien in hellem Kontrast, umgeben von einer dunklen Matrix. Das legt den Schluß nahe, daß sie aus der härteren (weniger viskoelastischen) PEO-Komponente des Copolymers bestehen. Es befindet sich das PEO also ausschließlich in den strukturierten Linien an der Grenzfläche zum Substrat. Die umgebende Fläche und die Zwischenräume werden von der PI-Phase des Blockcopolymers benetzt (dunkle Bereiche im Phasenkontrastbild). Bei verschiedenen Versuchen wurden überhöhte Topographien bis zu 4 nm gemessen, die wahrscheinlich durch Kristallisation des in der Umgebung der Linien verfügbaren PEO entstanden, nachdem es nach dem Abziehen des Stempels eine neue Grenzfläche zur Luft hatte. Die Linienbreite der Struktur betrug vor der Präparation der Blockcopolymerschicht ebenfalls ca. 50 nm, was zeigt, daß sich eine durch Nanoshaving im OTS-SAM erzeugte Linie ohne wesentliche Verbreiterung auf die PEO-Linien der Stempeloberfläche übertragen läßt. Desweiteren sieht man, daß die PEO-PI-PEO-Schicht auf dem Stempel keine hellen Flecken besitzt, die auf eine Entnetzung hinweisen. Die PEO-PI-PEO-Schicht auf dem Stempel tendierte im Gegensatz zu SBS, trotz der Erhitzung auf 150°C beim Vulkanisieren und der anschließenden Untersuchung bei Raumtemperatur, nicht zur Entnetzung.

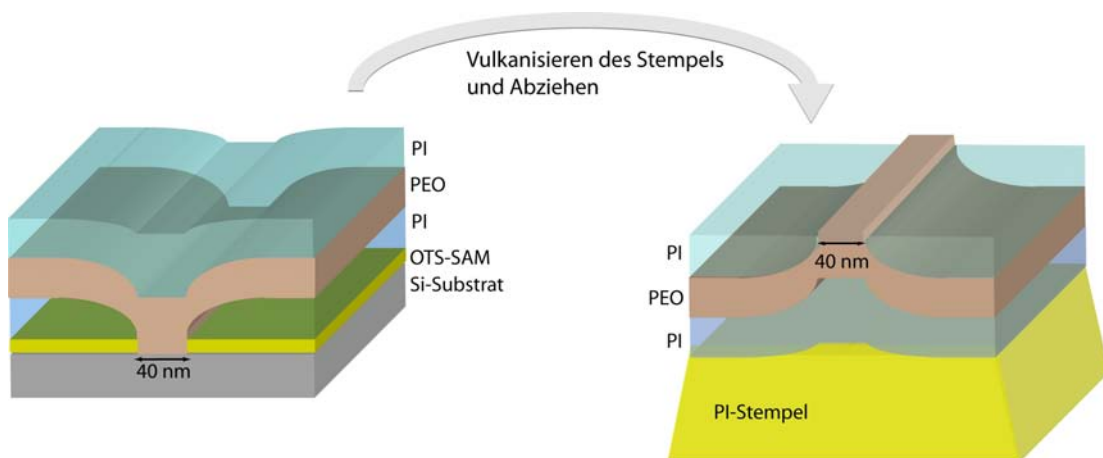


Abbildung 6.10: Lamellare Morphologie der PEO-PI-PEO-Schicht auf einem strukturierten OTS-SAM. Auf der OTS-Oberfläche lagert sich die PI-Komponente des Blockcopolymers an, während die PEO-Lamelle auf der Siliziumoxid-Oberfläche haftet. Bei der Stempelherstellung verändert sich die Morphologie der Blockcopolymerschicht und die Breite der PEO-Domäne entlang der strukturierten Linie nicht. Die Topographie wird exakt abgeformt, bzw. kann sich durch Kristallisation nach dem Abziehen leicht erhöhen.

Abbildung 6.10 zeigt schematisch die lamellare Morphologie der Blockcopolymer-

schicht auf der strukturierten OTS-Oberfläche und auf dem Stempel nach dem Abziehen. Die PI-Komponente bevorzugt die Grenzfläche zum OTS-SAM und zur Luft. Innerhalb der Schicht liegt eine PEO-Lamelle. Die Schicht bildet also eine lateral homogene Morphologie mit einer vertikalen Korrelationslänge. Die polare PEO-Komponente bevorzugt die Grenzfläche zum ebenfalls polaren SiO_x , weshalb sich die lamellare Struktur hier senkrecht aufrichtet. Im Gegensatz zum SBS bleibt die Morphologie durch die thermische Belastung beim Vulkanisieren unverändert.

PEO-PI-PEO-Stempel hergestellt auf PB-Brush-Substraten

Alternativ zu den OTS-SAMs wurden auch strukturierte Polymer-Brush-Schichten als Substrate zur Stempelherstellung mit PEO-PI-PEO untersucht. Durch Nanoshaving in PB-Brush entsteht ein Materialkontrast zwischen der unpolaren PB-Oberfläche und dem freigelegten polaren Siliziumoxid. Bei der anschließenden Präparation des PEO-PI-PEO-Films wird die polare PEO-Komponente wie auf einem strukturierten OTS-SAM an die Siliziumoxidoberfläche wandern, während das unpolare PI auf dem PB-Brush liegt. Die Oberfläche eines anschließend hergestellten Stempels besteht dann wie zuvor, aus PEO-Linien entlang der Struktur, umgeben von der PI-Komponente des Blockcopolymer.

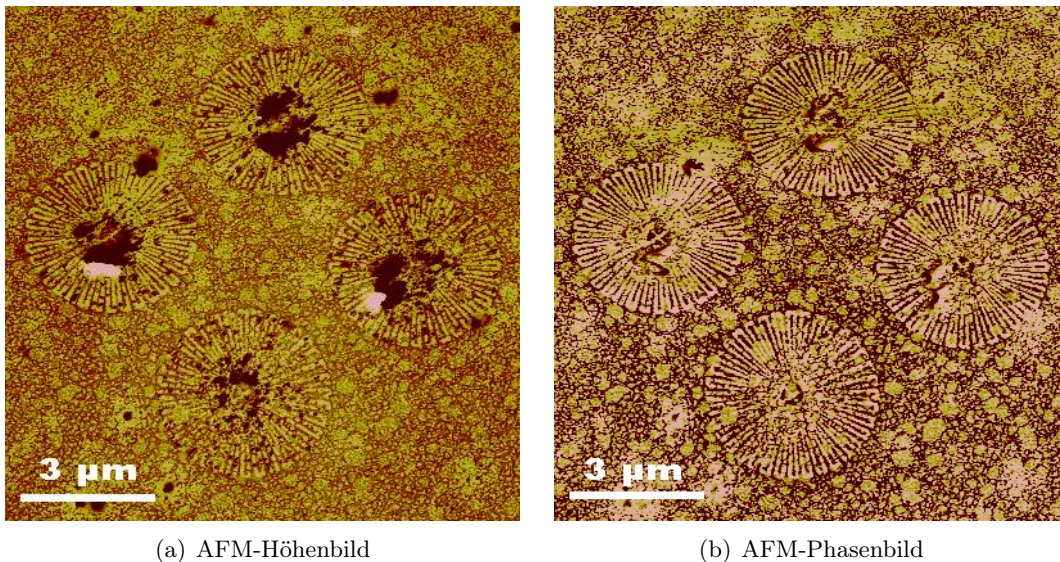


Abbildung 6.11: Die Strukturen im Film entstanden durch Präparation auf ein mit Nanoshaving strukturiertes PB-Brush-beschichtetes Substrat (Bildgrößen $12,5 \times 12,5 \mu\text{m}^2$). Das Höhenbild links zeigt, daß die Topographie der Linien wieder 4 nm hoch ist, bei einer Breite von bis zu 100 nm. In der Mitte der Räder kam es beim Abziehen des Stempels vom Substrat zu Ausbrüchen aus dem Stempelmateriale (dunkle Flecken). Im Phasenbild rechts erkennt man deutlich den Materialkontrast zwischen den hellen, PEO-reichen Linien und der dunkleren, PI-reichen Matrix. Die topographisch ausgeprägten Ausbrüche erzeugen kaum Kontrast. Im nicht strukturierten Bereich finden sich helle Flecken, die wahrscheinlich von PEO-reichen Domänen nahe der Oberfläche herrühren.

Abbildung 6.11(a) zeigt ein $12,5 \times 12,5 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Höhenbild (Höhenskala 10 nm) einer vierfachen Rad-Struktur (Split 2) in einer PEO-PI-PEO-Schicht auf einer Stempel-

loberfläche. Die Linien der Strukturen bestehen aus PEO und werden heller angezeigt als das viskoelastischere PI. Man erkennt außerhalb der Struktur helle Bereiche, die vermutlich ebenfalls PEO nahe der Oberfläche aufweisen. Da sich außerhalb der Strukturen die PEO-PI-PEO-Schicht während der Stempelherstellung zwischen dem PI des Stempels und der PB-Brushoberfläche befindet und die PI-Komponente des Blockcopolymers dann eine Affinität zu beiden Grenzflächen hat, müssen sich PEO-Bereiche innerhalb der Schicht bilden. Diese könnten sehr dicht an der Grenzfläche zum PB-Brush liegen, was sich nach dem Ablösen des Stempels als helle Bereiche in den AFM-Bildern zeigt. Im Topographiebild sind tiefe Löcher in der Schicht als schwarze Punkte zu sehen. Diese entstehen beim Ablösen des Stempels von der Substratoberfläche, wenn Fragmente des Stempels mit Teilen der Schicht wegen zu hoher lokaler Adhäsion am Substrat haften bleiben. Dies ist hier besonders im Inneren der Räder zu sehen. Auf den strukturierten Linien haftet die PEO-Komponente der Schicht besonders gut an der SiO_x -Oberfläche, und durch die hohe Liniendichte im Innern der Radstrukturen war die Adhäsion auf dem Substrat deshalb dort vermutlich besonders stark (stärker als die Kohäsion innerhalb des Stempelkörpers). Die Linienbreite beträgt ca. 100 nm, was der doppelten Breite der strukturierten Linien im PB-Brush entspricht. Diese Verbreiterung könnte daran liegen, daß sich aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zwischen PEO und der Siliziumoberfläche bei 150°C weitere Blockcopolymermoleküle mit ihrer PEO-Komponente an die Linien anlagern und dabei die PB-Brush-Moleküle teilweise verdrängen. Da die Bindungsenergie von OTS-Molekülen an die Substratoberfläche mit 4,6 eV pro Molekül weitaus größer ist, als die der PB-Brush-Moleküle (0,031-0,104 eV pro Molekül), ist eine teilweise Verdrängung der PB-Brush-Moleküle durch die PEO-Komponenten der Blockcopolymere hier eher möglich als bei einem strukturierten OTS-SAM.

6.3.3 Das Substrat nach dem Ablösen der Stempel

Um zu überprüfen, wie eine strukturierte Polymer-Brush-Oberfläche das Vulkanisieren und das Ablösen der Blockcopolymerschicht mit dem Stempel übersteht, wurden die Substrate nach dem Ablösen der Stempel nochmals untersucht.

Abbildung 6.12 zeigt ein im Tapping-Modus aufgenommenes $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Topographiebild einer Fächerstruktur in einer Polymerbrush-Oberfläche, nach dem Ablösen der PEO-PI-PEO-Schicht mit dem Stempel. Die Abbildung zeigt, daß die Struktur in der Polymerbrush-Schicht erhalten bleibt, die Rauigkeit aber zunimmt. Die Oberfläche hat Topographiewerte bis zu 10 nm Höhe. Die Topographie des PB-Brush hatte nach dem Nanoshaving einen maximalen Höhenunterschied von 0,6 nm. Die Rauigkeit auf der PB-Brushoberfläche muß also aus Rückständen der Blockcopolymerschicht bestehen, die beim Ablösen haften geblieben sind. Das Phasenbild 6.12(b) zeigt die Rückstände hell, also weniger viskoelastisch. Es ist wahrscheinlich, daß es sich um Blockcopolymermoleküle handelt, die mit ihrer PEO-Komponente durch die attraktive Wechselwirkung auf der Siliziumoxidoberfläche der Linien haften geblieben sind. Das erklärt auch die kleineren Löcher in der PEO-PI-PEO-Schicht auf der Stempeloberfläche, wie sie beispielsweise in Abbildung 6.11 zu sehen sind. Die durch Nanoshaving strukturierten Linien des Fächers hatten Breiten von 60–70 nm, was zeigt, daß sich die „Master“-Struktur auf dem Substrat durch das Ablösen der Blockcopolymerschicht bei der Stempelherstellung nicht wesentlich verändert hat.

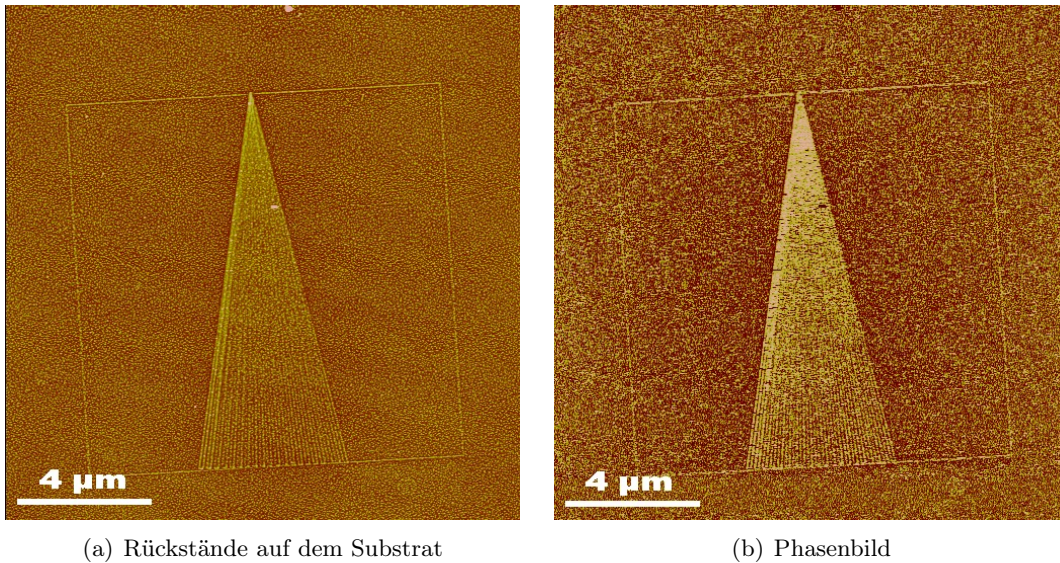


Abbildung 6.12: a.) $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Höhenbild (Höhenskala 15 nm) einer Fächerstruktur in einer PB-Brushoberfläche nach dem Ablösen der PEO-PI-PEO-Schicht mit dem Stempel. Die Brushoberfläche zeigt eine größere Rauigkeit als vor der Präparation der Polymerschicht, was auf Rückstände der Polymerschicht zurückzuführen ist. Die Linienbreite hat sich mit 60–70 nm nur unwesentlich verändert, was allerdings auf das zurückgebliebene Material zurückzuführen sein könnte. Polymerschicht. b.) zeigt das zugehörige Phasenbild. Die Rückstände erscheinen hell, sind also PEO-reich.

