

# Optische Strukturierung ultradünner funktioneller Polymerfilme

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium**  
**(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

**Diplomphysiker Sven Trogisch**

geboren am 07.10.1972 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr. Lukas M. Eng  
Prof. Dr. Brigitte Voit  
Prof. Dr. Alfred J. Meixner

Eingereicht am: 27. Februar 2003

Tag der Verteidigung: 22. April 2003

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden im Rahmen der DFG-Forschergruppe „*Nanostrukturierte Funktionselemente in makroskopischen Systemen*“ unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. L.M. Eng durchgeführt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERIALIEN UND GERÄTE .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Polymere.....</b>	<b>9</b>
2.1.1 Diazosulfonat-Terpolymer .....	11
2.1.2 Geschütztes Aminoterpolymer.....	12
<b>2.2 Schichtherstellung und -kontrolle.....</b>	<b>13</b>
2.2.1 Substrate.....	14
2.2.2 Vorbereitung der Substrate .....	15
2.2.3 Schichterzeugung – „spin coating“ .....	15
2.2.4 Nachbehandlung der Schichten.....	16
2.2.5 Kontrolle der Schichten .....	17
<b>2.3 SNOM – Spitzen .....</b>	<b>19</b>
2.3.1 Geätzte Spitzen .....	20
2.3.2 Metallisierung der Spitzen .....	21
<b>2.4 AFM – Cantilever.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5 Rastersondenmikroskopie .....</b>	<b>25</b>
<b>3. MESSMETHODEN .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Messung der optischen Eigenschaften.....</b>	<b>29</b>
3.1.1 Transmissionsspektren als Funktion der Belichtungsleistung .....	29
3.1.2 Mikrometer-Skala .....	33

---

3.1.2.1 Zeitaufgelöste Messung.....	36
3.1.2.2 Ortsaufgelöste Messung .....	37
<b>3.2 Messung der mechanischen Eigenschaften .....</b>	<b>41</b>
3.2.1 Schichtdickenbestimmung .....	42
3.2.2 Topographie- / Morphologieänderungen.....	43
3.2.3 Online-Topographiekontrolle mit dem SNOM .....	45
<b>3.3 Messung chemischer Eigenschaften.....</b>	<b>48</b>
3.3.1 Fluoreszenzmarkierung an freigelegten Aminfunktionalitäten.....	48
3.3.1.1 Mikrometer-Skala.....	49
3.3.1.2 Nanometer-Skala .....	50
3.3.2 Raman-Spektroskopie .....	50
3.3.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....	51
<b>4. MESSERGEBNISSE.....</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Leistungsabhängige Untersuchung der optischen Transmissionsänderung .....</b>	<b>53</b>
4.1.1 Millimeter-Skala .....	53
4.1.2 Mikrometer-Skala .....	56
4.1.2.1 Zeitaufgelöste Messung.....	57
4.1.2.2 Ortsaufgelöste Messung .....	60
<b>4.2 Leistungsabhängige Topographieänderung.....</b>	<b>67</b>
4.2.1 Schichtdickenbestimmung .....	67
4.2.2 Mikrometer-Skala .....	70
4.2.3 Simultane Belichtung und Topographiemessung mit dem SNOM .....	81
<b>4.3 Fluoreszenzmarkierung .....</b>	<b>86</b>
4.3.1 Mikrometer-Skala .....	86
4.3.2 Nanometer-Skala.....	90
<b>4.4 Lithographie.....</b>	<b>95</b>
4.4.1 Mikrometer-Skala .....	95

---

4.4.2 Nanometer-Skala.....	96
<b>5. DISKUSSION UND AUSBLICK .....</b>	<b>99</b>
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>107</b>
<b>ANHANG A - BERECHNUNG DER QUANTENAUSBEUTE.....</b>	<b>109</b>
<b>ANHANG B - LISTE ALLER PROBEN .....</b>	<b>113</b>
<b>ANHANG C - VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>117</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>119</b>
<b>PUBLIKATIONEN .....</b>	<b>127</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die letzten Jahrzehnte brachten eine rasante Entwicklung in allen Bereichen der Technik und immer unter dem Motto "Kleiner – Schneller – Funktioneller". Die rasantesten Entwicklungen wurden hauptsächlich auf dem Gebiet der Elektronik gemacht. Die Mikroelektronik ist auch der Motor in der Entwicklung immer kleinerer Strukturen. Seit über drei Jahrzehnten gilt das Moore'sche Gesetz<sup>i</sup>, das besagt, daß alle 18 Monate eine Verdopplung der Zahl der Funktionseinheiten auf einer integrierten Schaltung stattfindet. Diese Steigerung ist nur realisierbar, wenn sich die Größe einer Funktionseinheit kontinuierlich verkleinert. Im Gegensatz zu den irreversiblen Strukturen der Elektronik fand eine noch schnellere Entwicklung im Bereich der Speichermedien statt. Im letzten Jahrzehnt hat sich die mittlere Kapazität der Speichermedien (Festplatten) jährlich verdoppelt<sup>ii</sup>. Zur Informationsspeicherung werden neben den irreversiblen noch reversible Strukturen benötigt, d.h., die Struktur, die für eine Informationseinheit (z.B. ein Bit) steht, muß geschrieben und auch wieder gelöscht werden können. Das bedeutet aber auch, daß immer wieder neue Technologien entwickelt und neue Materialien untersucht werden mußten, um diese Miniaturisierung zu ermöglichen.

### Strukturierbare Materialien

Grundsätzlich lassen sich alle Materialien strukturieren – die Frage ist nur, auf welcher Größenskala. Für eine makroskopische Strukturierung spielt die vorhandene mikroskopische Struktur des Materials keine Rolle. In dem Moment, wo die zu erzeugenden Strukturen in den Bereich der Einheitszelle des Materials vordringen, gewinnt die Zusammensetzung des Materials an Bedeutung.

---

<sup>i</sup> Gordon Moore, Chef der Entwicklungsabteilung bei Fairchild, 1968 Mitbegründer von Intel: "Alle 18 Monate verdoppelt sich die Transistormenge auf einem Chip und damit auch die Leistung" [1]. Diese 1965 aufgestellte Regel stimmt zumindest in der Tendenz, seit 1971 hat sich die Transistorzahl von Intel-Prozessoren alle 26 Monate verdoppelt.

<sup>ii</sup> Die Festplattengröße betrug 1990 etwa 20 MB, 2002 etwa 80 GB, d.h., bei anhaltender Steigerungsrate haben die Festplatten im Jahr 2006 eine Speicherkapazität von mehr als einem Terabyte [2].

In Materialien können Strukturen durch die gezielte Manipulation der mechanischen Eigenschaften (z.B. Topographie, Härte), der optischen Eigenschaften (Farbe, Transmission, Absorption, Brechungsindex, Doppelbrechung), der chemischen (z.B. Löslichkeit) oder auch der elektrischen und magnetischen Eigenschaften erzeugt werden. Die Materialeigenschaften, die zur Strukturbildung verändert werden, entscheiden darüber, ob die Strukturen irreversibel oder reversibel (ohne Zerstörung des Materials mehrfach veränderbar) erzeugt werden. Für die Elektronik sind in erster Linie irreversible Strukturen von Interesse, da die spätere Funktion der Struktur bereits bei deren Erzeugung bekannt ist und sich im Laufe der Zeit auch nicht verändern soll. Für die Datenspeicherung sind die reversiblen Strukturen von größter Bedeutung, da nur sie die mehrfache Nutzung der Strukturen zur Speicherung erlauben.

Die zu strukturierenden Materialien lassen sich grob in anorganische und organische einteilen. In der klassischen Elektronik werden hauptsächlich anorganische Materialien eingesetzt, die bis auf die atomare Skala hoch geordnet sind. Das heißt, erst bei Strukturgrößen auf der atomaren Skala wird die Elektronik mit den heute verwendeten Materialien an ihre natürlichen Grenzen stoßen. Tatsächlich werden schon bei weit größeren Strukturen die Transporteigenschaften z.B. durch "quantum confinement" modifiziert. Auf dem Wege dahin sind jedoch noch viele Probleme hinsichtlich der kontrollierten Erzeugung solcher kleiner Strukturen zu lösen. Die Strukturen für die elektronischen Bauteile werden derzeit größtenteils nur indirekt erzeugt. Das heißt, die Strukturen werden zunächst in einem Zwischenmedium (Resist/Photolack) erzeugt. Die Muster dieser Maske werden anschließend auf das anorganische Material übertragen.

### **Lithographie – irreversible Strukturierung**

Im Bereich der klassischen Lithographie wird die gegebene Maske über eine Optik auf das zu strukturierende Material abgebildet. Die durch die Belichtung veränderte Materialeigenschaft des Photolacks entscheidet darüber, ob ein positives oder negatives Abbild der Maske erzeugt wird. Bei einem positiven Abbild wird z.B. die Löslichkeit des Photolackes an den belichteten Stellen erhöht, so daß ein anschließender chemischer Prozeß den veränderten Photolack entfernen kann. Für das Zwischenmedium werden hauptsächlich organische Verbindungen eingesetzt. Die Vorteile dieser Materialien sind ihre hohe Flexibilität und Variabilität sowie die relativ geringen Materialkosten. Diese meist polymerartigen Materialien lassen sich relativ leicht an die technologischen Anforderungen anpassen. Deshalb sind Untersuchungen zu deren Materialeigenschaften und Möglichkeiten der Strukturierbarkeit Gegenstand intensiver Forschung.

Die minimal erreichbare Strukturgröße ist dabei durch die Beziehung  $A = a \cdot \lambda / NA$  festgelegt, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der zur Belichtung verwendeten Strahlung,  $NA$  die numerische Apertur der Optik und  $a$  ein prozeßabhängiger Parameter zwischen 0,4 und 1 ist [3]. Die Tiefe des Fokus, d.h. der Bereich, in dem die Maske scharf abgebildet wird, läßt sich über die Beziehung  $D = b \cdot \lambda / NA^2$  berechnen ( $b$  ist wieder ein Prozeßparameter im Bereich 0,5 bis 1). Aus diesen beiden Beziehungen wird sofort ersichtlich, daß eine Vergrößerung der  $NA$  als Mittel zur Auflösungssteigerung ausscheidet, da einerseits der  $NA$  durch die Brechungsindizes von Optik

und umgebendem Medium enge Grenzen gesetzt sind und andererseits die Fokustiefe sich wesentlich schneller reduziert als die Strukturbreite, was weitere größere technologische Probleme nach sich ziehen würde. Folglich bleiben nur die Reduzierung der Wellenlänge oder die Abkehr von der klassischen Projektionslithographie als Wege zur weiteren Verringerung der Strukturgrößen. Das sogenannte 4Pi-konfokale Mikroskop nutzt zwei hochauflösende Objektive, die tête à tête auf denselben Punkt gerichtet sind, und zwar so, daß das beleuchtende Licht in einem gemeinsamen Fokus interferiert ([4], [5]). Der Einsatz dieses Gerätes ist jedoch auf transparente Materialien beschränkt.

Eine Verringerung der Wellenlänge erfordert neue Resiste. Seit den 60er Jahren wurden weltweit die DNQ (diazonaphthoquinone)-basierten Photolacke (Resiste) eingesetzt. Durch die Belichtung im Wellenlängenbereich von 365 nm bis 436 nm (Quecksilber-Lampe) [6] wird das hydrophobe DNQ in die hydrophile Indencarbonsäure umgewandelt. Die so belichteten Stellen können im Entwickler gelöst werden und geben damit das Substrat frei. Diese DNQ-Photolacke erzeugen folglich ein positives Abbild der Maske. Durch Optimierungen des Polymers und der Lösungsmittel können die DNQ-Novolak<sup>iii</sup> Resiste für die Erzeugung von Strukturen bis zu 350 nm eingesetzt werden.