Um das Vorhandensein des Brushes auf der Oberfläche zu bestätigen, wurde anschließend durch Nanoshaving in trockener Umgebung eine $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ große Fläche freigelegt, an deren Rändern die Schichtdicke gemessen wurde (Abbildung 6.13). Der Höhenunterschied belief sich auf etwa 0,4 nm, was genau dem Wert der Brushdicke nach der Präparation entsprach. Das bedeutet, daß sich die Schichtdicke und damit auch die Form des PB-Brushes durch die Stempelvulkanisierung nicht wesentlich verändert haben kann.

6.3.4 Mehrfache Stempelherstellung vom selben Substrat

Um zu untersuchen, ob von einer strukturierten Brushoberfläche mehrere Stempel hergestellt werden konnten, wurde das bereits benutzte Substrat erneut mit dem Snowjet gereinigt und darauf eine weitere Blockcopolymerschicht präpariert. Ein zweiter Stempel wurde auf diesem „recyclten“ Substrat vulkanisiert, abgezogen und untersucht.

Abbildung 6.14 zeigt im Tapping-Modus aufgenommene Topographiebilder der beiden Stempel. Die Aufnahmen haben Bildgrößen von $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ mit Höhenskalen von 15 nm und zeigen zwei Split 3 INT-Labyrinth-Strukturen in den PEO-PI-PEO-Schichten auf den beiden Stempeloberflächen, die von derselben Strukturvorlage abgeformt wurden. Die Schichten weisen in den unstrukturierten Bereichen größere PEO-Domänen an der Oberfläche auf, die vermutlich durch homogene Nukleation und Kristallisation der PEO-Komponente entstanden sind. In Abbildung 6.14(a) ist der erste Stempel abgebildet. Die PEO-Komponenten des Blockcopolymers sind entlang der strukturierten

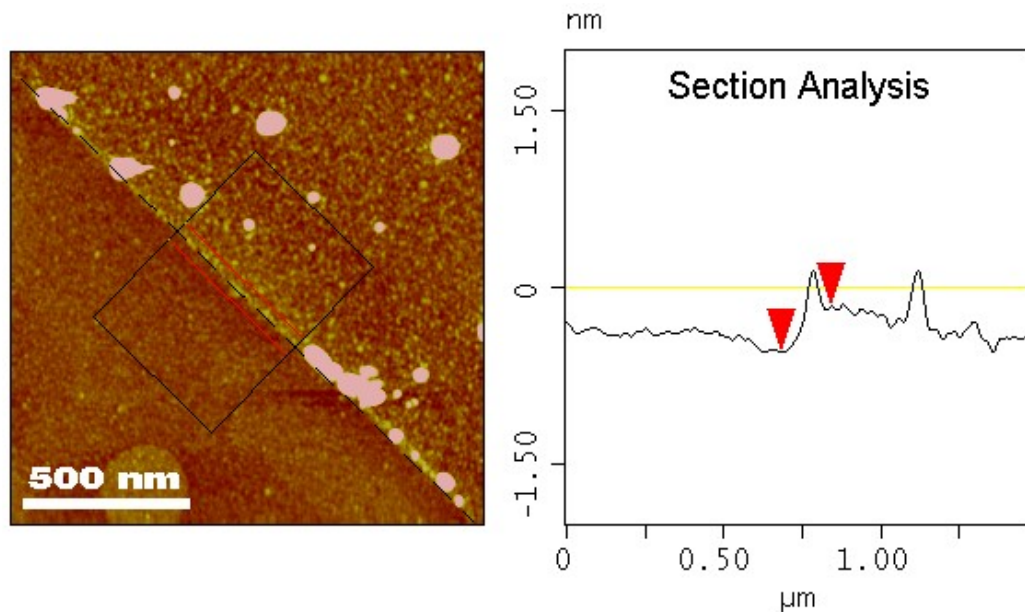


Abbildung 6.13: Nach dem Abziehen des Stempels wurde auf dem Substrat durch Nanoshaving an Luft eine Fläche freigelegt, an deren Rand der Höhenunterschied gemessen wurde. Das Bild zeigt einen $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt vom Rand der Fläche, mit einem Scan, der einen Höhenunterschied von ca. $0,4 \text{ nm}$ ergibt. Das entspricht genau der bei der Präparation bestimmten Schichtdicke eines frisch präparierten Brushes.

Linien ausgerichtet. Je nach Richtung dieser Linien variiert die Breite stark. Auf den vertikalen Linien der Strukturen überlagert sich das PEO mit den Nachbarlinien, weshalb die einzelnen Linien nicht aufgelöst werden können. Die horizontalen Linien haben Breiten von ca. 40 nm , weswegen sich zwischen diesen Linien am Substrat PI-Domänen bilden konnten. Der Grund für die Variation in der Linienbreite liegt im Nanoshavingprozess mit einer ungleichmäßig abgenutzten AFM-Spitze (Kapitel 4.4.1). Sie ist also schon beim Schreibprozess entstanden. Weiterhin sind in der Abbildung Bereiche auf der Oberfläche mit größerer Rauigkeit zu sehen. Vermutlich sind dies kleine Risse in der Stempeloberfläche, welche beim Ablösevorgang von der Substratoberfläche entstanden. In Abbildung 6.14(b) ist die Oberfläche des zweiten Stempels abgebildet, der vom selben Substrat hergestellt wurde. Die zufällig angeordneten PEO-Bereiche außerhalb der Strukturen haben im Vergleich zum ersten Stempel andere Formen und Größen, was auf die an unterschiedlichen Stellen einsetzende homogene Nukleation zurückzuführen ist. Eine leichte Variation in der Filmdicke könnte in den beiden Fällen zu unterschiedlichen Korrelationslängen geführt haben. Die PEO-Bereiche entlang der benachbarten vertikalen Linien überlagern sich ebenfalls, und die horizontalen Linien haben wieder Breiten von etwa 40 nm . Dies zeigt, daß die Linienbreite bzw. die Form der Strukturen beim zweiten Stempel genau so war, wie beim ersten Stempel. Es ist also möglich, von einer strukturierten Brushoberfläche mehrere Stempel ohne signifikante Qualitätsverluste zu erzeugen. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, das die grundsätzliche Parallelisierbarkeit des Stempelherstellungsprozesses beweist.

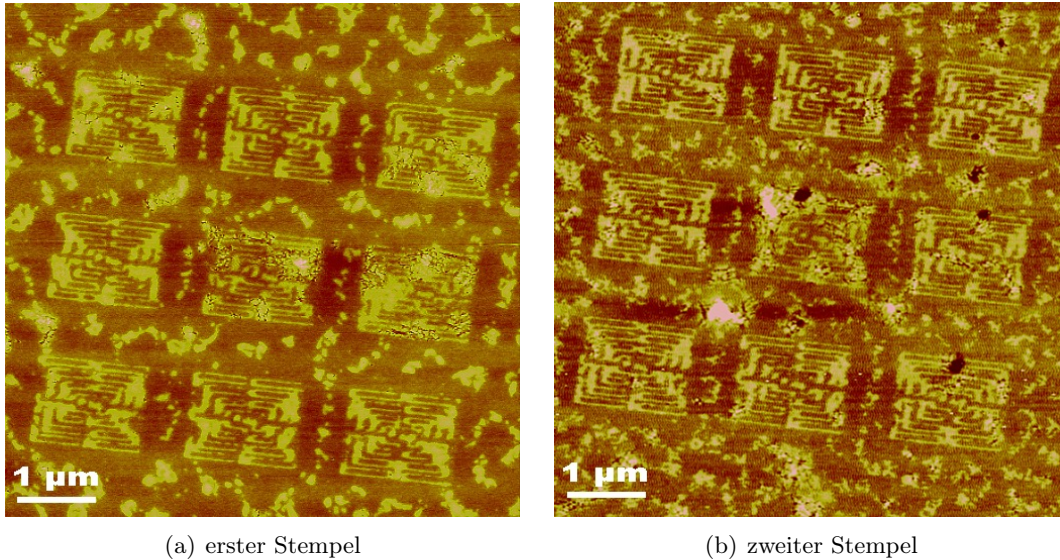


Abbildung 6.14: $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ große AFM-Topographiebilder einer Split 3 INT-Labyrinth-Gruppe, aufgenommen im Tapping-Modus (Höhenskala bei beiden Bildern 15 nm) in PEO-PI-PEO-Blockcopolymerschichten auf den Stempeloberflächen. Beide Stempel wurden von derselben, durch Nanoshaving strukturierten PB-Brushoberfläche erzeugt. a.) zeigt den ersten Stempel. Die horizontalen Linien haben eine Breite von ca. 40 nm. In b.) ist der zweite Stempel abgebildet, dessen horizontale Linien mit 40 nm genauso breit sind, wie die des ersten Stempels. Die PEO-Domänen in den unstrukturierten Bereichen der Schicht sind unterschiedlich, was zeigt, daß sie durch homogene Nukleation entstanden sind.

6.4 Der Stempelprozess (Nano Polymer Phase Printing)

Der Unterschied des in dieser Arbeit entwickelten Stempelverfahrens zum μCP besteht im Stempel selbst. Im Gegensatz zu den Standardstempeln beim μCP hat dieser Stempel nun keine Topographie an seiner Unterseite, sondern das Stempelmuster besteht in seiner lateral unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung aus den verschiedenen Blöcken der Blockcopolymerschicht (Abbildung 6.15). Das Verfahren selbst läuft wie beim μCP ab. Als „Tinte“ wurde das SAM-bildende Alkanthiol ODT benutzt, mit dem die Stempeloberfläche getränkt wurde. Die ODT-Moleküle befanden sich in einer gesättigten Ethanol-Lösung (grün dargestellt), von der mit einer Pipette ca. $20 \mu\text{l}$ auf die Polymerschicht an der Stempelunterseite getropft wurde. Das ODT diffundiert bevorzugt in die Polyisoprenkomponente der Polymerschicht (blau dargestellt) und nicht in die glasartig erstarrte PEO-Komponente (rot dargestellt). Nach einer Einwirkzeit von etwa 30 Sekunden wurde überschüssige ODT-Lösung entweder nur mit Stickstoff vom Stempel abgeblasen, oder kurz mit Ethanol abgespült und dann mit Stickstoff trocken geblasen. Der Stempelprozess bestand in einfachem manuellem Auflegen des Stempels auf ein mit Gold bedampftes Siliziumsubstrat, verbunden mit leichtem Andruck. Die Verweildauer des Stempels auf der Probe betrug ebenfalls jeweils 30 Sekunden. Die zu stempelnden Goldschichten wurden unmittelbar vor dem Stempelprozess auf neue, mit dem Snowjet gereinigte Si-Wafer aufgesputtert (Kapitel 6.1.2). Eine Fehlerquelle beim

6 Replikation von Strukturen durch Stempeln (Nano Polymer Phase Printing)

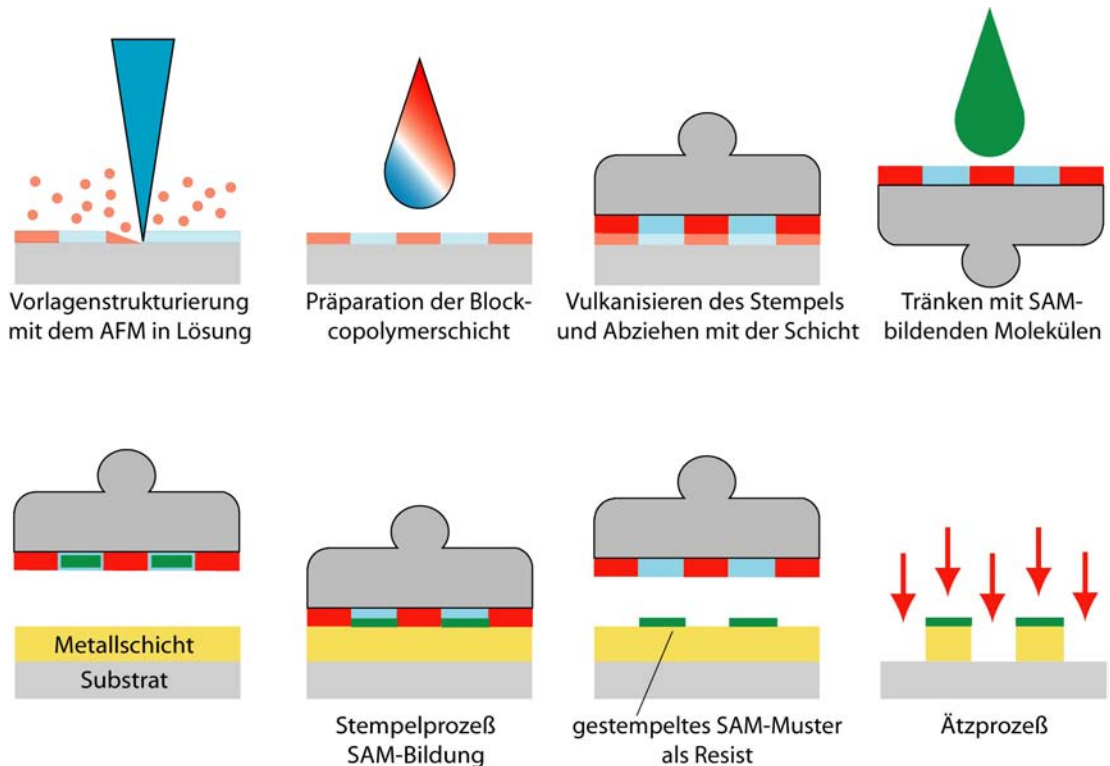


Abbildung 6.15: Auf die mit dem AFM chemisch heterogen strukturierte Oberflächenfunktionalisierung wird die Blockcopolymerschicht präpariert, die auf dieser geordnet phasensepariert. Auf die Schicht wird ein Polyisopren-Stempelkörper vulkanisiert, mit dem diese vom Substrat abgehoben werden kann. Zum Stempeln wird die an der Unterseite Stempels befindliche Blockcopolymerschicht mit einer Lösung aus SAM-bildenden Alkanthiolen (ODT) in einer Ethanollösung getränkt (grün dargestellt). Die ODT-Moleküle diffundieren bevorzugt in die viskoelastische Phase, blau dargestellt. Danach wird der Stempel auf eine Goldschicht auf einem Siliziumsubstrat aufgedrückt, wobei die ODT-Moleküle aus der getränkten Phase der Schicht das zuvor strukturierte Muster in Form eines SAM auf der Oberfläche replizieren.