Zur Erzeugung kleinerer Strukturen mittels kürzerer Belichtungswellenlängen (um 250 nm) sind die DNQ-Photolacke ungeeignet. Einerseits verhindert die hohe Absorption des Polymers für Wellenlängen  $< 300$  nm die vollständige Belichtung des Resists (Photolack wird nur oberflächlich belichtet). Auf der anderen Seite benötigen die DNQ-Novolak Photolacke eine Belichtungsenergie im Bereich von 100 bis 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  [8]. Mit den Quecksilberdampf-Lampen sind diese Energiedichten im Wellenlängenbereich um 250 nm nicht erzeugbar. Deshalb wurden KrF-Laser (248 nm) als Lichtquellen eingesetzt. Die kürzere Wellenlänge erfordert gleichzeitig eine verbesserte und in diesem Wellenlängenbereich ausreichend transparente Optik. Als diese Mittel der Optimierung ausgeschöpft waren, wurde die Entwicklung spezieller DUV (Deep UV)-Photolacke notwendig, die mindestens eine zehnfach höhere Quanteneffizienz gegenüber den DNQ-Photolacken aufweisen. Eine Möglichkeit besteht darin, einen Katalysator photochemisch zu aktivieren (engl.: photoinitiated free-radical polymerization), der seinerseits eine thermische Reaktion auslöst. Der Nachteil dieser chemischen Verstärkung liegt in der schlechten lateralen Auflösung infolge der schwer kontrollierbaren thermischen Folgereaktion [9]. Die heute eingesetzten Photolacke nutzen einen anderen Weg der Verstärkung. Für diese chemische Verstärkung enthält das Polymer eine säurelabile Seitengruppe (z.B. Poly(tert-butoxycarbonylstyren)) und einen Onium-Salz-Photosäuregenerator (PAG). In dieser Verbindung können pro photochemisch erzeugtem Säuremolekül bis zu 1000 baselösliche

---

<sup>iii</sup> "Der bekannt gewordene Kunststoff allein aus der Retorte, war das später nach seinem Erfinder Leo Hendrik Baekeland (1863 bis 1944) benannte Bakelit. Baekeland nannte sein schmelzbares Phenolharz NOVOLAK, weil es eine Alternative zum herkömmlichen Schellack darstellte. Sein Patent 'Methode zur Härtung faserförmigen und cellularen Materials' vom 18.02.1909 beschreibt die Herstellung des ersten duroplastischen Kunststoffes" [7].

Gruppen (Tert-butoxycarbonyloxy) generiert werden. Derart chemisch verstärkte Belichtungen kommen mit einer Energie von 20 bis 30 mJ/cm<sup>2</sup> aus, wobei durch Optimierung eine weitere Reduzierung der notwendigen Energie auf bis zu 1 mJ/cm<sup>2</sup> gezeigt wurde [10].

Der prinzipielle Unterschied zwischen den DNQ-basierten und den chemisch verstärkenden Photolacken besteht darin, daß das DNQ, das durch Belichtung seine Löslichkeit erhöht, selbst photochemisch aktiv ist. Für chemisch verstärkende Polymere gibt es neben den genannten Polymeren für positive Musterbildung auch solche für negative Abbildungen (z.B. Polyhydroxystyren, ein hydrophiles Polymer). Dabei wird durch die Belichtung eine Vernetzung des Polymers initiiert und somit die Löslichkeit in den belichteten Bereichen reduziert. In beiden Fällen ist es das Ziel der Optimierung, die Löslichkeitsunterschiede zu vergrößern, um somit kleinere Strukturen erzeugen zu können.

Die zur Erzeugung noch kleinerer Strukturen benötigten kürzeren Wellenlängen erfordern neue Lichtquellen, wie z.B. ArF-Laser (193 nm) oder F<sub>2</sub>-Laser (157 nm). Bei diesen kurzen Wellenlängen tritt jedoch das gleiche Absorptionsproblem wie beim Übergang von DNQ zu den chemisch verstärkenden Photolacken auf. Für solche Belichtungssysteme müssen einerseits noch komplexere Photolacke verwendet werden und andererseits muß das Abbild der Maske in dünneren Schichtdicken gespeichert werden.

Kleinere Strukturen und die kürzeren Wellenlängen führen andererseits auch zu einem immer geringer werdenden Kontrast in der Abbildung. Durch spezielle Techniken wie OPC (engl.: optical proximity correction, OPC) und Phasenmasken (die Maske enthält dabei zusätzlich zum Hell/Dunkel-Kontrast eine Phaseninformation in Form unterschiedlicher Lauflängen des Lichtes durch die Maske, so daß die sonst störenden Interferenzen konstruktiv zur Kontrastverbesserung beitragen) kann die Auflösung der Abbildung verbessert werden. Mit diesen Optimierungen konnten Strukturen im sub-100-nm-Bereich erfolgreich erzeugt werden. ([11]-[15])

Für noch kleinere Strukturen ist der Übergang zur EUV-Lithographie (Extrem-UV, 13 nm Wellenlänge). Hierbei wird durch ein Plasma, Synchrotron oder einen Freie-Elektronen-Laser weiche Röntgenstrahlung erzeugt. Mit dieser Strahlung wird die Maske beleuchtet und die reflektierte Strahlung über eine Projektionsoptik auf den Photolack abgebildet. Das Hauptproblem liegt dabei in der in diesem Wellenlängenbereich geringen (60 bis 70% bei 13 nm, bis zu 99% bei 193 nm) Reflektivität der verwendeten Spiegelobjektive. Dies erfordert hohe Intensität der Strahlungsquelle, einen hohen Kontrast der Maske und einen empfindlichen Photolack. Speziell phenol- und acrylathaltige Photolacke zeigen gute Absorptionseigenschaften, die in Verbindung mit chemischen Verstärkern und mit top-surface-imaging (nur in der obersten Schicht wird ein Abbild der Maske erzeugt) und bilayer – TFI (engl.: thin-film-imaging, TFI, erst in der obersten Schicht ein Maskenabbild erzeugen und dann dieses Abbild in einem weiteren Schritt auf die darunter liegende Schicht übertragen) bei einer Belichtungsenergie von rund 5 mJ/cm<sup>2</sup> zur Strukturierung verwendet werden können.

Einen alternativer Weg liegt im Übergang zu Partikelstrahlen (Elektronenstrahl, Ionenstrahl). Diese Verfahren nutzen neben der Erzeugung von Löslichkeitsunterschieden im Photolack auch den Effekt der Polymerablation (vollständige Zerstörung und Abtragung der Polymerschicht).

Der gravierende Nachteil dieser hochauflösenden Verfahren liegt jedoch in der seriellen Erzeugung der Strukturen. Deshalb wurden verstärkt Lösungen entwickelt, die die Vorteile der parallelen und somit schnellen Erzeugung von Strukturen mit der hohen Auflösung kombinieren.

Die Methode des "imprinting" nutzt als Maske eine Art Stempel, dessen Abbild auf andere Materialien übertragen werden kann. Diese Stempel sind mehrfach nutzbar und die Erzeugung von Nanostrukturen mit 10 nm Kantensteilheit wurde bereits gezeigt ([16], [17]). Die bisher beschriebenen Verfahren und Materialien werden hauptsächlich für die Erzeugung irreversibler Strukturen eingesetzt. Die für die Datenspeicherung notwendigen reversiblen Strukturen können nicht per Maske und Projektionslithographie oder "Stempel" erzeugt werden.

### **Datenspeicherung - reversible Strukturierung**

Die heute am weitesten verbreitete Datenspeicherung nutzt magnetische Speichermedien. Die mögliche Datendichte wird dabei von der minimalen Korngröße bestimmt. Einzelne dieser Körner verlieren oberhalb einer spezifischen Temperatur (je kleiner die Körner, desto näher liegt diese Temperatur an der Raumtemperatur, und damit ist eine Nutzung unter Alltagsbedingungen nicht mehr möglich) mit der Zeit ihre magnetische Orientierung (superparamagnetisch), wodurch die gespeicherten Informationen verloren gehen, d.h., je weniger Körner zur Speicherung eines Bits verwendet werden, desto schneller gehen die Daten verloren. Mit AFC-Schichten (antiferromagnetically coupled), bei denen zwischen zwei magnetischen Lagen aus einer Kobalt-Platin-Chrom-Bor-Legierung eine drei Atomlagen dicke nichtmagnetische Ruthenium-Schicht eingeschlossen ist, konnten ohne eine Erhöhung der Koerzitivfeldstärke und mit größerer thermischer Langzeitstabilität Speichermedien erzeugt werden, die Informationen mit einer Datendichte bis zu 100 Gigabit pro Quadratzoll speichern können [18].

Ein alternativer Weg wird bei der Technik namens Heat-Assisted Magnetic Recording (HAMR) genutzt. Hierbei werden Materialien verwendet, bei denen der superparamagnetische Effekt weniger ausgeprägt ist. Diese Materialien erfordern zum Schreiben von Daten jedoch wesentlich stärkere Magnetfelder, die sich jedoch nicht auf kleinstem Raum erzeugen lassen. Durch die lokale Bestrahlung mit einem Laserstrahl wird das Medium vor der Magnetisierung lokal erwärmt, was die zum Schreiben notwendige magnetische Feldstärke reduziert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bleiben die geschriebenen Daten dann erhalten. Festplattenhersteller Seagate will mit dieser Technik bis zu 50 Terabit auf einem Quadratzoll unterbringen [19].

Neben der klassischen Datenspeicherung in Magnetschichten, wo die Korngrößen und die Sensitivität des Detektors (Lesekopf) die maximale Datendichte bestimmen, werden hauptsächlich optische Verfahren zur Informationsspeicherung eingesetzt. Diese optischen Verfahren sind dabei jedoch immer beugungsbegrenzt, so daß auch hier höhere Datendichten immer kürzere Wellenlängen oder optische Kunstkniffe erfordern ([20]-[22]). So ist es möglich, durch die Verwendung konfokaler Optik die Daten in übereinanderliegenden Schichten eines Mediums zu speichern. Werden diese Multilayer-Schichten mit fluoreszierenden Farbstoffen

zur Informationsspeicherung versehen und beim Auslesen der Daten mit einem Laser angeregt, so entstehen durch das inkohärente Fluoreszenzlicht keine störenden Interferenzen, wie sie ansonsten bei der Reflexion des kohärenten Auslese-Laserstrahls entstehen würden. Mit dieser Technik konnte ein zehn Datenschichten enthaltendes Speichermedium erzeugt werden, das pro Schicht eine Datendichte von rund 3 Gigabit pro Quadratzoll (fünf Bit pro Quadratmikrometer) aufweist [23].

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von optisch generierten Strukturen unterhalb des Beugungslimits wurde an ultradünnen Titanschichten demonstriert, wobei optisch nichtlineare Effekte ausgenutzt wurden. Durch eine laserchemische Reaktion wurde im Fokus des Laserstrahls eine Selbstbegrenzung der Lasereinwirkung erzielt, die zu minimalen Strukturbreiten von 120 nm führte [24]. Der Verringerung der Strukturgrößen setzt das Abbesche Beugungslimit im Bereich der linearen Optik klare Grenzen, so daß für höhere Datendichten alternative Techniken erforderlich werden.

### **Alternative Techniken zur Strukturierung**

Hierfür bieten sich Techniken wie die optische Nahfeldmikroskopie (SNOM), Rastertunnelmikroskopie (STM) oder Rasterkraftmikroskopie (AFM) an, die ursprünglich für die Visualisierung von optischen, elektrischen und mechanischen Materialeigenschaften im sub-Mikrometerbereich entwickelt wurden ([25]-[27]). So gestattet das Rastertunnelmikroskop (STM) nicht nur das Messen der Topographie und elektronischer Eigenschaften (Ladungsverteilungen, Zustandsdichten), sondern ermöglicht durch das Anlegen eines erhöhten elektrischen Feldes an die Spitze auch eine gezielte Manipulation bis hin zur lokalen Induktion chemischer Prozesse [28]. Alternativ kann auch durch die Laserbestrahlung der Spitze eines STMs oder auch AFMs auf einer lokal eng begrenzten Fläche Energie in die Oberfläche eingebracht werden ([29]-[34]). Der Effekt kann erfolgreich für Nanostrukturierung von Au, Au/Pd, PMMA und Polycarbonaten eingesetzt werden. Die genaue physikalische Erklärung dieser Effekte steht noch aus und ist Gegenstand aktueller Forschung. Es werden neben einer Verstärkung des elektrischen Feldes in der Nähe der Spitze des Rasterkraftmikroskops und der daraus resultierenden Feldverdampfung auch eine erhöhte Diffusion infolge lokaler thermischer Effekte, direkte elektrische Anregung sowie die Möglichkeit eines mechanischen Kontaktes von Spitze und Probenoberfläche ([35]-[37]) infolge der thermischen Ausdehnung diskutiert.

Die Abbildung und Erzeugung von sub- $\mu\text{m}$ -Strukturen in Polymeren wurde anhand verschiedener Rastersondenmethoden und Partikelstrahlen untersucht ([38]-[45]). Die Auswirkungen der lokal induzierten Erwärmung nutzt eine Variante des Rasterkraftmikroskops aus, um Vertiefungen in einem Kunststoffilm zu erzeugen, wobei Datendichten bis zu 1 Terabit ( $10^{12}$ ) pro Quadratzoll (ca. 20 GByte pro  $\text{cm}^2$ ) gezeigt wurden. Durch den parallelen Einsatz mehrerer Spitzen (z.Z. Array mit 32 mal 32 Spitzen [46]) konnte nicht nur die Gesamtschreib-/Lesegeschwindigkeit erhöht (Kilobit/s pro Spitze), sondern auch auf einem Testchip (3 mm x 3 mm) eine Datendichte von 200 Gigabit pro Quadratzoll erreicht werden. Eine weitere Steigerung sowohl der Datendichte als auch der Schreib-/Lesegeschwindigkeit (bis zu 1 MBit/s pro Spitze)

soll in der geplanten nächsten Version (64 mal 64 Spitzen) des Millipede genannten Bauelements erreicht werden [47].

Für die optische Strukturierung bietet sich die optische Nahfeldmikroskopie ([48]-[50]) an, die ursprünglich für die optische Mikroskopie unterhalb des Beugungslimits entwickelt wurde. In der heute am weitesten verbreiteten Variante werden metallisierte Glasfaserspitzen, an deren Ende sich eine nanoskopische Apertur befindet, als Sonde für Topographie und optische Informationen eingesetzt. Mit solchen Glasfaserspitzen können Ortsauflösungen bis unter 50 nm erreicht werden, wodurch es möglich wurde, lumineszierende Einzelmoleküle in einer polymeren Matrix abzubilden ([51]-[56]). Neben dem Einsatz als Detektor kann die Spitze auch zur direkten Erzeugung von lithographischen Strukturen eingesetzt werden, wobei die entstehenden Strukturgrößen von der optischen Apertur der Faserspitze bestimmt werden. Um das optische Nahfeld nutzen zu können, muß die Spitze sehr nah und in konstantem Abstand über die Oberfläche geführt werden. Zur Abstandsregelung wird meist die Reibungskraft (Shear-Force) verwendet, wobei ein reibungsmikroskopisches Bild der Oberfläche aufgenommen wird und damit die Topographie abgebildet wird. Somit können optisch induzierte Topographieänderungen mit dem SNOM direkt untersucht werden. Der Begriff SNOL (Scanning Near-Field Optical Lithography) wurde für eine Methode geprägt, in der das Nahfeldmikroskop zur Strukturierung verschiedener Photolacke eingesetzt wird. Da bei bedampften (metallisierten) Spitzen die minimale Linienbreite nur durch die Apertur bestimmt wird, konnten mit  $\lambda = 458 \text{ nm}$  ( $\text{Ar}^+$ -Linie) Strukturbreiten von nur 80 nm realisiert werden [53]. Neben der Strukturierung von Photolacken wurden auch Versuche zur Änderung der Polarisationsachsen organischer Moleküle im optischen Nahfeld gemacht, wobei der allein durch die Drehung der Polarisationsachse dieser Moleküle entstehende Kontrast ausreichte, um Strukturen mit einer lateralen Auflösung von 120 nm abzubilden ([57], [58]).

Diese Einleitung zeigt deutlich den Trend zu immer kleineren Strukturen. Dabei haben die Polymere eine große Bedeutung gewonnen, da sie einerseits flexibel an die verschiedensten technologischen Randbedingungen angepaßt werden können und andererseits ihre preisgünstige Herstellung für den Einsatz im Massenmarkt spricht. Die teilweise empirische Anpassung der Polymere an die verschiedenen Substrate führt zu immer komplexeren Polymersystemen. Die Untersuchung der vielfältigen Eigenschaften dieser Verbindungen stellt somit immer höhere Anforderungen an die Meßmethoden. So sind einige Polymersysteme bisher nur als Lösung untersucht worden, jedoch das Verhalten in Schichten – speziell ultradünnen – weitgehend unbekannt.

### **Zielsetzung**

Ziel dieser Arbeit ist es, die optische Strukturierbarkeit ultradünner, funktioneller Polymerfilme zu untersuchen. Dabei sind Strukturierungsmethoden für die verschiedenen Längenskalen zu erarbeiten und ihre Eignung zu prüfen. Für den Nachweis der erfolgreichen Strukturierung sind an die Längenskala angepaßte Methoden zu entwickeln und damit die erzeugten Strukturen sichtbar zu machen.



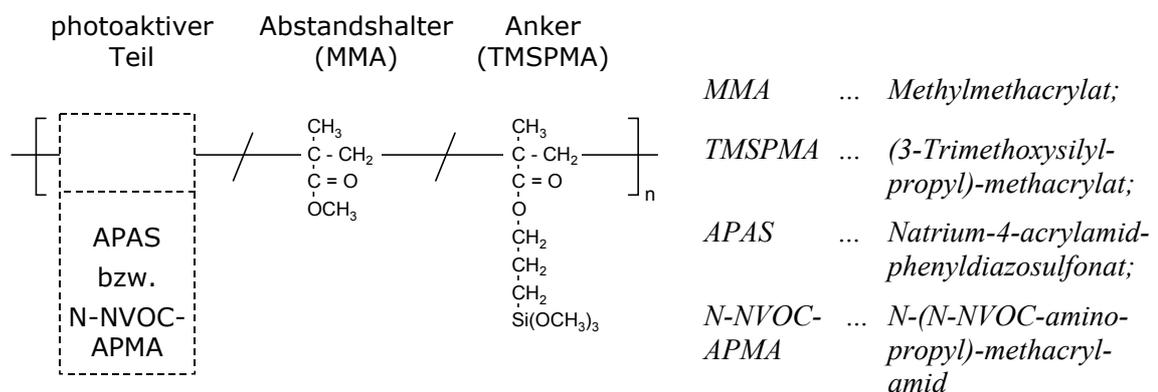
# Kapitel 2

## Materialien und Geräte

Dieses Kapitel stellt die verwendeten Materialien und Geräte zusammen. Ausgehend von den eingesetzten Polymersystemen werden die möglichen Reaktionswege aufgezeigt. Anschließend stehen Fragen der Schichtpräparation im Vordergrund. Dies beinhaltet das Gebiet der Substratvorbereitung, der Schichtherstellung und der Nachbehandlung der Schichten. Die optische Kontrolle der eingesetzten Probensysteme schließt die Vorbetrachtung der Polymersysteme ab. Die weiteren Abschnitte stellen die im Lauf der Arbeit eingesetzten Sonden für die Rastersondenmikroskopie vor.

### 2.1 Polymere

In dieser Arbeit wurden zwei photolabile Polymersysteme eingesetzt und untersucht. Beide Systeme sind Copolymere, die sich aus je 3 Monomeren zusammensetzen. Jedes dieser Monomere übernimmt eine spezielle Funktion im Gesamtsystem.

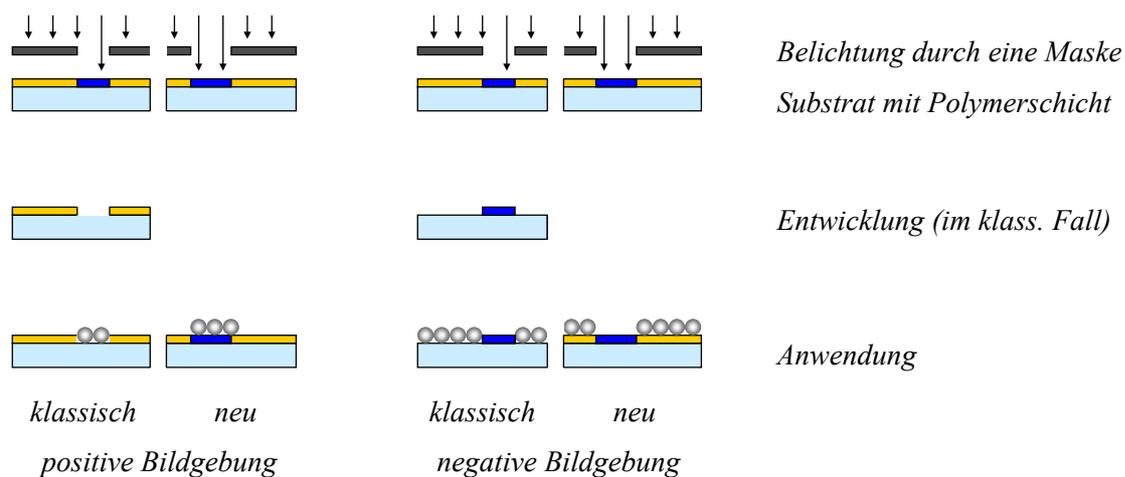


**Abbildung 2.1:** Aufbau der Terpolymere

Das Schichtbildungsverhalten kann durch einen hohen Anteil an Methylmethacrylat (MMA) positiv beeinflusst werden. Einerseits sorgt es für stabile und homogene Polymerfilme und schafft auf der anderen Seite den Platz, um eine gegenseitige Behinderung der sterisch anspruchsvollen Funktionalitäten zu vermeiden. Das (3-Trimethoxysilylpropyl)-methacrylat stellt über die Siloxan-Gruppe eine kovalente Verbindung zu den verwendeten Substraten (Si-Wafer und Glassubstrate) her. Der photoaktive Teil des Polymers ist in der Seitenkette eingebaut. Dadurch wird das Polymer bei der photochemischen Reaktion nicht in Fragmente zerlegt.

Mit den beiden eingesetzten photoaktiven Seitenkettenmonomere lassen sich zwei entgegengesetzte Funktionalitäten realisieren: (i) Die Funktionalität des Natrium-4-acrylamidphenyldiazosulfonats läßt sich durch eine photochemische Reaktion gezielt zerstören. (ii) Beim N-(N-NVOC-aminopropyl)methacrylamid hingegen ist die Funktionalität durch die NVOC-Schutzgruppe verborgen und wird erst nach einer photochemischen Reaktion freigesetzt.

Diesen beiden photochemisch aktiven Polymeren ermöglichen somit sowohl positive (ii) als auch negative (i) Bildgebungsprozesse.