Stempeln war, daß die Haftung des Stempels an der Goldschicht, vermittelt durch das als Tinte verwendete ODT, stärker sein konnte als die Haftung der Goldschicht am Substrat, vermittelt durch die Titanschicht. Das führte mehrfach dazu, daß die Goldschicht am Stempel haften blieb, der dadurch unbrauchbar wurde. Dem mußte durch große Sorgfalt beim Sputtern begegnet werden. Während der Verweildauer des Stempels auf der Goldschicht diffundierten ODT-Moleküle aus der ODT-reichen PI-Phase auf die Goldoberfläche und bildeten dort einen SAM. Die ODT-armen PEO-Phasen, unter denen kein SAM entstand wirkten durch ihren direkten Kontakt zum Substrat gleichzeitig als Diffusionsbarriere für überschüssige ODT-Moleküle. Unmittelbar nach dem Stempeln wurden die bestempelten Goldschichten geätzt.

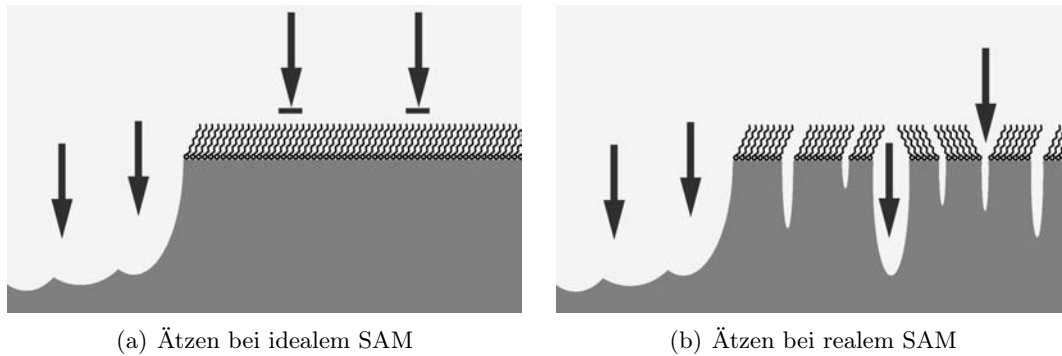
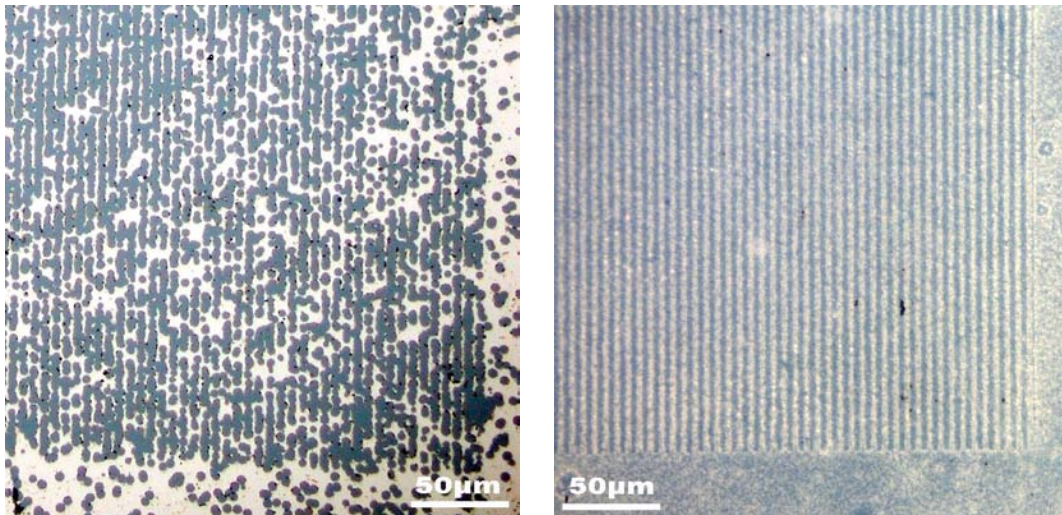


Abbildung 6.16: Die Widerstandsfähigkeit eines SAM gegenüber einer Ätzlösung (rote Pfeile) hängt von der Dicke, der Dichte und der Ordnung des SAM ab. a.) ideal geordneter SAM auf einer ideal ebenen Goldschicht, b.) realer SAM mit Defekten und Grenzlinien [71]. Nicht dargestellt ist die Körnung der realen Goldschicht, die ebenfalls zu Defekten und Unterbrechungen im SAM führen kann und somit weitere Angriffsflächen für die Ätzlösung bietet.

6.4.1 Ätzen der bestempelten Goldschichten

Wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt, sollte das soeben gestempelte SAM-Muster als strukturierter Resist für einen Naßätzprozess dienen. Von Nachteil war hierbei, daß durch den polykristallinen Charakter dünner Goldschichten die Oberflächen keineswegs ideal eben sind, wodurch zusätzlich zu den unvermeidlichen Defekten im SAM weitere Defekte durch die Korngrenzen in der Goldschicht kamen. Daher mußte der Ätzprozess genau überwacht werden, um ein Unterätzen der gestempelten Strukturen und damit deren Zerstörung zu vermeiden. Das Ätzen geschah unmittelbar nach dem Stempeln durch Eintauchen in eine wässrige alkalische Zyanid-Lösung, bestehend aus Kaliumhydroxid (KOH), Kaliumthiosulfat ($K_2S_2O_3$), Kaliumferrizyanid(III) ($K_3Fe(CN)_6$) und Kaliumhexacyanoferrat(II)Trihydrat ($K_4Fe(CN)_6$) im Mischungsverhältnis 1M : 0,1M : 0,01M : 0,001M [127, 128]. Der Ätzprozess dauerte in der Regel etwa 10 Minuten und wurde optisch kontrolliert. Sobald ein sichtbarer Kontrast zwischen bestempelter und ungeschützter Goldoberfläche entstand, wurde der Prozess unterbrochen und die Probe mit destilliertem Wasser abgespült. Unter dem Lichtmikroskop wurden dann die feinstrukturierten Bereiche untersucht. Bei Bedarf war eine Fortsetzung des Ätzprozesses möglich. Dies geschah mit neuer Ätzlösung, da die Lösung innerhalb etwa einer halben Stunde unbrauchbar wurde. Dies zeigte sich in einem Verblässen der ursprünglich gelben Färbung frischer Lösung.

Da sich Thiol-SAMs auch auf anderen Metalloberflächen bilden können, wurden als Alternative zu Gold Ätzversuche mit Silberschichten durchgeführt. Hierzu wurde ein Linienmuster mit ODT mit einem konventionellen Polydimethylsiloxan-(PDMS)-Stempel auf Silber gestempelt und geätzt. Die Silberschichten wurden von der Ätzlösung innerhalb sehr kurzer Zeit komplett weggeätzt, so daß der Prozess nach drei bis fünf Sekunden unterbrochen werden mußte. Das Ergebnis zeigt, daß der Ätzprozess an Defektstellen des SAM begann und sich lateral in der Silberschicht fortpflanzte, wobei der SAM unterätzt wurde, erkennbar an den runden Löchern, die alle einen ähnlichen Durchmesser haben



(a) Ätzversuch auf einer Silberschicht

(b) Ätzversuch auf einer Goldschicht

Abbildung 6.17: Lichtmikroskopische Bilder von Ätzversuchen auf Silber und Gold.

a.) zeigt eine Silberschicht, auf die mit einem konventionellen PDMS-Stempel ein Quadrat von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ mit 80 Linien mit ODT als Tinte bestempelt und die geätzt wurde. Die gesamte Oberfläche außer den Linien wurde gestempelt. Man erkennt viele runde Löcher in der Schicht, die alle einen ähnlichen Durchmesser haben. Dies zeigt, daß der Ätzprozeß an Defektstellen des SAM einsetzt und von dort aus lateral in der Silberschicht fortschreitet. Der SAM wird unterätzt. Die Ätzdauer betrug hier nur wenige Sekunden. Nach ca. 10 Sekunden waren die Silberschichten komplett weggeätzt. b.) zeigt dasselbe Muster auf Gold gestempelt und geätzt. Das Gold wird gleichmäßiger abgetragen und zeigt hier keine Tendenz zum Unterätzen. Die Einwirkzeit betrug mehrere Minuten. Dadurch war der Prozeß mit dieser Ätzlösung auf Goldschichten besser kontrollierbar.

(Abbildung 6.17(a)). Dieser Effekt trat bei Goldschichten nicht auf (Abbildung 6.17(b)). Hier konnte der Prozeß aufgrund der langsamen Ätzrate besser kontrolliert werden.

6.5 Ergebnisse des Nano-Polymer-Phasen-Drucks (nP^3)

6.5.1 „Proof of Concept“

Nach dem Stempeln und Ätzen wurde zunächst versucht, die geätzten Strukturen mit dem optischen Mikroskop aufzufinden. Hierbei war der zu Beginn der Präparation auf der ursprünglichen Vorlagenoberfläche aufgebrachte Orientierungskratzer hilfreich (Kapitel 4.1.2). Beim Abziehen des Stempels von der Vorlage blieb durch die Rauigkeit im Kratzer eine geringe Menge Polyisopren-Stempelmaterial an der Vorlage haften. Das führte zu einer Vertiefung im Stempel, in Form des ursprünglichen Kratzers. An dieser Stelle wurde beim Stempelvorgang kein SAM auf der Goldschicht gebildet und die Form des Kratzers wurde herausgeätzt und konnte erneut als Orientierungshilfe dienen.

Bei dem zur Stempelherstellung eingesetzten Nanoshaving in PB-Brush, bzw. OTS-SAM lagert sich bei der Schichtpräparation die PEO-Komponente des Blockcopolymers jeweils auf den hydrophilen Linien der Struktur ab. Diese Bereiche nehmen beim Tränken

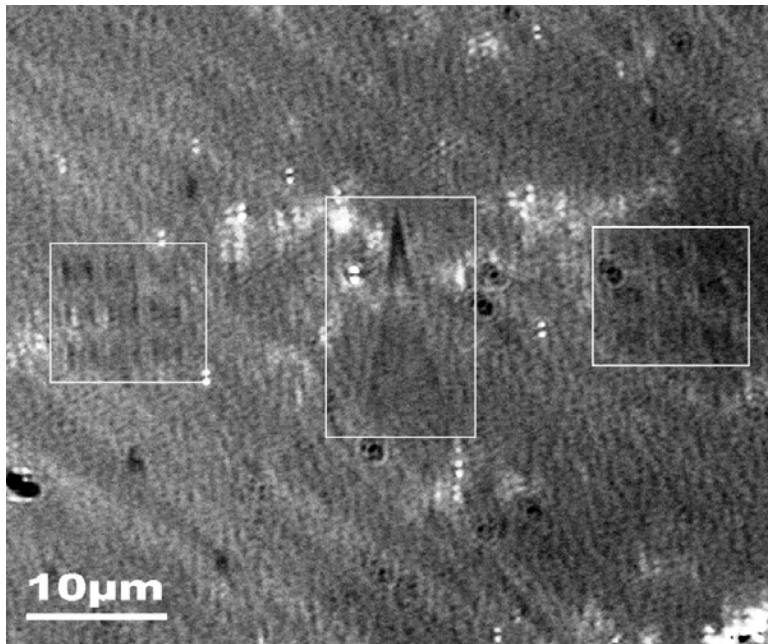


Abbildung 6.18:
Lichtmikroskopische
Aufnahme zweier 3×3
INT-Labyrinthgruppen
und einer Fächerstruk-
tur (Mitte) in einer
Goldschicht nach dem
Ätzen bei 1000 facher
Vergrößerung.

des Stempels kein ODT auf, da PEO nicht in Ethanol löslich ist. An diesen Stellen wird kein SAM auf der Goldschicht entstehen. Die zu Beginn mit dem Strukturierungsmikroskop geschriebenen Strukturen werden also in die Goldschicht tief eingätzt, während in der Umgebung der Strukturen die Goldschicht erhalten sein sollte. Abbildung 6.18 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Goldschicht, mit drei Strukturen bei 1000 facher Vergrößerung. Man erkennt zwei 3×3 -INT-Labyrinthgruppen und eine Fächerstruktur in der Mitte. Nachdem der Erfolg des Ätzprozesses solchermaßen überprüft wurde, folgte die Untersuchung der Goldoberflächen mit dem AFM und dem REM.

Abbildung 6.19(a) zeigt ein $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ großes, im Tapping-Modus aufgenommenes, AFM-Phasenkontrastbild eines Ausschnitts aus einer Fächerstruktur in einer PEO-PI-PEO-Schicht, auf einer Stempeloberfläche. Abbildung 6.19(b) zeigt eine ebenso große REM-Aufnahme genau dieses Ausschnitts der Struktur nach dem Stempeln und Ätzen auf einer Goldoberfläche. Die PEO-Linien, die auf der Stempeloberfläche hell dargestellt sind, korrespondieren mit den in die Goldschicht geätzten Linien. Der Höhenunterschied zwischen Linie und Umgebung hängt von der Dicke der Goldschicht und der Dauer des Ätzvorgangs ab. In der Umgebung der Linien erkennt man die polykristalline Struktur der Goldschicht, deren Rauigkeit durch das Ätzen verstärkt worden ist. Vermutlich bildet sich in den tieferliegenden Korngrenzen kein vollständiger SAM und die Korngrenzen vertiefen sich beim Ätzen.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die parallele Strukturübertragung ein zweites Mal gelungen ist. Das ursprünglich seriell mit dem AFM hergestellte Muster wurde in die PEO-PI-PEO-Morphologie übertragen (Abbildung 6.19(a)). Ein Abdruck dieses Stempels hinterließ dann das SAM-Muster, welches die hellen Bereiche in Abbildung 6.19(b) vor der Ätzflüssigkeit schützte. Im folgenden Kapitel sollen nun die für das Stempeln und Ätzen maßgebenden Parameter näher untersucht werden.

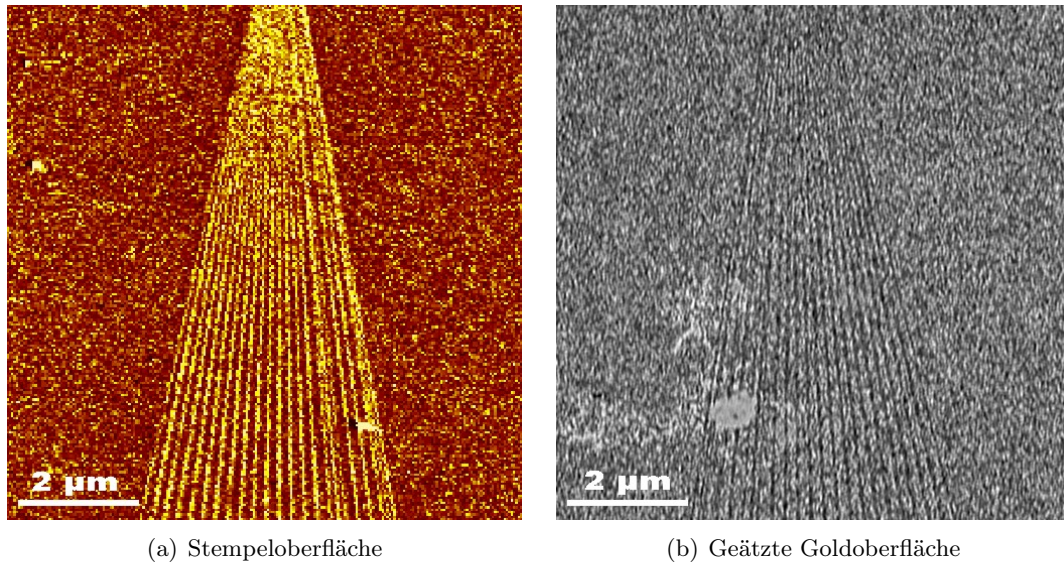
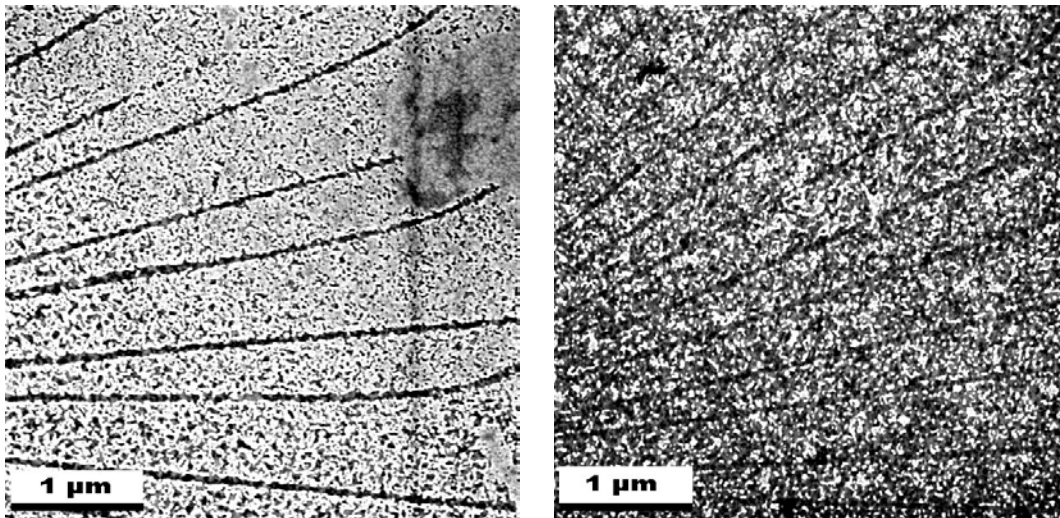


Abbildung 6.19: Links: AFM-Phasenkontrastbild einer Stempeloberfläche mit einer Fächerstruktur ($9 \times 9 \mu\text{m}^2$). Rechts: REM-Bild einer geätzten Goldoberfläche, auf die die links abgebildete Fächerstruktur mit ODT als Tinte gestempelt wurde. Die ODT-Moleküle der Tinte diffundieren nicht in die links hell dargestellten PEO-Bereiche des Stempels. An diesen Stellen wird beim Stempeln kein SAM erzeugt, weshalb hier die Goldschicht weggeätzt wird.

6.5.2 Einfluß der Tintenmenge

Nach dem Tränken des Stempels mit ca. $20 \mu\text{l}$ der gesättigten ODT/Ethanollösung wurde dieser entweder nur mit Stickstoff trockengeblasen, oder mit Ethanol abgespült und danach trockengeblasen. Die Idee hinter dem Abspülen war, eventuell unspezifisch abgelagertes ODT vom Stempel zu entfernen, um zu verhindern, daß auch an den PEO-Domänen ein SAM erzeugt wird. In den Versuchen wurde mit einer Tintenbeladung eines Stempels bis zu vier Mal nacheinander gestempelt. Die dabei mit jedem Stempelvorgang abnehmende Tintenmenge zeigte sich beim Ätzen bereits dadurch, daß der Kontrast zwischen den vom Stempel berührten, durch den SAM geschützten Goldoberflächen und der umgebenden, freigeätzten Siliziumoberfläche mit jedem Stempelvorgang schwächer wurde. Anschließende Untersuchungen ergaben, daß die Tintenmenge für höchstens zwei aufeinanderfolgende Stempelvorgänge ausreichend war.

Abbildung 6.20(a) zeigt eine REM-Aufnahme eines Ausschnitts einer geätzten Struktur in einer Goldschicht, die mit einem frisch getränkten Stempel hergestellt und danach geätzt wurde. Die Oberfläche zwischen den Linien ist noch nahezu eben, zeigt aber bereits Defekte an Korngrenzen, an denen die Resistwirkung des SAM nicht ausreichend war. Rechts oben ist ein Bereich ohne Defekte erkennbar. Hier hat offensichtlich ein Überschuß an ODT-Molekülen geherrscht, der allerdings auch dazu führte, daß die Linie, die eigentlich hätte freibleiben sollen, mit SAM belegt wurde. In Abbildung 6.20(b) wurde mit dem selben Stempel zum zweiten Mal gestempelt, ohne Tinte nachzufüllen. Hier reichte die im Stempel verbliebene Tintenmenge nicht mehr aus, um einen durchgehenden SAM zu erzeugen. Die Linien sind zwar noch erkennbar, jedoch ist die



(a) 1. Stempelvorgang

(b) 2. Stempelvorgang

Abbildung 6.20: REM-Aufnahmen einer Goldschicht, nach erstem Stempeln mit einem frisch getränkten Stempel (links) und nach dem zweiten Stempeln, ohne erneutes Tränken (rechts). Die Körnung der Goldschicht führt zu Defekten und Unterbrechungen im SAM und bietet Angriffsflächen für die Ätzlösung. Im linken Bild sind die Linien in die Goldschicht hineingeätzt, die selbst nur wenige Defekte hat. Im rechten Bild reichte die SAM-Belegung nicht mehr aus, um das Gold vollständig zu belegen. Die Linien sind zwar noch erkennbar, jedoch ist die Goldschicht stärker angegriffen.

Goldschicht sehr stark angegriffen. Die beiden gezeigten bestempelten Flächen befanden sich nebeneinander auf dem selben Siliziumsubstrat, die Dicke der Goldschicht und die Ätzdauer sind also identisch. Versuche mit längerer Einwirkzeit der Tintenlösung und Verweildauern des Stempels auf der Probe von einer Minute ergaben keine signifikante Verbesserung. Die Menge an ODT-Molekülen, die die zuunterst liegende PI-Domäne der Blockcopolymerschicht aus der gesättigten Lösung bei diesen Parametern aufnehmen kann, scheint nur ein einziges Mal für eine vollständige Belegung mit einer Monolage Thiole auszureichen. Hier sind noch weitere Versuche erforderlich, da es sich zeigte, daß die Qualität des SAM das wichtigste Kriterium für den Erfolg des Ätzens darstellt.

6.5.3 Qualität der Strukturübertragung beim Stempeln

Die Breite der PEO-Linien auf dem Stempel in der AFM-Phasenkontrastaufnahme in Abbildung 6.21 oben beträgt um die 80 nm. Mit dieser Struktur gestempelte und geätzte Goldschichten wurde mit dem REM untersucht und die Linienbreiten an den korrespondierenden Stellen der nun gespiegelt vorliegenden Struktur erneut gemessen (Abbildung 6.21 unten). Die Linienbreiten waren mit ca. 80 nm genau so breit, wie die ursprünglichen Linien auf dem Stempel. Das zeigt, daß die PEO-Bereiche keinen SAM auf der Goldoberfläche erzeugen und als Diffusionsbarriere für die SAM-bildenden Moleküle aus den benachbarten PI-Bereichen fungieren. Abhängig von der lokal zur Verfügung stehenden Menge an ODT-Molekülen kommt es dennoch zu einer gewissen Ausbreitung des SAM durch überschüssige Moleküle und die Mobilität der Thiole auf

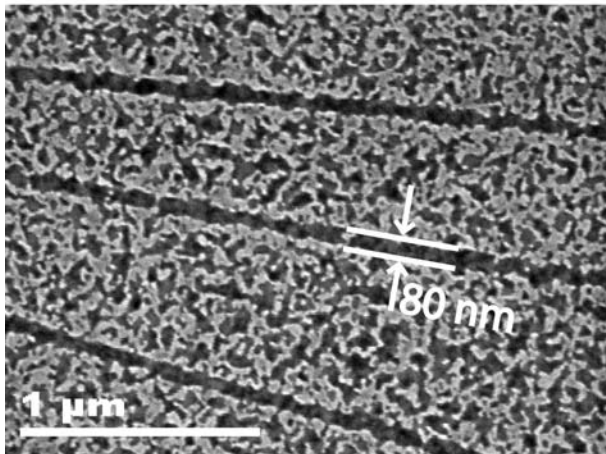
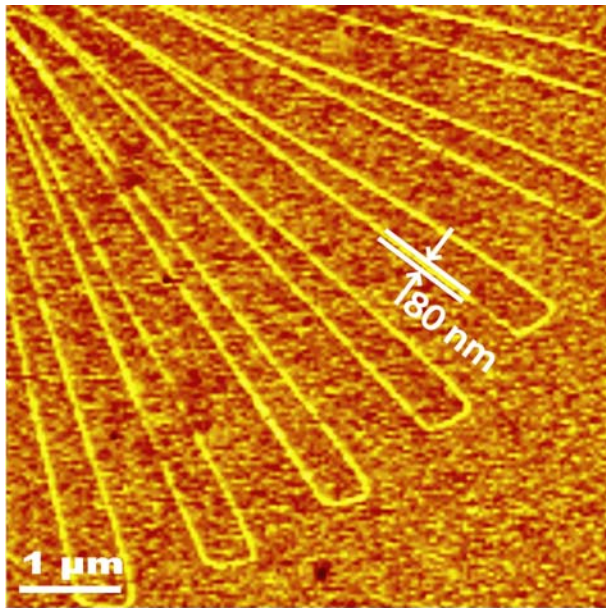


Abbildung 6.21: Oben: AFM-Phasenkontrastbild einer Radstruktur in der Blockcopolymerschicht auf der Stempelunterseite. Die Linienbreite wurde an verschiedenen Stellen zu 80 nm bestimmt.

Unten: REM-Bild der mit obiger Struktur gestempelt und geätzten Goldschicht. Die Linien der geätzten Goldstruktur waren mit 80 nm genau so breit wie die auf dem Stempel.

der Goldschicht. Das führte in einigen Fällen zu einer Verschmälerung der Linien. Dieser Effekt wurde auch schon beim Mikrokontaktdrucken beobachtet und auch angewendet, um kleinere Strukturen als die auf dem Stempel vorliegenden herzustellen [122]. Der Abstand zwischen zwei Strukturen (Pitch) konnte mit dieser Methode allerdings nicht verkleinert werden.

Es wurde nun versucht, noch schmalere Linien mit sehr kleinem Abstand durch Stempeln zu erzeugen. Verwendet wurden feine Labyrinthstrukturen, (wie in Abbildung 4.6 vorgestellt), mit Linienbreiten von ca. 40 nm und ebensolchen Linienabständen. Um eine Verringerung der Linienbreite durch Diffusion überschüssiger Tinte zu vermeiden, wurde der Stempel nach dem Tränken kurz mit Ethanol abgespült, um eine geringere Tintenbeladung zu erhalten. In Abbildung 6.22 sind $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ große im Tapping-Modus aufgenommene AFM-Topographiebilder einer Split-3-INT-Labyrinth-Struktur dargestellt (Höhenskalen 10 nm). Die vertikalen Linien der Strukturen sind aufgrund der ungleichmäßig abgenutzten AFM-Spitze beim Strukturierungsprozeß auch hier breiter als die

horizontalen. Diese ungleichmäßige Linienbreite wird nach dem Stempelprozeß auf der Goldoberfläche in der gleichen Form wiedergegeben. In Abbildung 6.23 sind jeweils die mittleren oberen Labyrinth der 3×3 -Gruppen vergrößert dargestellt.