**Abbildung 2.2:** Positive und negative Bildgebung sowohl im herkömmlichen Ablauf als auch auf dem hier beschriebenen Weg mit Hilfe von funktionalisierten Polymeren

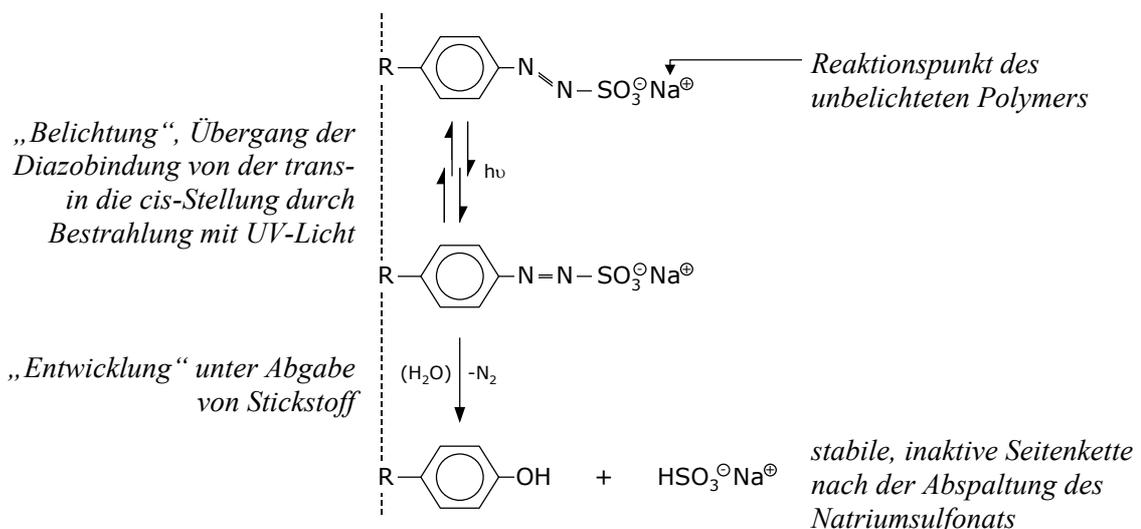
Im Unterschied zu klassischen Bildgebungsverfahren mittels eines Photolacks ist bei den eingesetzten Polymeren eine derartige Funktionalität im Polymer integriert, daß der sonst notwendige Entwicklungsschritt entfallen kann. Das Polymer bleibt bei der Anwendung als Schicht zwischen dem Substrat und der Nutzschrift erhalten.

### 2.1.1 Diazosulfonat-Terpolymer

Mit dem Methylmethacrylat / Natrium-4-acrylamidphenyldiazosulfonat / (3-Trimethoxysilylpropyl)-methacrylat-Terpolymer läßt sich ein negatives Bildgebungsverfahren realisieren. Das bedeutet, daß die Belichtung eine photochemische Reaktion initiiert, die die Bindungsstellen des Polymers partiell deaktiviert.

Das unbelichtete photolabile Diazosulfonatpolymer wirkt wie ein Polyelektrolyt, der Komplexe bilden kann. Diese Möglichkeit wurde unter anderem für die Bildung von Metallkomplexen (z.B. mit Ionen von Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn, Strontium, Kadmium und Blei) sowie für die Bildung von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen genutzt ([59]-[65]).

Die Sulfonatgruppe ist in der Seitenkette über eine Diazogruppe und ein aromatisches System (Abstandshalter) mit der Hauptkette des Polymers verbunden. Durch die Absorption eines Lichtquants (siehe Abbildung 2.3) der entsprechenden Energie (resonant zur N=N-Doppelbindung) besteht die Möglichkeit, eine Isomerisierung zu initiieren. Dabei wird das *trans*-Isomer zunächst in ein *cis*-Isomer überführt. Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, so daß nach Ende der UV-Bestrahlung teilweise eine Isomerisierung zurück zum *trans*-Isomer erfolgen kann, wie im oberen Teil der Abbildung 2.3 angedeutet ist.



**Abbildung 2.3:** Reaktionsweg für das Diazosulfonat-Terpolymer unter Bestrahlung mit UV-Licht

Im Unterschied zum *trans*-Isomer ist das *cis*-Isomer photochemisch und thermisch labil. Dem *cis*-Isomer stehen zwei Zerfallswege offen. Es treten beide Wege gleichzeitig auf, wobei in Abhängigkeit vom vorhandenen Lösungsmittel eine Reaktion dominiert. Bei Präsenz organischer Lösungsmittel (z.B. Ethanol oder Acetonitril) überwiegt der Radikalmechanismus (homolytischer Bindungsbruch), und es können Sulfidradikalanionen und Diazenylradikale entstehen.

Das unter Laborbedingungen ständig präsente Wasser (Luftfeuchtigkeit, Wasserfilm auf der Probenoberfläche) induziert jedoch einen ionischen Mechanismus (heterolytischer Bindungsbruch), so daß das gebildete Diazoniumion unter Verlust von molekularem Stickstoff zerfällt.

Im Laufe der Arbeit wurden Diazosulfonat-Terpolymere mit unterschiedlichen Mol-Verhältnissen der drei Monomeranteile eingesetzt. Die folgende Tabelle 1 stellt diese Mol-Verhältnisse sowie die Polymerkonzentrationen in der zur Schichtherstellung verwendeten Dimethylsulfoxid-Lösung (DMSO-Lösung) zusammen.

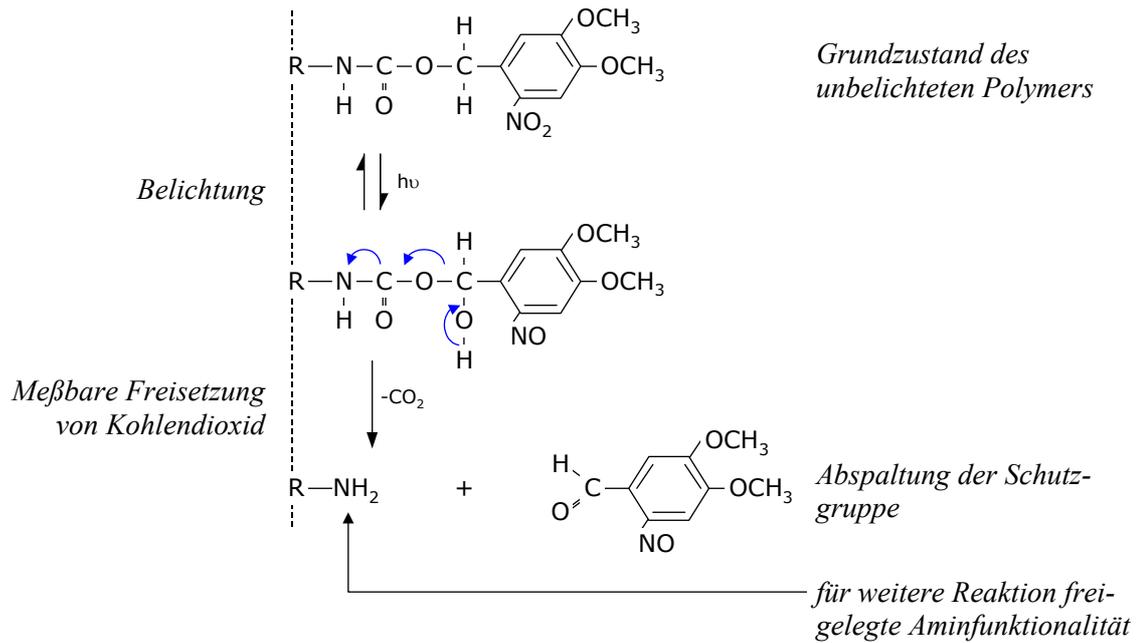
**Tabelle 1:** Zusammenstellung der Diazosulfonatpolymer-Probenserien

APAS [Mol-%]	MMA [Mol-%]	TMSPMA [Mol-%]	Konzentrationen (Masse-%)	Probenserie
50	0	50	1 %	27-07
20	75	5	1 %	20-09
$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	10 %	06-11
$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	5 %	06-12

### 2.1.2 Geschütztes Aminoterpolymer

Das positive Bildgebungsverfahren kann mit dem Methylmethacrylat / N-(N-NVOC-amino-propyl)methacrylamid / (3-Trimethoxysilylpropyl)-methacrylat-Terpolymer realisiert werden.

Durch Belichtung mit UV-Strahlung läßt sich die NVOC-Schutzgruppe (6-Nitroveratryloxy-carbonyl) vom Amin abspalten. Die Absorptionsbande der Carbamatgruppe, die die Bindung zwischen dem primären Amin und der Schutzgruppe repräsentiert, liegt bei  $\approx 350$  nm. Die Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich initiiert den primären photochemischen Prozeß, der hierbei in der intramolekularen H-Abstraktion (Abbildung 2.4) durch die angeregte Nitrogruppe besteht. Anschließend wird unter Freisetzung von CO<sub>2</sub> die Schutzgruppe abgespalten und somit die Aminfunktionalität freigelegt [66].



**Abbildung 2.4:** Reaktionsweg für die geschützten Aminoterpolymere unter UV-Bestrahlung

Die verwendeten Mol-Verhältnisse der Monomere und die Polymerkonzentrationen in der zur Schichtherstellung verwendeten DMSO-Lösung faßt Tabelle 2 zusammen.

**Tabelle 2:** Zusammenstellung der Aminoterpolymer-Probenserien

NVOC-APMA [Mol-%]	MMA [Mol-%]	TMSPMA [Mol-%]	Konzentrationen (Masse-%)	Probenserie
20	75	5	1 %, 10 %	13-02
$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	2 %	14-03
$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	2 %, 5 %, 10 %	09-07
$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	$33 \frac{1}{3}$	2 %, 5 %	23-10

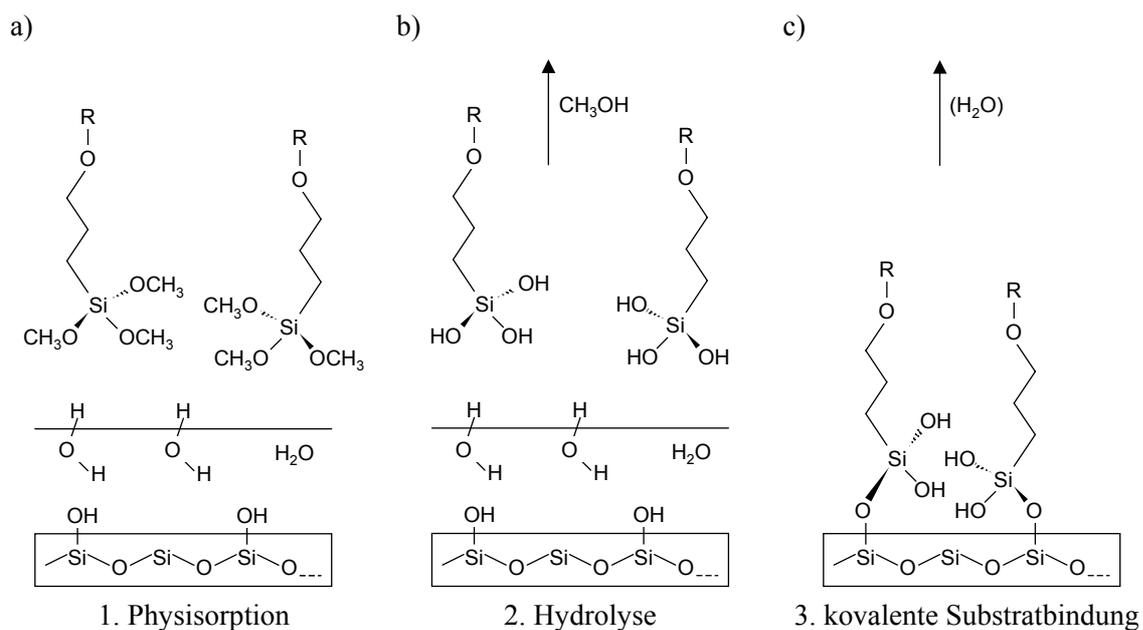
## 2.2 Schichtherstellung und -kontrolle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ultradünne Schichten der beiden Polymersysteme auf zwei verschiedenen Substrattypen untersucht. Als Substrate wurden einerseits Silizium(100)-Wafer verwendet, da diese am häufigsten in der Mikroelektronik eingesetzten Substrate eine wohldefinierte Oberflächenstruktur aufweisen. Andererseits kamen für die Messungen der optischen Eigenschaften (Transmission, Absorption) transparente Glassubstrate zum Einsatz.

## 2.2.1 Substrate

Die Si(100)-Substrate sind schwach p-dotiert, und die eine Seite der Oberfläche ist poliert. Die so entstehende glatte und ebene Oberfläche ist Grundvoraussetzung für die Erzeugung von Polymerschichten mit einer Filmdicke unter 100 nm. Mit einem Laser wurden die Substrate auf die Standardgröße von  $18 \times 18 \text{ mm}^2$  geschnitten. Zusätzlich wurde eine ca. 50 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht aufoxidiert, die für die ellipsometrische Bestimmung der Polymerfilmdicke benötigt wird [66]. Sowohl Si-Wafer mit natürlicher Oxidschicht als auch die speziell oxidierten Si-Wafer zeigten in AFM-Messungen eine Oberflächenrauigkeit von weniger als 1 nm und sind somit als nicht transparente Substrate für ultradünne Polymerschichten geeignet.