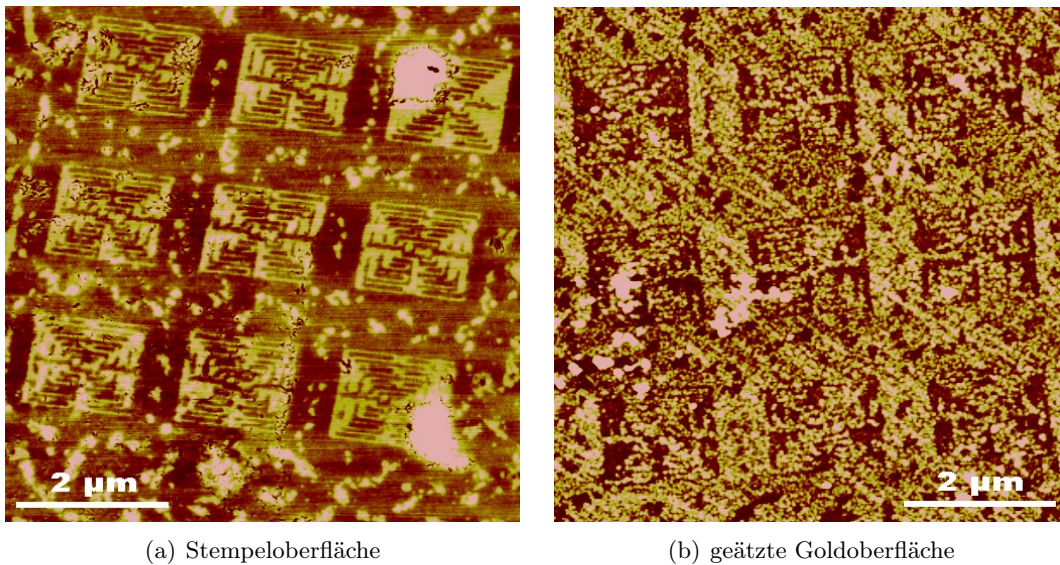
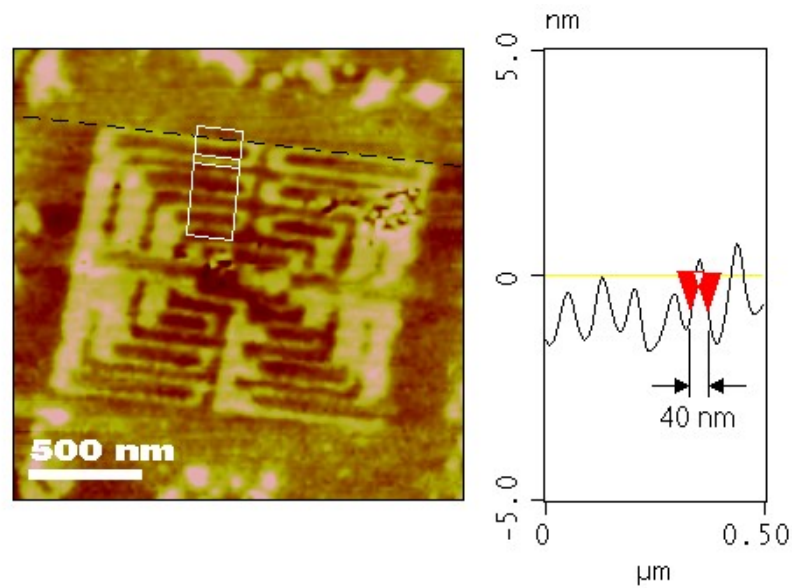
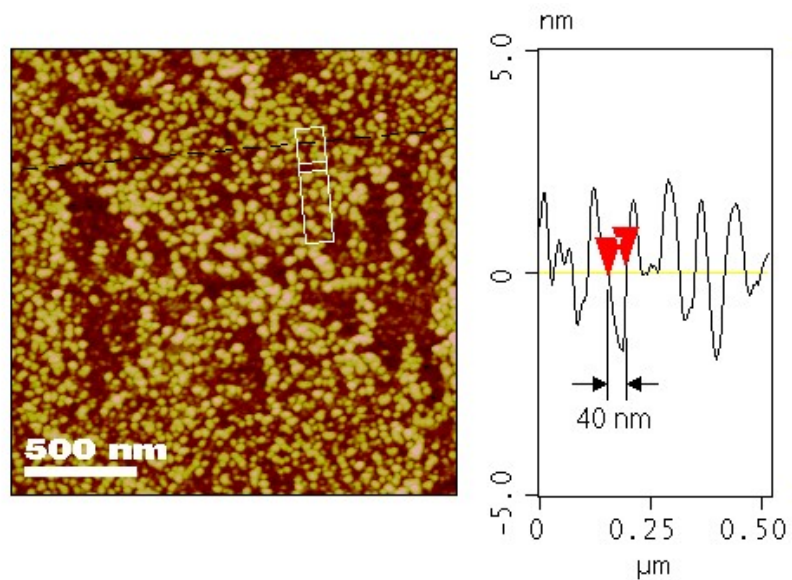


Abbildung 6.22: Dargestellt sind $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ große, im Tapping-Modus aufgenommene AFM-Topographiebilder mit Höhenskalen von 10 nm. In b.) ist eine 3×3 -INT-Labyrinth-Struktur auf einer Goldoberfläche abgebildet, die mit dem Stempel in a.) gestempelt wurde. Die Breite der horizontalen Linien der Struktur auf dem Stempel beträgt 40 nm und wurde auf der Goldoberfläche zu einem ebenfalls 40 nm breiten Graben. Die Linienbreite variiert durch die Grobkörnigkeit der beim Aufdampfen entstandenen Goldcluster.

An den waagerechten Linien wurde über ca. 100 nm ein gemittelttes Höhenprofil erstellt. Es zeigt in Abbildung 6.23(a) die Peaks, die durch die weniger viskoelastische PEO-Domäne auf den Linien entstehen. Die mittlere Peakbreite entspricht der Linienbreite der PEO-Komponente und beträgt etwa 40 nm. Auf der Goldoberfläche führt diese Linie, nach dem Ätzprozeß zu einem Graben mit ebenfalls einer Breite von etwa 40 nm. Die Breite der Linien auf der Goldoberfläche variiert allerdings aufgrund der beim Aufdampfen der Goldschicht entstandenen Goldcluster. Die Durchmesser der Cluster liegen in der selben Größenordnung wie die Linienbreiten. Durch die Defekte im SAM an den Korngrenzen der Cluster setzt hier ebenfalls der Ätzprozeß ein. Das erhöht die Rauigkeit der Schicht und es kommt zu Unterätzungen von ganzen Clustern. Durch diese Höhenprofile ist nachgewiesen, daß es möglich ist, 40 nm breite Linien einer Struktur auf der Stempeloberfläche, als gleich breite Gräben in einer Goldoberfläche zu reproduzieren. Die Körnigkeit der Cluster mit ihrem Durchmesser von ebenfalls ca. 40 nm ist der limitierende Faktor für eine weitere Verkleinerung von Ätzstrukturen auf Goldschichten.



(a) Linienbreite auf dem Stempel

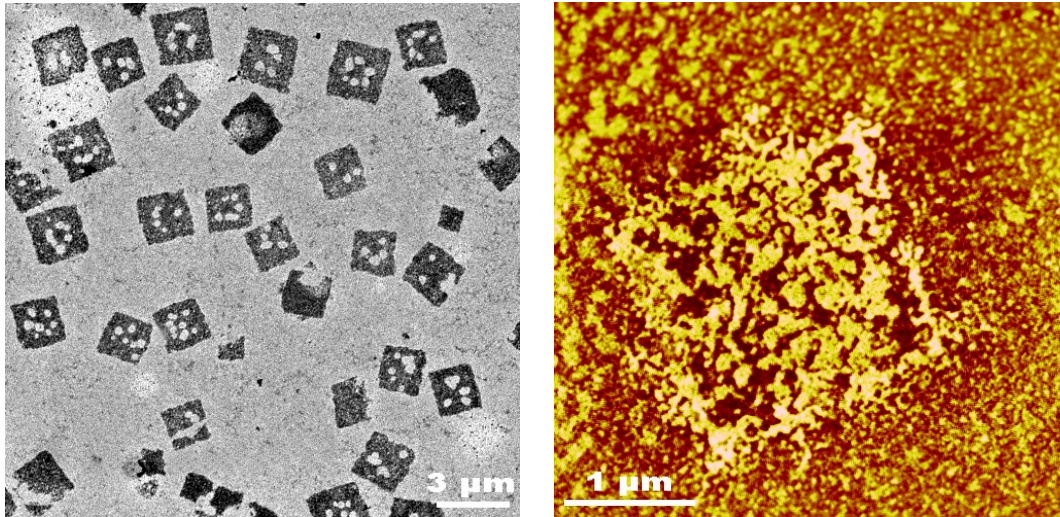


(b) Linienbreite auf der Goldschicht

Abbildung 6.23: Vergleich der Linienbreiten auf dem Stempel mit denen auf der Goldoberfläche. Bei diesen Bildern handelt es sich um Auschnitte des jeweils mittleren oberen Labyrinths aus den Abbildungen 6.22(a) und 6.22(b). Die Linienbreiten wurden über eine Strecke von ca. 100 nm entlang der waagerechten Linien gemittelt und ergeben in beiden Fällen Werte um die 40 nm. Die polykristalline Struktur der Goldschicht hat bei dieser Größenordnung einen nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluß auf die Qualität der Strukturübertragung. Goldschichten als Substrat lassen keine weitere Strukturverkleinerung zu.

6.5.4 Reproduzierbarkeit

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Stempelvorgangs wurden auf mehreren Substraten, die mit dem selben Stempel nacheinander gestempelt und geätzt wurden, identische Strukturen untersucht und miteinander verglichen.



(a) Quadratische Strukturen in der Goldschicht (b) Kristallitstruktur in der PEO-PI-PEO-Schicht

Abbildung 6.24: Links: Quadratische Strukturen in der geätzten Goldschicht. Rechts: $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ große AFM-Phasenkontrast-Aufnahme einer quadratischen PEO-Struktur in einer PEO-PI-PEO-Blockcopolymerschicht auf einem Stempel. Die Struktur besteht aus PEO-Kristalliten, die wahrscheinlich durch einen Selbstorganisationsprozeß während der thermischen Behandlung beim Vulkanisieren des Stempels entstanden sind.

Auf verschiedenen Stempeln wurden quadratische PEO-Kristallite in der Blockcopolymerschicht an der Stempelunterseite beobachtet. Die Kristallite bestanden aus PEO-Domänen, wie sie bereits in Kapitel 5.3.2 beschrieben wurden. Die Kristalle des PEO hatten sich hier jedoch in einer dendritischen Form gebildet, sondern sich durch einen Selbstorganisationsprozeß in quadratischen Feldern mit Seitenlängen von $1\text{--}2 \mu\text{m}$ angeordnet (Abbildung 6.24). Die hohe PEO-Dichte in diesen Feldern verhinderte beim Stempeln die SAM-Entstehung auf der Kristallit-Fläche, mit Ausnahme weniger Inseln im Innern der Flächen. In diesen quadratischen Feldern wurde die Goldschicht komplett weggeätzt und es entstand ein deutlicher Kontrast, mit dessen Hilfe identische Strukturen auf mehreren geätzten Proben einfach wiedergefunden und zu Vergleichszwecken herangezogen werden konnten.

Abbildung 6.25 zeigt vier REM-Aufnahmen von identischen quadratischen Mustern auf nacheinander gestempelten Goldoberflächen. Mit dem hier verwendeten Stempel wurde zuvor bereits 20 Mal gestempelt. Die hier gezeigten Bilder entsprechen dem 21. bis 24. Stempelvorgang dieses Stempels (a.–d.). In Abbildungen a. und c.) wurde der Stempel jeweils mit neuer ODT-Lösung getränkt. Abbildungen b.) und d.) sind jeweils die auf Abbildungen a.) und c.) folgenden zweiten Stempelvorgänge, ohne neues Tränken. Man erkennt deutlich die geringere Rauigkeit und Defektdichte der Schichten in a. und

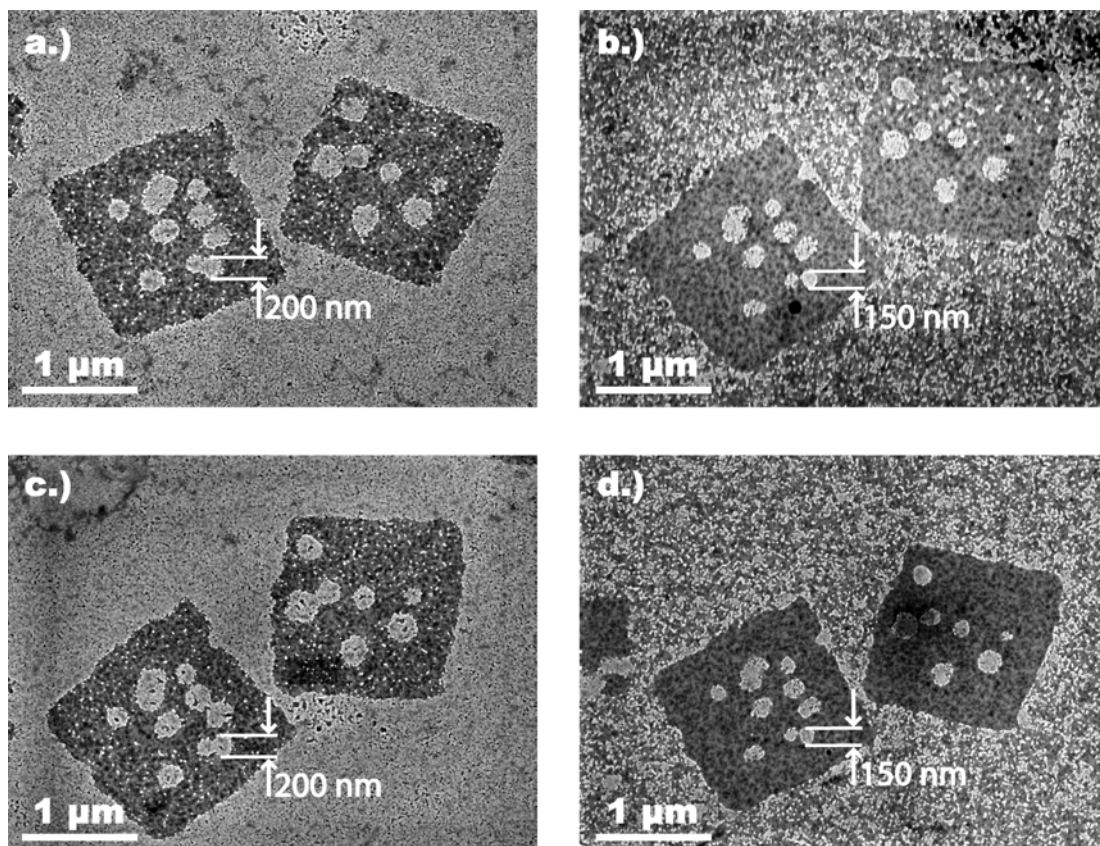


Abbildung 6.25: Mehrfach nacheinander gestempelte und geätzte Muster auf Goldschichten. Gezeigt sind identische Muster des der 21. bis 24. Stempelvorgangs (a.–d.) eines Stempels mit quadratischen PEO-Kristallstrukturen. Die Qualität der Schichten ist in a.) und c.) aufgrund des jeweils frisch getränkten Stempels besser als in b.) und d.), die jeweils die zweiten Stempelvorgänge ohne frische Tintenzufuhr zeigen. Eine Vermessung der Inseldurchmesser ergab eine ungefähre Verbreiterung des ODT-SAM von ca 25 nm in a.) und c.) gegenüber b.) und d.).

c.), die auf eine bessere Qualität des SAM, wegen der größeren zur Verfügung stehenden Tintenmenge schließen läßt. In b.) und d.) reichte die ODT-Menge nicht mehr aus, um die Defekte an den Korngrenzen zu schließen. Ebenfalls sind die Inseln im Inneren der Quadrate kleiner, was durch eine Ausbreitung des SAM bei großer Tintenmenge entstanden ist. Eine Vermessung der Inseln ergab, daß sich der SAM bei Tintenüberschuß um ca. 25 nm verbreitert. Da alle Schichten gleich lange geätzt wurden, kann dieser Effekt nicht durch Unterätzen entstanden sein, da er sonst bei allen Proben gleich groß sein müßte, es also keinen Unterschied im Inseldurchmesser geben sollte. Hier sind weitere systematische Untersuchungen nötig, um die Tintenmenge besser kontrollieren zu können, damit der SAM optimal ohne Überschuß, bzw. Mangel an ODT-Molekülen gebildet wird. Durch Verwendung anderer Längen von PEO-PI-PEO-Blockcopolymeren sollte es des weiteren möglich sein, unterschiedlich dicke PI-Lamellen an der Stempelunterseite zu erhalten, die mehr bzw. weniger Tinte speichern können.