Als optisch transparente Substrate wurden Mikroskopie-Deckgläser der Standardabmessung  $18 \times 18 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von  $\approx 0,17 \text{ mm}$  eingesetzt. Somit können auch optische Transmissionsmessungen im sichtbaren Wellenlängenbereich an den Polymerfilmen durchgeführt werden. Die Oberflächenrauigkeit der Glassubstrate beträgt auf einer Fläche von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  nur ca. 1 - 2 nm rms und ist somit nur unerheblich schlechter als die der Si-Wafer.



**Abbildung 2.5:** Mechanismus der Anbindung des (3-Trimethoxysilylpropyl)-methacrylats (TMSPMA) an das Substrat

Die Siloxangruppe des (3-Trimethoxysilylpropyl)-methacrylats (TMSPMA) stellt die Verbindung zu den Substraten als kovalent gebundene Ankergruppe her. Die polaren Diazosulfonat-Polymere benötigen für eine gute Benetzung des Substrates eine hydrophile Oberfläche. Diese kann durch eine hohe Konzentration an Silanolgruppen auf der Substratoberfläche erreicht werden, die dann die Bindungsstellen für das Polymer bereitstellen.

### 2.2.2 Vorbereitung der Substrate

Die Literatur liefert keine einheitliche Prozedur für die Reinigung und Erzeugung hydrophiler Substratoberflächen. Bei einem Vergleich der verschiedenen Methoden [66] kristallisierte sich die folgende Methode heraus, die auch das beste Aufwand-zu-Nutzen-Verhältnis bietet.

**Tabelle 3:** *Reinigungsprozedur für die Substrate*

Nr.	Lösungsmittel	Zusatzbehandlung	Temperatur	Zeit
1.	Aceton oder Dichlormethan	Ultraschallbad	30°C	20 min
2.	„Piranha“-Lösung bestehend aus: 75 Vol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95-98 Masse%ig) 25 Vol% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 Masse%ig)	Ultraschallbad	70°C	20 min
3.	H <sub>2</sub> O (Millipore®-Wasser)	Ultraschallbad	70°C	20 min

In Millipore®-Wasser lassen sich diese Substrate für einige Stunden ohne Verlust der Hydrophilie lagern. Anderenfalls ist die Polymerschicht unmittelbar nach der Reinigung des Substrats aufzubringen, da auch unter inerten Lagerungsbedingungen eine Verringerung der hydrophilen Eigenschaften festzustellen ist.

### 2.2.3 Schichterzeugung – „spin coating“

Auf den gereinigten Substraten wurden dünne Polymerfilme durch Aufschleudern (engl.: spin coating) erzeugt. Dabei werden einige Tropfen der Polymerlösung auf die Mitte des Substrats gegeben. Prinzipiell stehen zwei Möglichkeiten offen – entweder die Lösung auf ein ruhendes Substrat zu tropfen und dieses anschließend in Rotation zu versetzen oder direkt die Tropfen auf das rotierende Substrat zu geben. Grundsätzlich ist zu beachten, daß die Polymerlösung möglichst nahe der Rotationsachse auf das Substrat aufgetropft wird. Durch die auf die viskose Polymerlösung wirkenden Fliehkräfte wird die Flüssigkeit radial über das Substrat verteilt.

Somit haben die folgenden Parameter Einfluß auf Dicke und Qualität der entstehenden Schicht:

- Rotationsgeschwindigkeit des Substrats
- Affinität des Polymers zum Substrat
- Konzentration der Polymerlösung
- Art des Lösungsmittels

Eine hohe Rotationsgeschwindigkeit übt starke Fliehkräfte auf das Polymer aus. Diesen Fliehkräften wirkt einerseits die Viskosität des Polymers und andererseits die Haftung am Substrat entgegen. Die Viskosität der Polymerlösung wird durch Konzentration und Lösungsmittel bestimmt. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels verändert sich die Viskosität der Polymerlösung. Bei gleicher Affinität des Polymers zum Substrat führen folglich konzentrierte Polymerlösungen zu dickeren Schichten. Diese sind meist unregelmäßig und weisen Löcher und/oder Inseln auf. Die Verwendung verdünnter Polymerlösungen führt sowohl zu dünneren als auch glatteren Schichten. Eine geringe Rotationsgeschwindigkeit hat auch bei niedrig konzentrierter Polymerlösung unebene Schichten zur Folge. Zu hohe Umdrehungsgeschwindigkeiten schleudern das Polymer fast vollständig vom Substrat und liefern somit ultradünne und meist nicht geschlossene Filme.

In den ersten Versuchen wurde das Diazosulfonatpolymer aus der DMSO-Lösung isoliert und in eine Methanollösung überführt. Dabei entstand eine klare, gelöste Phase, die mit einer Spritze aufgenommen werden konnte, und eine Gel-artige Phase mit nicht vollständig gelöstem Polymer. Später kam direkt die DMSO-Reaktionslösung für das Aufschleudern zum Einsatz. Fünf bis zehn Tropfen wurden auf das Substrat gegeben und bei den in Tabelle 4 aufgeführten Rotationsgeschwindigkeiten sofort breitgeschleudert. Nach 30 s wurde die Rotation des Substrats gestoppt.

Im Gegensatz dazu lieferten nur in DMSO gelöste Aminoterpolymere glatte und homogene Filme. Die methanolhaltigen Lösungen lieferten lediglich rauhe und inhomogene Filme, die sich leicht vom Substrat ablösen ließen. Die Filme wurden während 30 Sekunden bei den in Tabelle 5 zusammengestellten Rotationsgeschwindigkeiten aufgebracht. [66]

#### 2.2.4 Nachbehandlung der Schichten

Die Substrate mit dem Diazosulfonatpolymer wurden direkt nach dem Aufschleudern für 30 Minuten einer 80°C warmen und mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt. Dadurch kann die Hydrolyse der Siloxangruppen beschleunigt werden (Abbildung 2.5 b).

Im Anschluß wurden sowohl die Diazosulfonat- als auch die Aminoterpolymere für zwei Stunden bei 120°C und Atmosphärendruck getempert. Dadurch können sich unter Wasserabspaltung Siloxanbrücken zwischen dem Polymer und dem Substrat ausbilden. Das Wasser kann aufgrund der hohen Temperatur leicht entweichen (Abbildung 2.5 c).

Das überschüssige Polymer wurde in einem Waschschrift entfernt, der aus einer fünfminütigen Ultraschallbehandlung mit Millipore®-Wasser und zweimaligem Spülen mit Millipore®-Wasser bestand. Die grobe Trocknung der Substrate erfolgte im Stickstoffstrom. Abschließend wurden die Proben für 30 min im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Durch diese Nachbehandlungsmethode blieben die Schichten in ihrer Dicke stabil und fest auf dem Substrat verankert. Die Diazosulfonatschichten überstanden auch eine Behandlung mit organischen Lösungsmitteln (Aceton, Toluol) ohne Abnahme der Schichtdicke. [66]

## 2.2.5 Kontrolle der Schichten

Für eine Vergleichbarkeit der Messungen an den verschiedenen Proben ist sowohl eine Kontrolle der optischen Qualität als auch die Bestimmung der Schichtdicke unerlässlich. Die Schichten wurden durch eine visuelle Beurteilung charakterisiert. Für die Messungen kamen nur Proben mit glatten und nicht trüben Schichten zum Einsatz, wobei speziell die dickeren Polymerschichten vereinzelte Fehlstellen aufwiesen.

Die Vergleichbarkeit der Probenserien wurde anhand optischer Transmissionsspektren geprüft, die nach der Fertigstellung der Schichten aufgezeichnet wurden. Aus der Höhe des Absorptionsmaximums läßt sich eine erste Aussage über die Dicke des Polymerfilms ableiten. Das Gesetz von Lambert-Beer besagt, daß die optische Dichte (O.D.) gleich dem Produkt aus der material-spezifischen und wellenlängenabhängigen Absorptionskonstante  $\alpha(\lambda)$  und der Schichtdicke  $d$  ist.

$$\text{O.D.}(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot d \quad (2.1)$$

In der folgenden Tabellen werden die gemessenen optischen Dichten für die einzelnen Proben zusammengestellt. Da es sich chemisch gesehen jeweils um das gleiche Polymer handelt, liegt das Absorptionsmaximum bei der gleichen Wellenlänge (ca. 333 nm). Somit kann für alle Diazosulfonatproben die gleiche Absorptionskonstante angenommen werden. Folglich ist die gemessene optische Dichte ein direktes Maß für die Schichtdicke (Dünnschichteffekte werden hierbei vernachlässigt).

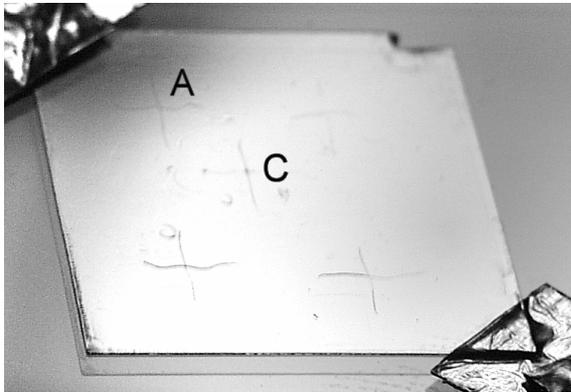
**Tabelle 4:** Zusammenstellung der Ergebnisse der optischen Absorptionsspektroskopie für die Diazosulfonatpolymere

Konz. (Masse%)	Proben-serie	Probe	Drehzahl [Umin <sup>-1</sup> ]	Absorptions-maximum [nm]	opt. Dichte
10 %	06-11	P13/15/18/19	0 ... 2000	332 ± 0,5	0,99 ± 0,19
5 %	06-12	P02	400 ... 2000	333,4 ± 0,8	0,41
		P03, P07	400 ... 1500		0,28 ± 0,15
		P04, P06	400 ... 2500		0,19 ± 0,11
		P05	1000 ... 2000		0,06

Diese Zusammenstellung macht deutlich, daß mit diesen hohen Polymerkonzentrationen nur inhomogene Schichten erzeugt werden konnten. Die Schwankungen in der Absorption und damit auch in der Filmdicke betragen bei identischen Präparationsparametern bis zu 50%. Dies bestätigt die visuelle Kontrolle, die makroskopische Unebenheiten des Polymerfilmes aufzeigt.

Die geschützten Amine zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Polymerschichten, die aus den 5- bzw. 10 Masse%igen Polymerlösungen hergestellt wurden, zeigen neben der deutlich größeren

Filmdicke auch stärkere Inhomogenitäten in der Schicht bis hin zu Fehlstellen. Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch eine Probe, die aus einer 5%igen Polymerlösung präpariert wurde. Neben den in das Glassubstrat geritzten Markierungskreuzen sind auch Fehlstellen erkennbar.



**Abbildung 2.6:**

*Glassubstrat mit Aminoterpolymerfilm, deutlich sichtbare Fehlstellen:*

*Stelle A: Filmdicke:  $(246 \pm 5)$  nm*

*Stelle C: Filmdicke:  $(58,5 \pm 3)$  nm*

*(Schichtdickenmessung mit dem SNOM, vgl. 3.2.1)*

Die folgende Tabelle 5 stellt die Ergebnisse der optischen Absorptionsspektroskopie für die Probenreihen der geschützten Aminoterpolymerfilme im Überblick dar.

**Tabelle 5:** *Zusammenstellung der Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie für die geschützten Amine*

Konz. (Masse%)	Proben-serie	Probe	Drehzahl [ $\text{Umin}^{-1}$ ]	Absorptions-maximum [nm]	opt. Dichte
2 %	14-03	P04, P06, P07	0 ... 2000	$349,8 \pm 1,1$	$0,018 \pm 0,001$
	14-03	P08, P09	2000	$350,1 \pm 0,8$	$0,019 \pm 0,001$
	09-07	P01 – P04		$351,9 \pm 0,6$	$0,019 \pm 0,003$
	23-10	P11 – P15		$353,7 \pm 2,8$	$0,031 \pm 0,001$
	14-03	P10	3000	349,5	0,014
	23-10	P16 – P20		$353,2 \pm 2,1$	$0,020 \pm 0,001$
	09-07	P05, P06		352,2	$0,017 \pm 0,001$
5 %	09-07	P16 – P20	2000	$352 \pm 1,4$	$0,054 \pm 0,007$
	23-10	P01 – P05		$352,3 \pm 0,6$	$0,071 \pm 0,013$
	23-10	P06 – P10	3000	$352,1 \pm 0,5$	$0,049 \pm 0,014$
10 %	09-07	P11 – P15	2000	$350,8 \pm 0,6$	$0,14 \pm 0,02$

Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, daß das Absorptionsmaximum für die Aminoterpolymere bei etwa 352 nm liegt. Die Schwankungen in der optischen Dichte sind für niedrig konzentrierte

Polymerlösungen sehr gering und liegen in der Größenordnung der Auflösungsgrenze des Meßgerätes.

Diese Messungen bestätigen den Befund, daß mit steigender Konzentration der eingesetzten Polymerlösung die erzeugte Schichtdicke zunimmt. Dies ist auf die größere Viskosität der höher konzentrierten Polymerlösungen zurückzuführen. Dadurch kann bei gleicher Drehzahl weniger Polymer vom Substrat heruntergeschleudert werden. Den Einfluß der Drehzahl beim Aufschleudern verdeutlichen die in Tabelle 6 zusammengefaßten Meßwerte. Dabei wurde eine auf eine 1 Masse-%ige Polymerlösung normierte optische Dichte (O.D./Konzentration) berechnet. In dieser Kenngröße ist somit der Einfluß der Polymerkonzentration auf die Schichtdickenentwicklung minimiert.

**Tabelle 6:** *Optische Dichte der Aminoterpolymerfilme in Abhängigkeit von den eingesetzten Polymerkonzentration und der beim Aufschleudern verwendeten Drehzahl*

Konz. (Masse%)	2000 Umin <sup>-1</sup>		3000 Umin <sup>-1</sup>	
	opt. Dichte	normiert O.D.	opt. Dichte	normierte O.D.
2 %	0,023 ± 0,006	0,012 ± 0,003	0,017 ± 0,002	0,009 ± 0,001
5 %	0,063 ± 0,008	0,013 ± 0,002	0,049	0,01
10 %	0,14	0,014	—	—

Hierbei zeigt sich, daß die Polymerkonzentration keinen signifikanten Einfluß auf die normierte optische Dichte hat, das heißt, pro Masseprozent Polymer in der Lösung entsteht etwa die gleiche Schichtdicke. Die höhere Rotationsgeschwindigkeit erzeugt jedoch eine deutlich geringere Schichtdicke pro Masseprozent Polymer.

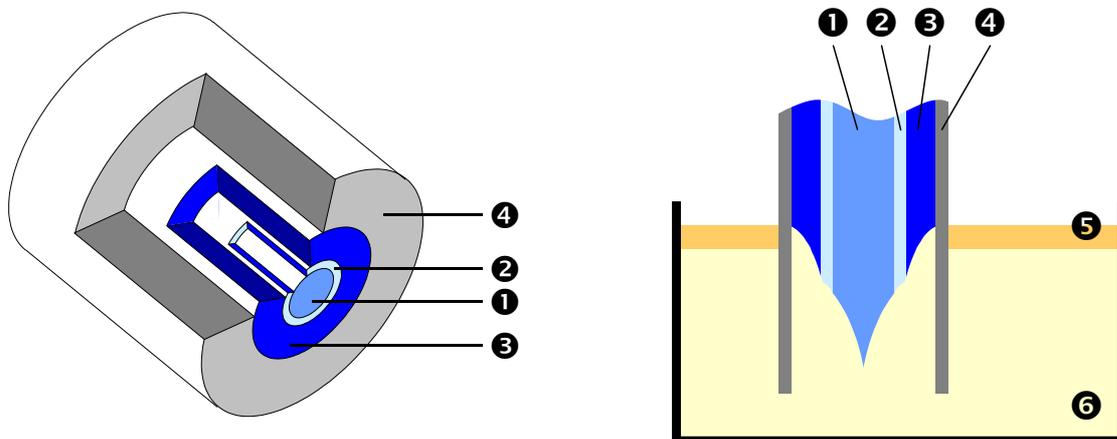
## 2.3 SNOM – Spitzen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten SNOM-Spitzen wurden am Institut für Angewandte Photophysik von Frau Furkert hergestellt. Da die Strukturierung mit UV-Licht erfolgt, müssen die SNOM-Spitzen aus Glasfasern mit einer hohen Transmission im UV-Bereich präpariert werden. Die Multimode-Glasfaser „Superguide G UV-Vis SFS50/125Y“ der Firma Fiberguide Industries weist bei einer Wellenlänge von 300 nm ca. 125 dB/km Dämpfung auf. Die typische Länge der eingesetzten Glasfaserstücke war kleiner als 1 m, so daß die Transmission mindestens 97% betragen hat. Für Licht größerer Wellenlänge (bis ca. 900 nm) ist die Transmission noch größer. Somit ist sichergestellt, daß ausreichend Leistung bis zur SNOM-Spitze geführt wird.

### 2.3.1 Geätzte Spitzen

Für die Herstellung von SNOM-Spitzen aus Glasfasern existieren mehrere Verfahren: das Ziehen von Fasern (a), das Ätzen (b) und das Zusammenfügen einer in Siliziumtechnik gefertigten Apertur mit einer Glasfaser [68]. In Variante (a) wird die Glasfaser lokal erwärmt. Durch Einwirkung einer Zugkraft in axialer Richtung wird die Faser an der erwärmten Stelle auseinandergezogen. Dabei verjüngt sich die Glasfaser, und am Ende entsteht eine Spitze. Für die Form der Spitze spielen Parameter wie maximale Temperatur, Größe des erwärmten Bereichs, Zugkraft und Beschleunigung eine entscheidende Rolle. Durch diese Methode entstehen relativ lange Spitzen, bei denen sowohl der Außendurchmesser als auch der Kerndurchmesser zur Spitze hin abnimmt. Dadurch weist dieser Typ SNOM-Spitzen eine relativ geringe Transmission auf und ist somit für die Belichtung ungeeignet.

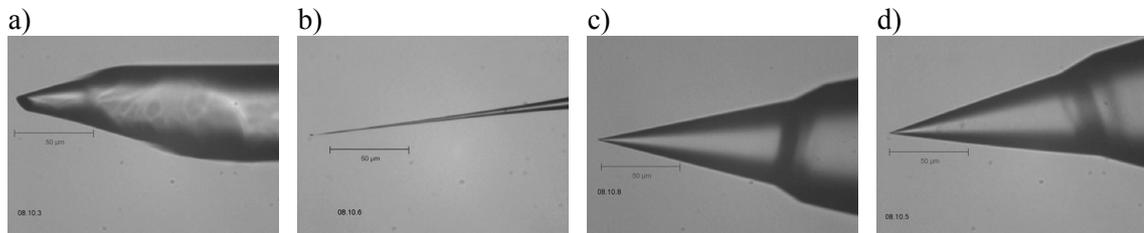
Alle im Laufe dieser Arbeit verwendeten SNOM-Spitzen wurden durch Ätzen in Flußsäure (HF, 40%ig) erzeugt [69]. Bei dieser Methode wird die Glasfaser etwa 0,5 cm tief in Flußsäure getaucht, die sich in einem Teflongefäß befindet und mit iso-Octan ( $C_8H_{18}$ ) überschichtet ist. Das iso-Octan vermindert einerseits das Verdampfen der Flußsäure während der Ätzzeit von bis zu 4 Stunden und beendet andererseits den Ätzprozeß automatisch. Die so entstehenden Spitzen zeigen jedoch keinen gleichmäßigen Spitzenkegel. Da sich sämtliche Erschütterungen und Bewegungen der Grenzschicht zwischen Flußsäure und iso-Octan in der Spitzenform widerspiegeln, wurden alle weiteren Spitzen mit dem Schutzmantel (Material: Acrylat) in die Säure eingetaucht, um solchen Störungen vorzubeugen. Abbildung 2.7 a) veranschaulicht den Aufbau.



**Abbildung 2.7:** Skizze des Aufbaus der Multimode-Glasfaser und der Anordnung zum Ätzen der SNOM-Spitzen

- ➊ Kern ( $\varnothing 50 \mu\text{m}$ ),      ➋ Cladding      ➌ Buffer
- ➍ Acrylat-Schutzmantel      ➎ iso-Octan-Schutzschicht
- ➏ Teflongefäß mit Flußsäure

Es wurden sowohl verschiedene Ätzzeiten untersucht als auch die Temperatur der Säure variiert. Die höchste Reproduzierbarkeit wurde bei Zimmertemperatur erreicht. Die folgende Serie zeigt die Entwicklung der Spitze für verschiedene Ätzzeiten.



**Abbildung 2.8:** lichtmikroskopische Aufnahmen einer Serie von Multimode-Glasfasern nach verschiedenen Ätzzeiten (30 min (a), 60 min (b), 120 min (c), 240 min (d))

Die Serie in Abbildung 2.8 macht deutlich, daß eine Ätzzeit von 30 min zu kurz ist. Nach 60 min Ätzzeit ist eine sehr dünne, lange Spitze entstanden, die jedoch für Scanning-Probe-Experimente ungeeignet ist. Die für die Scherkraftreglung notwendige Kraftübertragung von der Spitze auf die Faser ist bei derartigen Geometrien der Spitze nicht gewährleistet. Die Abbildung 2.8 c) zeigt eine Spitze nach 120 min Ätzzeit und mit optimaler Geometrie. Diese recht kurze Spitze sorgt für eine hohe Transmission und gute mechanische Stabilität. Die weitere Erhöhung der Ätzzeit bringt keine wesentliche Verbesserung der Spitzengeometrie mehr mit sich (siehe Abbildung 2.8 d)).

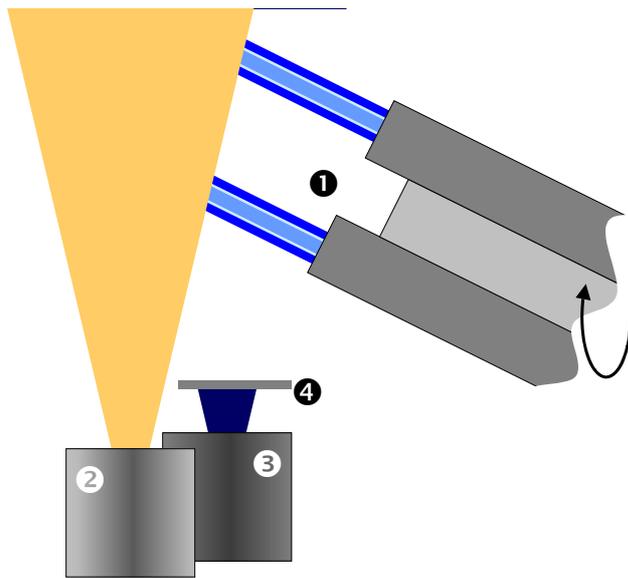
Nach dem Ätzen muß die noch im Schutzmandel verborgene Spitze freigelegt werden. Dafür wurde einerseits versucht, den Mantel chemisch (mit warmer Schwefelsäure) zu entfernen, was aber zu rauhen und mit Residuen belegten Spitzen führte. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn vor Beginn des Ätzens der Schutzmantel etwa 2 bis 3 cm vom Faserende entfernt eingeringt wurde. Das Eintauchen der Spitze in Aceton läßt den Schutzmantel aufquellen, und in dessen Folge kann er leicht abgestreift werden oder fällt von allein ab. So entstehen saubere und glatte Spitzen.