Diese ersten Ergebnisse zum Stempeln mit lateral chemisch heterogenen, topogra-

6.5 Ergebnisse des Nano-Polymer-Phasen-Drucks (nP³)

phiefreien Stempeln zeigen, daß die Herstellung mehrerer Stempel von der selben AFM-editierten monolagenbeschichteten Vorlage möglich ist, und daß auch der Stempelprozeß mit hoher Auflösung vielfach wiederholt werden kann. Die Herstellung nanoskaliger Strukturen wurde somit gleich in zwei Hierarchiestufen parallelisiert. Dies stellt einen wichtigen Schritt dar, da gerade Parallelisierbarkeit eine Schlüsselqualifikation für die technologische Umsetzung eines neuen Lithographieverfahrens darstellt. Das Verfahren arbeitet zuverlässig und kostengünstig, da alle Vorgänge unter Umgebungsbedingungen durchgeführt werden können, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden funktionalisierte Oberflächen mit einem speziell zur programmgesteuerten Erzeugung von Mustern konstruierten AFM chemisch heterogen strukturiert. Diese Strukturen dienten als Vorlage, um die Phasenseparation von Blockcopolymerfilmen im Nanometerbereich lateral zu steuern. Die Filme wurden anschließend vom Substrat abgehoben und als Stempelfläche für ein neuartiges Nanokontaktdruckverfahren verwendet. Es wurden also die zuvor seriell erzeugten Strukturen parallelisiert viele Male in Metallschichten übertragen. Zur Herstellung der funktionalisierten Oberflächen wurden in dieser Arbeit AFM-basierte Nanostrukturierungsverfahren entwickelt. Damit wurden neben silanbasierten selbstorganisierten Monolagen (SAMs) zum ersten Mal auch Polymerbrush-Schichten strukturiert. Auf diese Art konnten Strukturen mit minimalen Linienbreiten von 20 nm erzeugt werden. Mit der AFM-Spitze wurden PB-Brushmoleküle vom Substrat abgelöst und durch PS-Brushmoleküle ersetzt. Da diese Moleküle eine spezifische Wechselwirkung mit Blockcopolymeren zeigen, konnten die so erzeugten Muster in die Morphologie von Blockcopolymerfilmen übertragen werden. Eines der untersuchten Blockcopolymeren (SBS) bildet auf der homogenen PB-Brushoberfläche horizontal ungeordnet liegende PS-Zylinder mit Durchmessern von 20 nm, die von einer PB-Matrix umgeben sind. In strukturierten Bereichen des Substrates dagegen ordnen sich die PS-Zylinder entlang der PS-Brush-Linien an. Es wurde quantitativ nachgewiesen, daß sich nur dann eine gute Anordnung an das Substratmuster ergibt, wenn der Linienabstand der natürlichen Korrelationslänge der Phasenmorphologie entspricht. Die Musterübertragung ist also an eine epitaxieähnliche Randbedingung geknüpft.

Als alternatives System wurde das Blockcopolymer PEO-PI-PEO untersucht, das einen wesentlich stärkeren Polaritätsunterschied der beiden Polymerphasen aufweist. Auf einer hydrophoben Oberfläche bildet sich hier eine horizontal liegende lamellare Morphologie. Auf einer durch Nanoshaving erzeugten Struktur in einem OTS-SAM ordnen sich diese Lamellen senkrecht an, so daß die polare PEO-Domäne jeweils die hydrophilen Linien benetzt. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Fall können hier nun beliebig große Linienabstände übertragen werden: in diesem System definiert die natürliche Korrelationslänge lediglich eine untere Grenze für die Strukturübertragung.

Die so präparierten Polymerschichten wurden durch Aufgießen, Vulkanisieren und Abziehen eines PI-Stempelkörpers von den strukturierten Substraten abgehoben. Somit konnte die Grenzfläche zwischen strukturiertem Substrat und Blockcopolymerschicht für eine direkte Untersuchung zugänglich gemacht werden. Dadurch entstand ein topographiefreier, chemisch heterogener Stempel, welcher ein neues Nanokontakt-Stempelverfahren möglich macht. Tränkt man diesen Stempels mit SAM-bildenden Molekülen als „Tinte“, kann dieser chemische Kontrast im Nanometerbereich als SAM-Struktur auf Metalloberflächen übertragen (gestempelt) werden. Linienbreiten von 40 nm konnten bei diesem Strukturtransfer demonstriert werden.

Die anfänglich mit dem AFM geschriebenen Strukturen in der Substratoberfläche lagen nach dem Ablösen des Stempels noch unverändert vor. Wiederholte Präparationen von Blockcopolymerschichten auf dem ursprünglichen Substrat und die erneute Stempelherstellung waren ohne Qualitätsverlust möglich. Damit wurde gezeigt, daß dieses neue parallele Verfahren, von uns „Nano Polymer Phase Printing“ (nP³) genannt, wiederholbar ist und die Auflösung gegenüber dem bisherigen Standardverfahren „Micro Contact Printing“ (µCP) um nahezu eine Größenordnung verbessert werden konnte.

Abbildung 7.1 zeigt die Schritte des in dieser Arbeit entwickelten nP³-Verfahrens: Gemäß dem gewünschten Layout wird zunächst mit dem AFM ein chemisches Muster seriell geschrieben. Die Morphologie einer phasenseparierten Blockcopolymerschicht ordnet sich durch Selbstorganisation auf diesen Strukturen an. Auf diese Schicht wird flüssiges Polyisopren aufgegossen und vulkanisiert. Nach dem Ablösen ist ein topographiefreier Stempel, der das Muster der nanostrukturierten Vorlage trägt, entstanden. Von dem verbliebenen Substrat können durch wiederholte Präparation von Blockcopolymerschichten und Vulkanisieren weitere Stempel abgeformt werden. Mit den Stempeln werden die Strukturen parallel in Form eines SAM auf eine Goldschicht übertragen und diese anschließend geätzt. Dieser Schritt kann ebenfalls mehrfach mit demselben Stempel durchgeführt werden. Das zeigt, daß dieses neue Lithographieverfahren gleich in zwei Hierarchiestufen parallelisierbar und sehr oft wiederholbar ist. Beides sind Schlüsselqualifikationen für eine technologische Umsetzbarkeit [129].

Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellte lateral chemisch heterogene Strukturierung von Substraten mit dem AFM eröffnet Perspektiven auch in anderen Bereichen der Nanowissenschaften, insbesondere für die Nanobiologie. So wurden im Verlauf dieser Arbeit bereits Versuche mit DNA-Oligomer-beschichteten Proben durchgeführt. An deren Strukturen ordneten sich Metallpartikel an, die mit den komplementären DNA-Stücken beschichtet waren. Ebenso wurde die Anordnung von Tabakmosaik-Viren, die als Formen für Nanodrähte fungieren können, auf strukturierten Substraten untersucht.

Im Zusammenhang mit dem nP³-Verfahren war es in Verbindung mit den zur Verfügung stehenden Substratbeschichtungen und Polymerschichten möglich, polare Strukturen in unpolar beschichteten Umgebungen herzustellen. Eine verbesserte Ordnung der Polymerphasen, insbesondere im Falle der SBS-Blockcopolymere, erwarten wir bei unpolar beschichteten Strukturen auf ansonsten polaren (unbeschichteten) Siliziumsubstraten. Diese könnte man beispielsweise durch einen zusätzlichen Lift-Off-Prozeß bei der Beschichtung herstellen. Eine verbesserte Qualität der gestempelten Monolagen könnte mit einer erhöhten Tintenspeicherkapazität durch PEO-PI-PEO-Polymere mit höherem Molekulargewicht, d.h. mit größeren vertikalen Korrelationslängen erzielt werden. Durch Anwendung anderer Tintenmoleküle könnte der Strukturtransfer auch direkt auf Silizium- oder Gallium-Arsenid-Oberflächen möglich sein. Vor allem aufgrund seines hohen Auflösungsvermögens bei vergleichsweise geringem Aufwand in der Durchführung ist für das nP₃-Verfahren eine Vielzahl von Anwendungen in der Nanotechnologie denkbar.

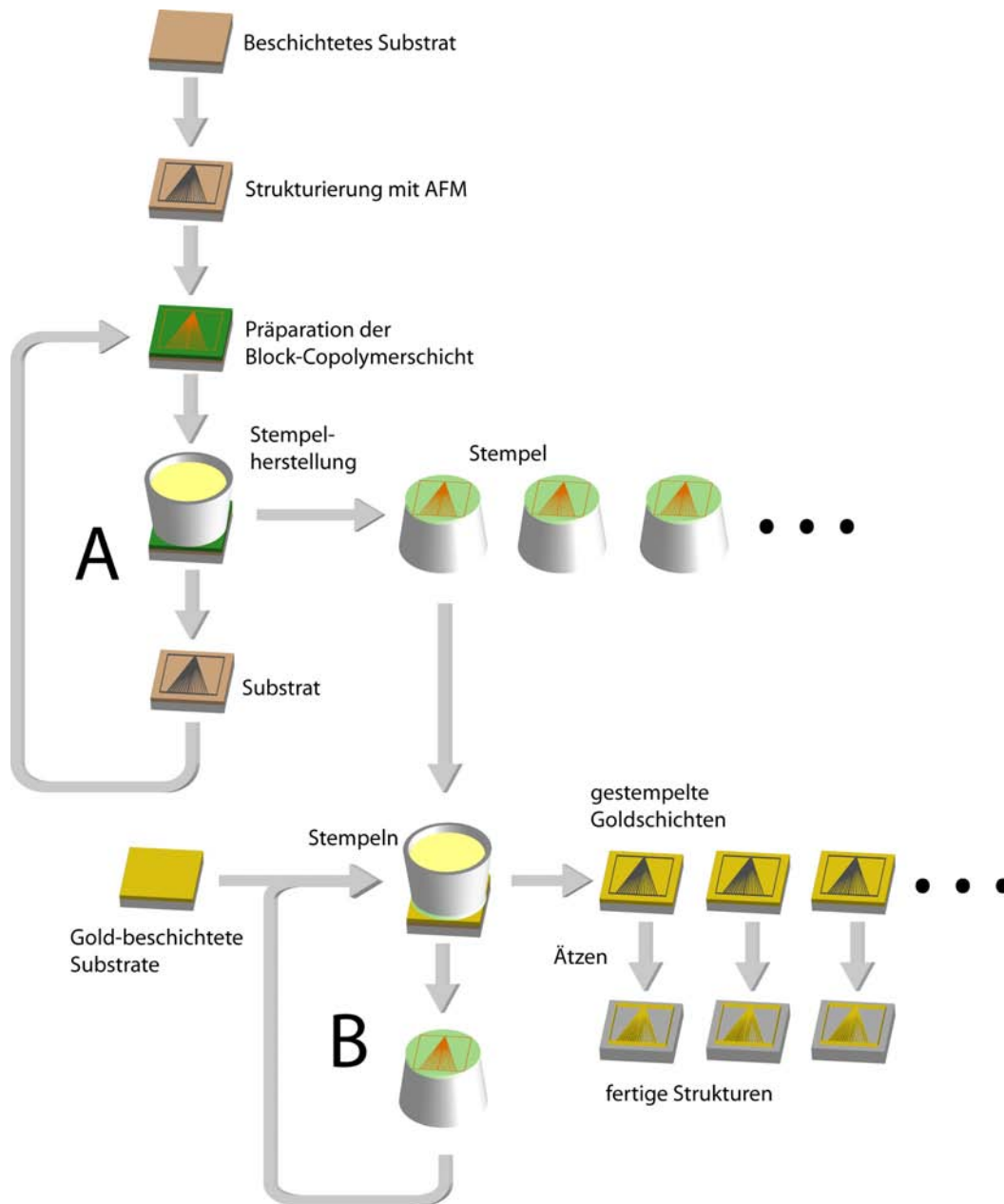


Abbildung 7.1: Die Verfahrensschritte des nP³- (Nano Polymer Phase Printing)-Verfahrens: Zuerst werden mit dem AFM Strukturen in eine SAM- oder Polymerbrush-Schicht geschrieben (serieller Prozeß). Danach werden diese mit Blockcopolymerfilmen beschichtet. Innerhalb der Blockcopolymerschicht bildet sich eine Nanophasenmorphologie, die sich durch Selbstorganisation auf den Strukturen anordnet. Nach dem Vulkanisieren und Abziehen eines Polyisopren-Stempels befindet sich die geordnete Blockcopolymerschicht an dessen Unterseite und es liegt damit ein topographiefreier, chemisch heterogener Stempel vor. Diese Stempelherstellung und damit die parallele Strukturübertragung in den Stempel kann mehrfach ohne Auflösungsverlust wiederholt werden (Zyklus A). Mit SAM-bildenden Molekülen als „Tinte“ können diese Strukturen wiederum mehrmals mit demselben Stempel auf Goldschichten gestempelt werden (Zyklus B). Nach dem Ätzen der Goldschichten ist die einzelne, zu Beginn mit dem AFM seriell hergestellte Struktur, in zwei Hierarchiestufen parallelisiert vervielfältigt worden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konfiguration und Nomenklatur von Copolymeren	5
2.2	Strukturformeln der verwendeten Polymere	6
2.3	Tetraeder-Bindungswinkel am Kohlenstoffatom	7
2.4	Theoretische Modelle für wechselwirkende Polymerketten	9
2.5	Segregationsstufen bei einem Diblockcopolymer	10
2.6	Mögliche Morphologien der Mikrophasenseparation	11
2.7	Phasendiagramm eines Diblockcopolymers	12
2.8	Entstehung unterschiedlicher Lamellendicken	18
2.9	Morphologieänderung von SBS bei Schichtdickenvariation	19
2.10	Schematisches Kalottenmodell von ODT	20
2.11	Entstehung eines SAM aus der Lösung	21
2.12	Entstehung eines Brush aus der Lösung	23
2.13	Bindung einer Carboxylgruppe an eine Siliziumoxidoberfläche	24
3.1	REM-Bilder eines Silizium-Cantilevers	26
3.2	Prinzipskizze eines AFM	27
3.3	Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops	29
3.4	Prinzipskizze des Reflektometers	31
3.5	Schichtdickenmessung mit dem AFM an einem Kratzer	33
3.6	Lichtmikroskopische Aufnahme einer Struktur	33
4.1	Strukturierungsarbeitsplatz	35
4.2	Nanoshaving- und Nanografting-Verfahren	38
4.3	Schema der Z-Oszillation	39
4.4	Verfahren zur Orientierung nach der Strukturierung	40
4.5	Kristallstruktur von natürlichem weissem Glimmer	41
4.6	„INT-Labyrinth“ in einer Glimmeroberfläche	42
4.7	„nanomat“-Struktur in einer Glimmeroberfläche	43
4.8	HGF-Logo in einer Glimmeroberfläche	44
4.9	Polierkratzer auf einer Si-Waferoberfläche	45
4.10	Prinzipskizze des Snowjet-Verfahrens	46
4.11	Vergleich einer Piranha-geätzten mit einer unbehandelten Si-Probe	47
4.12	REM-Aufnahmen unterschiedlich abgenutzter AFM-Spitzen	49
4.13	Gratbildung an einer AFM-Spitze durch Facetten	50
4.14	Winkel an der AFM-Spitze als Schneidkeil	51
4.15	INT-Labyrinth und Rad-Struktur in einem OTS-SAM	52
4.16	Teil einer Fächer-Struktur in einem OTS-SAM	53

4.17	Rad-Struktur in PB-Brush durch Nanoshaving	54
4.18	INT-Labyrinth-Struktur in PB-Brush durch Nanoshaving	55
4.19	Phasenbild einer Rad-Struktur mit Kontrastinversion	56
4.20	Uni-Struktur, hergestellt mit Nanografting	57
5.1	Interferenzfarben von Polymerschichten	60
5.2	Entnetzte SBS-Schicht auf PS-Brush	63
5.3	Lokale Entnetzung eines SBS-Films auf PB-Si	64
5.4	Phasenseparierte SBS-Blockcopolymerschichten auf Si	65
5.5	Phasenbild einer inhomogen dicken SBS-Schicht	66
5.6	Schema der Anordnung der Phasen auf einem strukturierten Substrat	67
5.7	Orientierung von SBS an einer Labyrinthstruktur	68
5.8	Strukturierungsvorlage des Fächers	69
5.9	Auswertung der SBS-Ordnung auf strukturierten Substraten	70
5.10	SBS-Phasen auf einer Fächerstruktur angeordnet	71
5.11	Verhältnis L/L_0 der orientierten Phasen und FWHM des Peaks	72
5.12	L/L_0 und FWHM bis zur doppelten Korrelationslänge	73
5.13	Phasenbilder einer SBS-Schicht auf strukturiertem OTS-SAM	74
5.14	Schema der Anordnung einer SBS-Schicht auf strukturiertem OTS	75
5.15	AFM-Topographiebilder von PEO-PI-PEO auf PB-Brush	77
5.16	Schema der Kristallisation und Entnetzung von PEO-PI-PEO auf PB-Brush	78
5.17	PEO-PI-PEO-Film auf PB-Brush	79
5.18	PEO-PI-PEO-Schicht auf strukturiertem Brush	80
5.19	Kristallisation von PEO auf einem OTS-SAM	81
6.1	Das Mikrokontaktdruck-Verfahren	83
6.2	Probleme des μ CP-Verfahrens bei hoher Auflösung	84
6.3	Cluster in aufgedampfter Goldoberfläche	85
6.4	Herstellungsverfahren Template Stripped Gold	87
6.5	Chemische Reaktionen beim Vulkanisieren	89
6.6	Heiztiegel zur Vulkanisierung der Stempel	90
6.7	Rad-Struktur in SBS auf der Stempeloberfläche	91
6.8	Morphologie einer SBS-Schicht nach dem Vulkanisieren	92
6.9	Fächer-Struktur auf einer Stempeloberfläche	93
6.10	Anordnung des PEO-PI-PEO auf der Stempeloberfläche	94
6.11	Rad-Strukturen in einem PEO-PI-PEO-Film auf einem Stempel	95
6.12	Fächer-Struktur auf dem Substrat nach Ablösen des Stempels	97
6.13	Freigelegten Fläche im Brush nach Ablösen des Stempels	98
6.14	INT-Labyrinth-Struktur in einer PEO-PI-PEO-Schicht auf dem Stempel	99
6.15	Das nP ³ -Stempelverfahren	100
6.16	Schema des Ätzens bei idealem und realem SAM	101
6.17	Ätzversuche auf Silber- und Gold-Schichten	102
6.18	Lichtmikroskopische Aufnahme von Strukturen auf der Goldoberfläche	103
6.19	Fächer-Struktur auf der Stempel- und Goldoberfläche	104
6.20	Geätzte Goldschicht nach erstem und zweitem Stempeln	105
6.21	Radstruktur auf Stempel und Goldoberfläche	106

6.22	INT-Labyrinth-Struktur auf der Stempel- und Goldoberfläche	107
6.23	Linienbreite auf dem Stempel und der Goldoberfläche	108
6.24	Quadratische Kristallisation in der PEO-PI-PEO-Schicht	109
6.25	Mehrfach nacheinander gestempelte quadratische Muster	110
7.1	Verfahrensschritte zur Erzeugung von Strukturen in Goldschichten . . .	115

Abbildungsverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] J.P. Spatz: *Hierarchische selbstorganisierende Strukturen als Template für organisch-anorganische Nano- und Mikrostrukturen*, *Angewandte Chemie*, 114(18), 3507–3510, 2002.
- [2] S.J. Spector, C.J. Jacobsen, and D.M. Tennant: *Process optimization for production of sub-20 nm soft x-ray zone plates*, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B 15(6), 2872–2876, 1997.
- [3] P. Naulleau, K.A. Goldberg, E.H. Anderson, D. Attwood, P. Batson, J. Bokor, P. Denham, E. Gullikson, B. Harteneck, B. Hoef, K. Jackson, D. Olynick, S. Reikawa, F. Salmassi, and K. Blaedel et al.: *Sub-70nm extreme ultraviolet lithography at the advanced light source static microfield exposure station using the engineering test stand set-2 optic*, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 20(6), 2829–2833, 2002.
- [4] J.L. Wilbur, A. Kumar, H.A. Biebuyck, E. Kim, and G.M. Whitesides: *Microcontact printing of self-assembled monolayers: applications in microfabrication*, *Nanotechnology*, 7, 452–457, 1996.
- [5] A. Kumar and G.M. Whitesides: *Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink“ followed by chemical etching*, *Applied Physics Letters*, 63(14), 2002–2004, 1993.
- [6] E. Delamarche, M. Geissler, H. Wolf, and B. Michel: *Positive Microcontact Printing*, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 3834–3835, 2002.
- [7] B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz, and H. Wolf: *Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning*, *IBM Journal of Research and Development*, 45, 697–719, 2001.
- [8] H.-W. Li, B.V.O. Muir, G. Fichet, and W.T.S. Huck: *Nanocontact Printing: A Route to Sub-50-nm-Scale Chemical and Biological Patterning*, *Langmuir*, 19, 1963–1965, 2003.
- [9] C.Y. Hui, A. Jagota, Y.Y. Lin, and E. J. Kramer: *Constraints on Microcontact Printing Imposed by Stamp Deformation*, *Langmuir*, 18, 1394–1407, 2002.
- [10] E. Delamarche, H. Schmid, A. Bietsch, N.B. Larsen, H. Rothuizen, B. Michel, and H. Biebuyck: *Transport Mechanisms of Alkanethiols during Microcontact Printing on Gold*, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 3324–3334, 1998.

- [11] Y. Xia and G.M. Whitesides: *Softlithographie*, *Angewandte Chemie*, 110, 568–594, 1998.
- [12] S. Xu and G.-Y. Liu: *Nanometer-Scale Fabrication by Simultaneous Nanoshaving and Molecular Self-Assembly*, *Langmuir*, 13, 127–129, 1997.
- [13] S. Xu, S. Miller, P.E. Laibinis, and G.-Y. Liu: *Fabrication of Nanometer Scale Patterns within Self-Assembled Monolayers by Nanografting*, *Langmuir*, 15, 7244–7251, 1999.
- [14] M. Böltau, S. Walheim, J. Mlynek, G. Krausch, and U. Steiner: *Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates*, *Nature*, 391, 877–879, 1998.
- [15] L. Rockford, Y. Liu, P. Mansky, T.P. Russell, M. Yoon, and S.G.J. Mochrie: *Polymers on Nanoperiodic, Heterogenous Surfaces*, *Physical Review Letters*, 82(12), 2602–2605, 1999.
- [16] C. Park, J. Yoon, and E.L. Thomas: *Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns*, *Polymer*, 44, 6725–6760, 2003.
- [17] S.O. Kim, H.H. Solak, M.P. Stoykovich, N.J. Ferrier, J.J. de Pablo, and P.F. Nealy: *Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned structures*, *Nature*, 424, 411–414, 2003.
- [18] M.P. Stoykovich, M. Müller, S.O. Kim, H.H. Solak, E.W. Edwards, J.J. de Pablo, and P.F. Nealy: *Direct Assembly of Block Copolymer Blends into Nonregular Device-Oriented Structures*, *Science*, 308, 1442–1446, 2005.
- [19] M. Wagenblast: *Molmassenverteilung der in Milz und Leber gespeicherten Hydroxyethylstärke (HES) bei Ratten nach intravenöser Applikation - Polymeranalytische Untersuchungen mittels Kopplung der Ausschluss-Chromatographie und Mehrwinkel-Laser-Streulicht-Detektion*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2004.
- [20] F.A. Carey and R.J. Sundberg: *Organische Chemie*, Kapitel 1.2. VCH, Weinheim, 1995.
- [21] P.W. Atkins: *Physikalische Chemie*, Kapitel 23.2. VCH, Weinheim, 1996.
- [22] Römpp-Lexikon der Chemie, Online-Version, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [23] P.J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [24] T. Hofe: *Synthese und Charakterisierung von Polyisocyanaten durch GPC mit Hilfe von molmassensensitiven Detektoren*, Dissertation, FB Chemie und Pharmazie, Joh. Gutenberg Univ. Mainz, 1997.
- [25] M. Fixman and J. Kovac: *Polymer conformational statistics III: Modified Gaussian models of the stiff chains*, *Journal of Chemical Physics*, 58, 1564–1568, 1973.

- [26] J. Kovac and C.C. Crabb: *Modified Gaussian model for rubber elasticity. 2: The wormlike chain*, *Macromolecules*, 15, 537–541, 1982.
- [27] G.H. Fredrickson and F.S. Bates: *Dynamics of Block Copolymers: Theory and Experiment*, *Annual Review of Materials Science*, 26, 501–550, 1996.
- [28] H. Elbs: *Mikrophasenseparation von ABC-Dreiblockcopolymeren in dünnen Filmen*, Dissertation, Universität Bayreuth, 2001.
- [29] F.S. Bates and G.H. Fredrickson: *Block Copolymers - Designer Soft Materials*, *Physics Today*, 52(2), 32, 1999.
- [30] M.W. Matsen and F.S. Bates: *Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories*, *Macromolecules*, 29(4), 1091–1098, 1996.
- [31] M.W. Matsen and M. Schick: *Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt*, *Physical Review Letters*, 72(16), 2660–2663, 1994.
- [32] M.W. Matsen: *The standard Gaussian model for block copolymer melts*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, R21–R47, 2002.
- [33] T. Dotera and A. Hanato: *The diagonal bond method: A new lattice polymer model for simulation study of block copolymers*, *Journal of Chemical Physics*, 105(18), 8413–8427, 1996.
- [34] F. Drolet and G.H. Fredrickson: *Combinatorial Screening of Complex Block Copolymer Assembly with Self-Consistent Field Theory*, *Physical Review Letters*, 83(21), 4317–4320, 1999.
- [35] I.W. Hamley: *Structure and flow behaviour of block copolymers*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, R643–R671, 2001.
- [36] M.W. Matsen and M. Schick: *Microphase Separation in Starblock Copolymer Melts*, *Macromolecules*, 27, 6761–6767, 1994.
- [37] K. Gerberding, G. Heinz, and W. Heckmann: *Blockcopolymer mit breiter Segmentmolmassenverteilung*, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communication*, 1, 221–225, 1980.
- [38] R. Hölzle: *Physik der Polymere*. Forschungszentrum Jülich, 1991.
- [39] A.M. Mayes and M. Olvera de la Cruz: *Microphase Separation in Multiblock Copolymer Melts*, *Journal of Chemical Physics*, 91(11), 7228–7235, 1989.
- [40] A. Werner and G.H. Fredrickson: *Architectural Effects on the Stability Limits of ABC Block Copolymers*, *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, 35(5), 849–864, 1997.
- [41] M. De Sarkar, P.P. De, and A.K. Bhowmick: *Effect of Casting Solvents on physical Properties of hydrogenated styrene-butadiene polymer*, *Polymer*, 40, 1201–1208, 1999.

- [42] P. Alexandridis and R.J. Spontak: *Solvent-regulated ordering in block copolymers*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4, 130–139, 1999.
- [43] H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, and T. Hashimoto: *Bicontinuous Microdomain Morphology of Block Copolymers. 1. Tetrapod-Network Structure of Polystyrene-Polyisoprene Diblock Polymers*, Macromolecules, 31, 1651–1662, 1987.
- [44] A. Turturro, E. Gattiglia, and P. Vacca: *Free Surface Morphology of block copolymers: 1. Styrene-butadiene diblock copolymers*, Polymer, 36, 3987–3996, 1995.
- [45] P.R. Lewis and C. Price: *The morphology of (styrene)_x(butadiene)_x(styrene)_x block copolymers*, Polymer, 12, 258–270, 1971.
- [46] C. Huang, B. Chapman, and T.P. Lodge: *Quantifying the „Neutrality“ of good solvents for Block Copolymers: Poly(styrene-*b*-isoprene) in Toluene, Benzene and THF*, Macromolecules, 31, 9384–9386, 1998.
- [47] C. Sadron and B. Gallot: *Heterophases in Blockcopolymer/Solvent Systems in the Liquid and in the Solid State*, Die Makromolekulare Chemie, 164, 301–332, 1973.
- [48] A. Duoy and B. Gallot: *Study of organized Structures of Polystyrene/Polybutadiene/Polystyrene Block Copolymers*, Die Makromolekulare Chemie, 165, 297–312, 1973.
- [49] H.H. Kausch and M. Tirrell: *Polymer Interdiffusion*, Annual Review of Materials Science, 19, 341–377, 1989.
- [50] T. Jian, S.H. Anastasiadis, A.N. Semenov, G. Fytas, K. Adachi, and T. Kotaka: *Dynamics of Composition Fluctuations in Diblock Copolymer Solution far from and near to the ordering Transition*, Macromolecules, 27, 4726–4773, 1994.
- [51] M.C. Dalvi, C.E. Eastman, and T.P. Lodge: *Diffusion in Microstructured Block Copolymers: Chain Localisation and Entanglements*, Physical Review Letters, 71, 2591–2594, 1993.
- [52] P.G. De Gennes: *Dynamics of entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model*, Macromolecules, 9(4), 587–593, 1976.
- [53] P.G. De Gennes: *Dynamics of entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic Interactions*, Macromolecules, 9(4), 594–598, 1976.
- [54] C. Pan, W. Maurer, Z. Liu, T.P. Lodge, P. Stepanek, E.D. von Meerwall, and H. Watanabe: *Dynamic Light Scattering from Dilute, Semidilute, and Concentrated Block Copolymer Solutions*, Macromolecules, 28, 1643–1653, 1995.
- [55] Z. Liu, C. Pan, T.P. Lodge, and P. Stepanek: *Dynamic Light Scattering from Block Copolymer Solutions under the Zero Average Contrast Condition*, Macromolecules, 28, 3221–3229, 1995.
- [56] T. Jian, S.H. Anastasiadis, A.N. Semenov, G. Fytas, G. Fleischer, and A.D. Vilesov: *Interdiffusion and Composition Polydispersity in Diblock Copolymers above the Ordering Transition*, Macromolecules, 28, 2439–2449, 1995.