Aus Abbildung 2.8 wird deutlich, daß der Durchmesser des Glasfaserkerns bis kurz vor die Spitze konstant bleibt und somit eine hohe Transmission der Spitze möglich ist. Sobald der Kern der Faser freiliegt und der Durchmesser in die Größenordnung der Wellenlänge kommt, kann das Licht nicht mehr in der Faser geführt werden. Deshalb ist es unerlässlich, diesen Typ SNOM-Spitzen zu metallisieren.

### 2.3.2 Metallisierung der Spitzen

Für die leichtere Handhabung der SNOM-Spitzen während der Präparationsschritte wurde eine Art Schlitten entworfen, auf dem die Glasfasern einmal montiert werden und dann alle Schritte

vom Ätzen über das Bedampfen bis hin zur Kontrolle im Licht- oder Elektronenmikroskop durchlaufen können. Bis zu vier dieser Schlitten können auf einen Halter aufgesteckt und in den Pumpstand eingeschleust werden. Dieser Halter ist mit einem Motor verbunden, so daß der Halter mit den Schlitten in Rotation versetzt werden kann. Dieses System ist so angeordnet, daß mit den beiden Verdampfern die Fasern allseitig von schräg hinten bedampft werden können. Der Neigungswinkel zwischen den beiden Verdampfern und dem Halter mit den Schlitten kann über einen weiten Bereich variiert werden. In Abbildung 2.9 ist der Aufbau schematisch dargestellt.



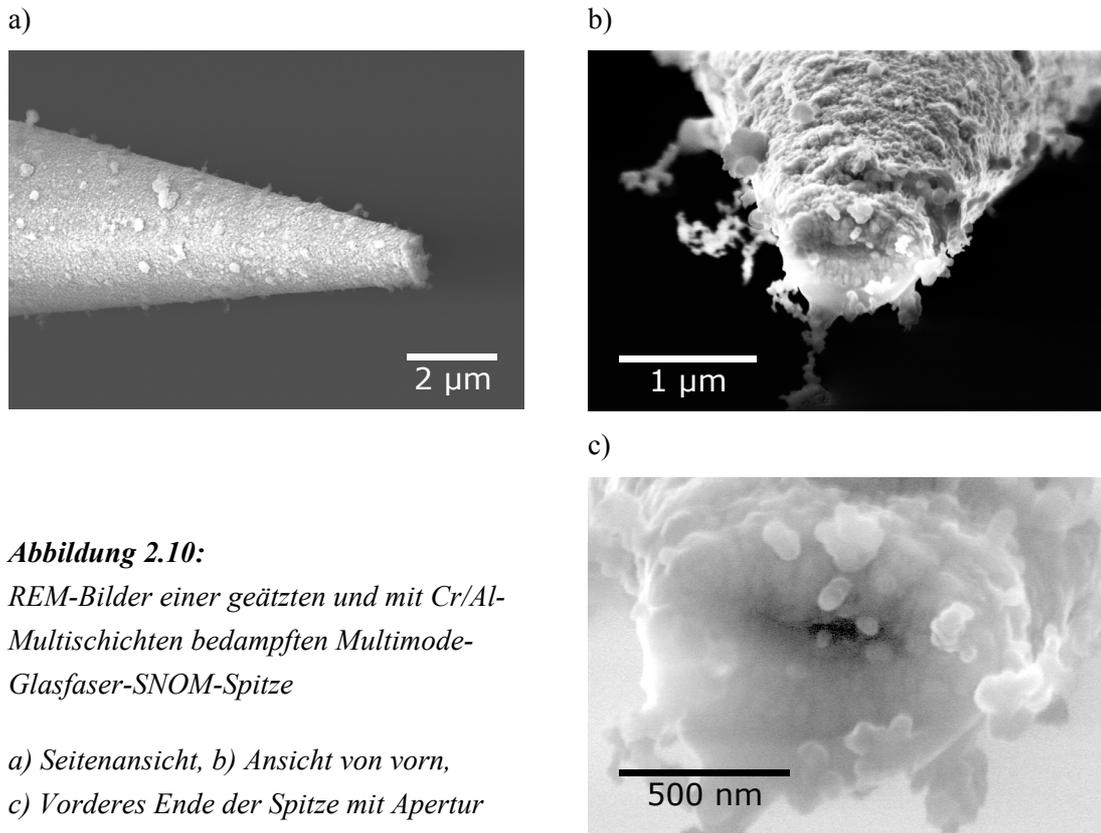
**Abbildung 2.9:**

*Skizze des Metallisierungsprozesses der SNOM-Spitzen*

- ➊ rotierender Halter mit bis zu vier SNOM-Spitzen
- ➋ Chromverdampfer
- ➌ Aluminiumverdampfer
- ➍ Shutter

Als erstes wurde immer eine dünne (1 bis 2 nm) Chromschicht mit einer Rate von etwa 2 nm/s aufgedampft. Dann folgte eine 10 nm dicke Schicht Aluminium (Rate 5 bis 10 nm/s). Im weiteren wurde jeweils abwechselnd eine Schicht Chrom und eine Schicht Aluminium aufgedampft. Den Abschluß bildete eine ca. 5 nm dicke Chromdeckschicht auf der SNOM-Spitze. Im Lichtmikroskop wurden alle Spitzen auf eine geschlossene Metallschicht kontrolliert. Dazu diente ein HeNe-Laser als Lichtquelle, der über einen Faser-Faser-Koppler mit den Spitzen verbunden wurde. Wenn die Spitzen Lichtaustritte im Bereich des Kegels weit vor der Spitze zeigten, wurden weitere Al/Cr-Multilayer aufgedampft.

Einige der Spitzen kamen nach der Bedampfung ins Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) zur genaueren Untersuchung. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Qualität der Metallschicht und der Größe der entstandenen Apertur. Die folgenden Bilder zeigen die geätzte und metallisierte SNOM-Spitze, mit der die Messungen in Abschnitt 4.2.3 und 4.3.2 durchgeführt wurden. Die Aufnahmen entstanden nach Abschluß der Messungen und demonstrieren damit, daß die SNOM-Spitze durch die Experimente nicht beschädigt wurde.



**Abbildung 2.10:**

*REM-Bilder einer geätzten und mit Cr/Al-Multischichten bedampften Multimode-Glasfaser-SNOM-Spitze*

*a) Seitenansicht, b) Ansicht von vorn, c) Vorderes Ende der Spitze mit Apertur*

In Abbildung 2.10 a) sind etwa die vordersten 10 µm der SNOM-Spitze dargestellt. Auf der geschlossenen, glatten Metallschicht sind lediglich einige Verunreinigungen zu erkennen, die sich im Laufe der Nutzung an der Spitze angelagert haben. Die Ansicht von vorn auf die Spitze zeigt wiederum die feinkörnige geschlossene Metallschicht, auf der die Verunreinigungen wie Tentakel stehen. In der Mitte der Abbildung 2.10 b) ist die von der Metallschicht gebildete Apertur klar zu erkennen. Die nochmals vergrößerte Darstellung der Apertur zeigt einerseits einen nicht rotationssymmetrischen Rand der Metallschicht und läßt zugleich die eigentliche Apertur der Glasspitze erkennen. Dieser vom Metall nicht bedeckte Bereich der Glasfaser erscheint in Abbildung 2.10 c) als dunkle Öffnung. Ihr Durchmesser beträgt etwa 150 nm, wobei die Apertur (soweit das die perspektivische Verzeichnung des Bildes erkennen läßt) ebenfalls nicht rotationssymmetrisch ist. Eine genauere Aussage über die Form und Größe der Apertur kann nicht gegeben werden, da die Spitze auf dem im folgenden beschriebenen SNOM-Kopf befestigt war und es somit während der Messung im REM zu Aufladungseffekten der Spitze kam, die eine bessere Auflösung verhinderten.

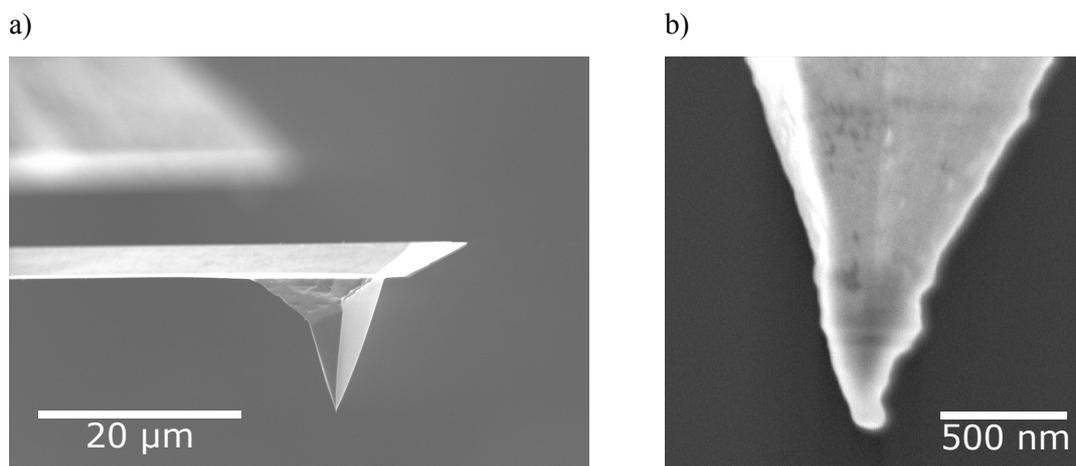
## 2.4 AFM – Cantilever

Für die Abbildung der Proben topographie wurden neben den bereits vorgestellten SNOM-Spitzen auch handelsübliche AFM-Cantilever eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei

AFMs genutzt: der EXPLORER™ der Firma Topometrix (jetzt Teil von VEECO Instruments) und ein Eigenbau-AFM, das auf das optische Mikroskop (ZEISS Axiovert 135) aufgesetzt werden kann. Alle Messungen wurden im sogenannten Nicht-Kontakt-Modus durchgeführt, um eine Beschädigung der weichen Polymeroberfläche während der Messung zu verhindern.

Der AFM-Cantilever ist im Prinzip ein kleiner Federbalken, der an einem Ende mit einem makroskopischen Block zur Montage im AFM verbunden ist. Auf der Unterseite des anderen Endes befindet sich die Spitze, mit der die Probenoberfläche untersucht wird. Der Federbalken ist sehr biegsam und kann somit geringste Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probe detektieren. Die Cantilever für den Kontakt-Modus haben typischerweise Federkonstanten zwischen 0,01 N/m und 1 N/m. Die Nicht-Kontakt-Cantilever sind etwas steifer (typ. Federkonstanten von 10 N/m bis 100 N/m).

Die folgenden beiden Abbildungen verdeutlichen anhand von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen die Größenverhältnisse von Federbalken und Spitze.



**Abbildung 2.11:** rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mit 40 nm Silber bedampften nc-AFM-Cantilevers

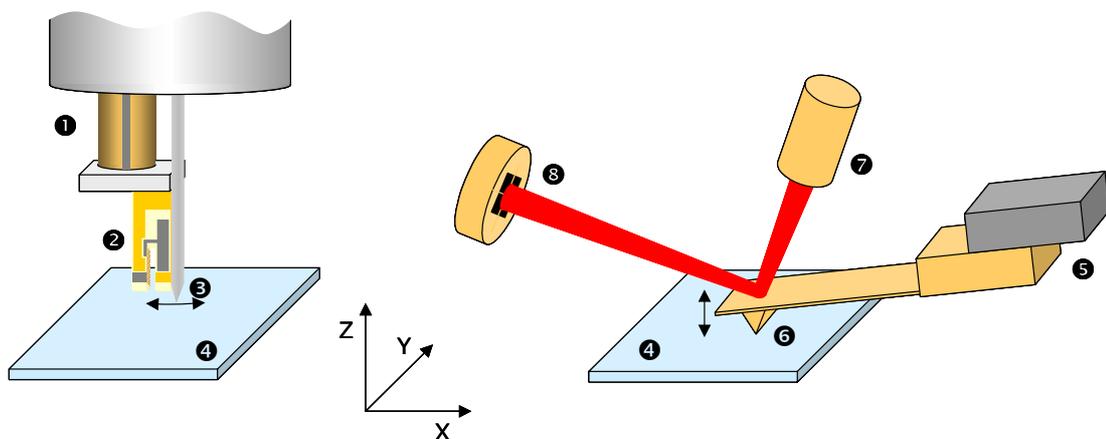
Abbildung 2.11 a) zeigt deutlich den flachen Federbalken mit der Spitze an der Unterseite. Im Hintergrund ist der makroskopische Block zu erkennen, der für die Montage des Cantilevers im AFM notwendig ist. Die Abbildung 2.11 b) zeigt eine Detailaufnahme der eigentlichen Spitze. Der pyramidenförmige Schaft der Spitze ist ebenso klar erkennbar wie ein sphärischer Silber-Cluster mit einem Durchmesser von etwa 110 nm am unteren Ende der Spitze. Das Material, die Form und die Größe dieses Clusters bestimmen die Art der Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze sowie die laterale Auflösung bei der Abbildung der Probenoberfläche.