- [57] K. Karatasos, S.H. Anastasiadis, G. Floudas, G. Frydas, S. Pispas, N. Hadjichristidis, and T. Pakula: *Composition Fluctuation Effects on Dielectric Normal-Mode Relaxation in Diblock Copolymers. 2. Disordered State in Proximity to the ODT and Ordered State*, *Macromolecules*, 29, 1326–1336, 1996.
- [58] S.H. Anastasiadis, K. Chrissopoulou, G. Fytas, G. Fleischer, S. Pispas, M. Pitsikalis, and J.W. Mays: *Self-Diffusivity in Block Copolymer Solutions. 2. A₂B Simple Grafts*, *Macromolecules*, 30, 2445–2453, 1997.
- [59] X. Zheng, B.B. Sauer, J.G. Van Alsten, S.A. Schwarz, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, and M. Rubinstein: *Reptation Dynamics of a Polymer Melt near an Attractive Solid Interface*, *Physical Review Letters*, 74, 407–410, 1995.
- [60] K. Ishizu and T. Fukuyama: *Horizontally Oriented Microdomains of Block Copolymers by Means of Segment-Segment Interactions*, *Macromolecules*, 22, 244–248, 1989.
- [61] J. Coutandin, D. Ehrlich, H. Sillescu, and C.-H. Wang: *Morphology of Block Polymers near a Free Surface*, *Macromolecules*, 18, 589–590, 1985.
- [62] P. Mansky, O.K.C. Tsui, T.P. Russell, and Y. Gallot: *Phase Coherence and Microphase Separation Transitions in Diblock Copolymer Thin Films*, *Macromolecules*, 32, 4832–4837, 1999.
- [63] L.H. Radzilowski, B.L. Carvalho, and E.L. Thomas: *Structure of Minimum Thickness and Terraced Free-Standing Films of Block Copolymers*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34, 3081–3093, 1996.
- [64] E. Huang, S. Pruzinsky, T.P. Russell, J. Mays, and C.J. Hawker: *Neutrality Conditions for Block Copolymer Systems on Random Copolymer Brush Surface*, *Macromolecules*, 32, 5299–5303, 1999.
- [65] A. Knoll, A. Horvat, K.S. Lyakhova, G. Krausch, G.J.A. Sevink, A.V. Zvelindovsky, and R. Magerle: *Phase Behaviour in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers*, *Physical Review Letters*, 89(3), 035501, 2002.
- [66] G. Kim and M. Libera: *Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films*, *Macromolecules*, 31, 2569–2577, 1998.
- [67] G. Kim and M. Libera: *Kinetic Constraints on the Development of Surface Microstructure in SBS Thin Films*, *Macromolecules*, 31, 2670–2672, 1998.
- [68] C.S. Henkee, E.L. Thomas, and L.J. Fetters: *The Effect of surface Constraints on the ordering of block copolymer domains*, *Journal of Materials Science*, 23, 1685–1694, 1988.
- [69] F. Schreiber: *Structure and growth of self-assembling monolayers*, *Progress in Surface Science*, 65, 151–256, 2000.

- [70] S. Xu, P.E. Laibinis, and C. Li: *Accelerating the Kinetics of Thiol Self-Assembly on Gold - A Spatial Confinement Effect*, Journal of the American Chemical Society, 120, 9356–9361, 1998.
- [71] M. Geissler, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel, and E. Delamarche: *Defect-Tolerant and Directional Wet-Etch Systems for Using Monolayers as Resists*, Langmuir, 18, 2374–2377, 2002.
- [72] Y. Xia, X.-M. Zhao, and G.M. Whitesides: *Pattern Transfer: Self-assembled monolayers as ultrathin resists*, Microelectronic Engineering, 32, 255–268, 1996.
- [73] M.O. Geke: *Polymer Brushes on Flat Surfaces: A Model System*, Dissertation, Universität Konstanz, 1997.
- [74] V. Koutsos: *Physical Properties of Grafted Polymer Monolayers by Scanning Force Microscopy*, Dissertation, Reichsuniversität Groningen, 1997.
- [75] R.R. Bhat, J. Genzer, B.N. Chaney, H.W. Sugg, and A. Liebmann-Vinson: *Controlling the assembly of nanoparticles using surface grafted molecular and macromolecular gradients*, Nanotechnology, 14, 1145–1152, 2003.
- [76] M. Himmelhaus, T. Bastuck, S. Tokumitsu, M. Grunze, L. Livadaru, and H.J. Kreuzer: *Growth of a dense polymer brush layer from solution*, Europhysics Letters, 64(3), 378–384, 2003.
- [77] Persönliche Kommunikation mit Dr. T.S. Balaban, INT, Forschungszentrum Karlsruhe.
- [78] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review Letters, 49, 57–61, 1982.
- [79] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber: *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters, 56(9), 930–933, 1986.
- [80] R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt: *Springer Series in Surface Sciences 28: Scanning Tunneling Microscopy II*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992.
- [81] 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.
- [82] F.J. Giessibl and H. Bielefeldt: *Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy*, Physical Review B, 61(15), 9968–9971, 2000.
- [83] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. Ellings: *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping atomic force microscope*, Surface Science Letters, 290(1-2), L688–L692, 1993.
- [84] J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A.E. Schmid, and V.B. Elings: *Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy*, Applied Physics Letters, 72(20), 2613–2615, 1997.

- [85] G. Krausch, M. Hipp, M. Böltau, O. Marti, and J. Mlynek: *High-Resolution Imaging of Polymer Surfaces with Chemical Sensitivity*, *Macromolecules*, 28, 260–263, 1995.
- [86] O. Krömer, Phasendetektor für AFMs, Datenblatt und Beschreibung des Sample-and-Hold-Phasendetektors. IPE, Forschungszentrum Karlsruhe, 2003.
- [87] U. Titze and Ch. Schenk: *Halbleiter-Schaltungstechnik*, Kapitel 26.4.1. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- [88] M. Hemmleb: *Photogrammetrische Auswertung elektronenmikroskopischer Bild-daten*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2002.
- [89] M. Barczewski: *Konstruktive Lithographie mit selbstorganisierenden metall-organischen Systemen*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2004.
- [90] Mikropak: Thin Film Measurement, Broschüre zum Mikropak 2000 Reflektometer. 2000.
- [91] Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Aldrich Katalog Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte. 2002.
- [92] G.-Y. Liu, S. Xu, and Y. Qian: *Nanofabrication of Self-Assembled Monolayers Using Scanning Probe Lithography*, *Accounts of Chemical Research*, 33(7), 457–466, 2000.
- [93] J.-F. Liu, S. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, J. Frommer, and G.-Y. Liu: *Dimensional Nanostructure Construction via Nanografting: Positive and Negative Pattern Transfer*, *Nano Letters*, 2(9), 937–940, 2002.
- [94] K. Jasmund and G. Lagaly: *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1993.
- [95] H. Tang, C. Joachim, and J. Devillers: *Interpretation of atomic force microscopy images: The mica (001) surface with a diamond tip apex*, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B 12(3), 2179–2183, 1994.
- [96] M. Müller, Th. Fiedler, R. Gröger, Th. Koch, S. Walheim, and Th. Schimmel: *Controlled Structuring of Mica Surfaces with the Tip of an AFM by Mechanically Induced Local Etching*, *Surface and Interface Analysis*, 36(2), 189–192, 2004.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] R. Sherman, D. Hirt, and R. Vane: *Surface cleaning with the carbon dioxide snow jet*, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 12(4), 1876–1881, 1994.

- [100] Silicon NDT/ μ -masch Ultrasharp Cantilevers and Gratings, Datenblatt der Non-Contact Silicon Cantilever NSC12/Si₃N₄.
- [101] *Fachkunde Metall*, Kapitel 5.6.2.1 Winkel am Schneidkeil. Europa Lehrmittel, Wuppertal, 1987.
- [102] E. Riedel: *Anorganische Chemie*. Walter De Gruyter & Co., Berlin, 1988.
- [103] A. Knoll: *Equilibrium and Dynamic Phase Behaviour in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers*, Dissertation, Universität Bayreuth, 2003.
- [104] M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, and U. Wiesner: *Organically Modified Aluminosilicate Mesostructures from Block Copolymer Phases*, *Science*, 278, 1795–1798, 1997.
- [105] J. Heier, E.J. Kramer, S. Walheim, and G. Krausch: *Thin Diblock Copolymer Films on Chemically Heterogeneous Surfaces*, *Macromolecules*, 30, 6610–6614, 1997.
- [106] J. Heier, J. Genzer, E.J. Kramer, F.S. Bates, S. Walheim, and G. Krausch: *Transfer of a chemical substrate pattern into an island-forming diblock copolymer film*, *Journal of Chemical Physics*, 111(24), 11101–11110, 1999.
- [107] A. Vasicek: *Optics of Thin Films*. North Holland Publishing Group, Amsterdam, 1960.
- [108] D.W. Schubert and T. Dunkel: *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*, *Materials Research Innovations*, 7, 314–321, 2003.
- [109] C.W. Extrand: *Spin Coating of Very Thin Polymer Films*, *Polymer Engineering and Science*, 34(5), 390–394, 1994.
- [110] C.B. Walsh and E.I. Franses: *Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions*, *Thin Solid Films*, 429, 71–76, 2003.
- [111] S. Walheim: *Micrometer and Sub-Micrometer Structure Formation of Phase Separating Polymer Films*, Dissertation, Universität Konstanz, 2000.
- [112] J. Brandrup and H. Immergut: *Polymer Handbook*. Wiley-Interscience Publication, 3rd Edition, 1989.
- [113] H.S. Lee, W.N. Kim, and C.M. Burns: *Determination of the Flory-Huggins Interaction Parameter of Polystyrene-Polybutadiene Blends by Thermal Analysis*. John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [114] K. Fukunaga, H. Elbs, R. Magerle, and G. Krausch: *Large-Scale Alignment of ABC Block Copolymer Microdomains via Solvent Vapour Treatment*, *Macromolecules*, 33, 947–953, 2000.
- [115] K. Jacobs, R. Seemann, G. Schatz, and S. Herminghaus: *Growth of Holes in Liquid Films with Partial Slippage*, *Langmuir*, 14, 4961–4963, 1998.

- [116] C. Harrison, P.M. Chaikin, D.A. Huse, R.A. Register, D.H. Adamson, A. Daniel, E. Huang, P. Mansky, T.P. Russell, C.J. Hawker, D.A. Egolf, I.V. Melnikov, and E. Bodenschatz: *Reducing Substrate Pinning of Block Copolymer Microdomains with a Buffer Layer of Polymer Brushes*, *Macromolecules*, 33, 857–865, 2000.
- [117] G. Reiter, G. Castelein, P. Hoerner, G. Riess, A. Blumen, and J.-U. Sommer: *Nanometer-Scale Surface Patterns with Long-Range Order Created by Crystallization of Diblock Copolymers*, *Physical Review Letters*, 83(19), 3844–3847, 1999.
- [118] H. Schmalz: *Development of Thermoplastic Elastomers with Improved Elastic Properties Based on Semicrystalline Polymers*, Dissertation, Universität Bayreuth, 2003.
- [119] G. Floudas, B. Vazaiou, F. Schipper, R. Ulrich, U. Wiesner, H. Iatrou, and N. Hadjichristidis: *Poly(ethylene oxide-*b*-isoprene) Diblock Copolymer Phase Diagram*, *Macromolecules*, 34, 2947–2957, 2001.
- [120] H. Kosonen: *Functionalisation of Polymers with self-assembled Nanostructures*, Dissertation, Universität Helsinki, 2004.
- [121] N.B. Larsen, H. Biebuyck, E. Delamarche, and B. Michel: *Order in Microcontact Printed Self-Assembled Monolayers*, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 3017–3026, 1997.
- [122] Y. Xia and G.M. Whitesides: *Use of Controlled Reactive Spreading of Liquid Alkanethiol on the Surface of Gold To Modify the Size of Features Produced by Microcontact Printing*, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 3274–3275, 1995.
- [123] Y. Xia and G.M. Whitesides: *Extending Microcontact Printing as a Microlithographic Technique*, *Langmuir*, 13, 2059–2067, 1997.
- [124] L. Libioulle, A. Bietsch, H. Schmid, B. Michel, and E. Delamarche: *Contact-Inking Stamps for Microcontact Printing of Alkanethiols on Gold*, *Langmuir*, 15, 300–304, 1999.
- [125] H. Schmid and B. Michel: *Siloxane Polymers for High-Resolution, High-Accuracy Soft Lithography*, *Macromolecules*, 33, 3042–3049, 2000.
- [126] S.J. Oh and J.L. Koenig: *Solid-State NMR-Studies of cis-1,4-polyisoprene Cross-linked with Dicumyl Peroxide in the Presence of Triallyl Cyanurate*, *Journal of Polymer Science: B Polymer Physics*, 38, 1417–1423, 2000.
- [127] A. Kumar, H. Biebuyck, and G.M. Whitesides: *Patterning Self-Assembled Monolayers - Applications in Materials Science*, *Langmuir*, 10, 1498–1511, 1994.
- [128] Y.N. Xia, X.M. Zhao, E. Kim, and G.M. Whitesides: *A selective etching solution for use with patterned self-assembled monolayers of alkanethiols on gold*, *Chemistry of Materials*, 7(12), 2332–2337, 1995.

Literaturverzeichnis

- [129] S. Walheim, R. Gröger und Th. Schimmel, *Stempel für das Mikrokontaktdrucken und Verfahren zu seiner Herstellung*, Deutsche Patentanmeldung, Aktenzeichen 1002007024653.8, 25. Mai 2007.