## 2.5 Rastersondenmikroskopie

Der folgende Abschnitt beschreibt die beiden in Rahmen dieser Arbeit verwendeten Rastersondenmikroskope (engl.: Scanning Probe Microscopy, SPM). Dabei werden sowohl die Gemeinsamkeiten hervorgehoben als auch die Unterschiede deutlich gemacht. Der Begriff „Sonde“ wird im weiteren als Synonym für die SNOM-Spitze und die Spitze des AFM-Cantilevers verwendet.

Bei beiden Geräten kann die Probe in allen drei Raumrichtungen relativ zur Sonde positioniert werden, wobei es keine Rolle spielt, ob die Sonde ortsfest ist und die Probe bewegt wird oder umgekehrt. Während einer Messung fährt die Sonde zeilenweise ( $\rightarrow; \rightarrow$ ) oder mäanderförmig ( $\rightarrow; \leftarrow$ ) über die zu untersuchende Probenoberfläche.

Um eine Aussage über die Lage der Oberfläche der Probe geben zu können, muß die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probenoberfläche konstant gehalten werden. Zur Detektion der Wechselwirkung verwenden beide Geräte das Prinzip der erzwungenen Schwingung, deren Resonanzfrequenz und damit auch die Amplitude durch die Wechselwirkung modifiziert wird. Lediglich in der Richtung der Schwingung relativ zur Probenoberfläche unterscheiden sich die beiden Geräte, wie in Abbildung 2.12 skizziert ist.



**Abbildung 2.12:** Schematischer Aufbau der Scherkraftdetektion im SNOM (links) und das Prinzip des Lichtzeigers im AFM (rechts)

- ❶ Röhrenpiezo, ❷ Quarz-Stimmgabel, ❸ Glasfaser mit SNOM-Spitze
- ❹ Probe, ❺ Dickenschwinger, ❻ Cantilever, ❼ Laser,
- ❽ Vierquadrantendetektor

In der linken Hälfte der Abbildung 2.12 ist der SNOM-Kopf skizziert. An dem Röhrenpiezo (❶) wird eine Wechselspannung angelegt, was zu einer mechanischen Stimulation des ganzen Systems führt. Infolgedessen schwingt die an der Quarz-Stimmgabel (❷) befestigte Glasfaser

(③) lateral über der Probenoberfläche (④). Diese Schwingung verbiegt die Zinken der Stimmgabel, die aus einem piezoelektrischen Material besteht und somit eine elektrische Spannung an den aufgebrachtten Elektroden erzeugt. Diese Spannung ist proportional zur Verbiegung der Zinken und folglich ebenso proportional zur Auslenkung der Glasfaser aus ihrer Ruhelage ([70], [71]).

Die rechte Hälfte der Abbildung 2.12 stellt wesentliche Teile eines AFMs dar. Mit einem piezoelektrischen Dickenschwinger (⑤) wird der Cantilever (⑥) zu einer mechanischen Schwingung senkrecht zur Probenoberfläche (④) angeregt. Die Auslenkung des Cantilevers wird mit dem Prinzip des Lichtzeigers detektiert. Dafür wird das Licht eines Lasers (⑦) auf die Rückseite des Federbalkens fokussiert und das reflektierte Licht mit einem Photodetektor (⑧) gemessen, dessen Meßfläche in vier Quadranten unterteilt ist. Der Detektor ist so positioniert, daß das reflektierte Licht bei nicht ausgelenktem Cantilever zentral auf die Meßfläche trifft. Somit resultiert aus einer Auslenkung des Cantilevers senkrecht zur Probenoberfläche eine Differenz im Photostrom zwischen den beiden oberen und den beiden unteren Quadranten. Eine Verkipfung des Cantilevers wird andererseits durch eine Signaldifferenz zwischen der linken und rechten Hälfte der Meßfläche sichtbar. Die Photoströme des Detektors werden durch einen Strom-Spannungswandler verstärkt und zu den relevanten Differenzen kombiniert, die dann auf die gleiche Art und Weise wie die piezoelektrische Spannung der Stimmgabel beim SNOM gemessen werden können.

Beide Systeme liefern also eine zur Auslenkung der Sonde proportionale Spannung. Wird ein derartiges System auf seiner Eigenresonanz zur Schwingung angeregt, so limitiert lediglich die innere und äußere Dämpfung des Systems die Schwingungsamplitude. Für kleine Auslenkungen kann die innere Dämpfung als konstant angenommen werden, so daß die Auslenkung ein Maß für die äußere Dämpfung des Systems und damit für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe ist. Je geringer die innere Dämpfung des Systems, desto größer ist der Einfluß der äußeren Dämpfung. Ein Maß für die innere Dämpfung liefert der Q-Wert (Gütefaktor) des Systems bei einer stimulierten Schwingung ohne äußeren Einfluß durch die Probe. Ein großer Q-Wert (typ. 200 bis 500 für SNOM-Spitzen) bedeutet dabei eine kleine innere Dämpfung und somit ein sensibles System.

Da die Stärke der Wechselwirkung vom Abstand der Sonde zur Probe abhängt, kann durch das Anpassen des Abstandes die Auslenkung der Sonde und somit auch die Amplitude der resultierenden Wechselspannung beeinflusst werden. Mit einem Lock-in-Verstärker kann diese Amplitude sehr selektiv gemessen werden. Am Ausgang des Lock-in-Verstärkers steht folglich eine die Wechselwirkung widerspiegelnde Spannung zur Verfügung. Ein Regelkreis kann auf der Grundlage dieser Ausgangsspannung nun den Abstand zwischen Probe und Sonde so einstellen, daß die Wechselwirkung konstant bleibt.

Ein Abbild der Probenoberfläche entsteht, wenn die Sonde Punkt für Punkt die Probe abrastert und dabei an jedem Bildpunkt die Z-Koordinate der Probe (respektive der Sonde) gespeichert wird, die einer vorgegebenen Wechselwirkung entspricht. Ist die Art der Wechselwirkung im zu

untersuchenden Probenbereich überall gleich, so entsprechen die gemessenen Z-Koordinaten direkt der Topographie der Probenoberfläche.



# Kapitel 3

## Meßmethoden

*In diesem Kapitel werden die verwendeten Meßmethoden im einzelnen dargestellt. Die Meßanordnungen sind einerseits nach der zu untersuchenden Eigenschaft des Polymerfilmes gruppiert und andererseits nach der Größe der untersuchten Probenfläche sortiert. Es wird von den Meßmethoden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften auf der Millimeter-Skala ausgegangen und anschließend die Mikrometer-Skala betrachtet. Die mechanischen Eigenschaften der Polymerfilme werden hauptsächlich auf der Mikrometer-Skala ermittelt. Die Meßmethoden für die chemischen Eigenschaften decken die Größenskala von Millimeter bis Nanometer ab.*

### 3.1 Messung der optischen Eigenschaften

Die Messungen der optischen Eigenschaften wie der Transmission und der Absorption wurden sowohl spektral als auch zeitlich und örtlich aufgelöst durchgeführt.

#### 3.1.1 Transmissionsspektren als Funktion der Belichtungsleistung

Die Absorptionsspektren wurden für alle Proben auf einer mehrere Quadratmillimeter großen Meßfläche gemessen.

Zur Bestimmung der Transmission standen prinzipiell zwei Wege offen:

- a) die relative Messung im Vergleich zu einem Referenzstrahl
- b) die Messung der Lichtleistung vor und hinter der Probe.

Bei Variante a) spielt die Kenntnis der absoluten Lichtleistung keine Rolle. Für diese Meßmethode wurde ein UV-VIS-NIR-2-Strahl-Spektralphotometer (Shimadzu UV-3100PC) verwendet. Dieses Gerät stellt zwei Strahlengänge zur Verfügung, den Meßstrahl und den Referenzstrahl. Die Leistungen der beiden Strahlen ( $P_{\text{Meßstrahl}}$  und  $P_{\text{Referenzstrahl}}$ ) werden abwechselnd von dem gleichen Detektor (Photomultiplier für UV und VIS, PbS für IR) gemessen. Vor

Beginn jeder Meßserie zeichnet das Gerät eine Basislinie ( $P_{\text{Meßstrahl; Null}}$  und  $P_{\text{Referenzstrahl; Null}}$ ) auf. Dabei wird für den in der Messung genutzten Spektralbereich die Größe  $X_1(\lambda)$  gemessen.

$$X_1(\lambda) = \frac{P_{\text{Meßstrahl; Null}}}{P_{\text{Referenzstrahl; Null}}} \quad (3.1)$$

Anschließend wird die Probe im Meßstrahl und ein sauberes Substrat ohne Polymerfilm im Referenzstrahlengang befestigt. Während der Messung wird die Größe

$$X_2(\lambda) = \frac{P_{\text{Meßstrahl; Probe}}}{P_{\text{Referenzstrahl; Substrat}}} \quad (3.2)$$

gemessen und das folgende Verhältnis berechnet

$$\left( \frac{X_2(\lambda)}{X_1(\lambda)} \right) = \left( \frac{P_{\text{Meßstrahl; Probe}}}{P_{\text{Referenzstrahl; Substrat}}} \cdot \frac{P_{\text{Referenzstrahl; Null}}}{P_{\text{Meßstrahl; Null}}} \right) \quad (3.3)$$

Die Abschwächung des Lichts beim Durchgang durch die Probe bzw. durch das Substrat wird beschrieben durch:

$$A_{\text{Probe}} = - \lg \left( \frac{P_{\text{Meßstrahl; Probe}}}{P_{\text{Meßstrahl; Null}}} \right) \quad (3.4)$$

$$A_{\text{Substrat}} = - \lg \left( \frac{P_{\text{Referenzstrahl; Substrat}}}{P_{\text{Referenzstrahl; Null}}} \right) \quad (3.5)$$

Im Meßmodus „Absorption“ wird im Programm der negative dekadische Logarithmus des Verhältnisses nach Gleichung 3.3 berechnet und als Meßwert gespeichert. Damit wird der Meßwert zu:

$$- \lg \left( \frac{X_2(\lambda)}{X_1(\lambda)} \right) = - \lg \left( \frac{P_{\text{Meßstrahl; Probe}}}{P_{\text{Meßstrahl; Null}}} \right) - \lg \left( \frac{P_{\text{Referenzstrahl; Null}}}{P_{\text{Referenzstrahl; Substrat}}} \right) = A_{\text{Probe}} - A_{\text{Substrat}} = A_{\text{Diff}}, \quad (3.6)$$

der damit die Differenz der Abschwächung zwischen Meßstrahl und Referenzstrahl beschreibt.

Da das Spektrometer mit 2 Strahlengängen arbeitet, kommen in der Messung nur Differenzen der Bestandteile aus Gleichung 3.6 zum tragen. Die Komponenten der Reflexion und der Streuung sind in erster Näherung in beiden Zweigen gleich und tragen deshalb nicht zum Signal bei. Damit beschreibt Gleichung 3.6 die Absorption, sofern Interferenzeffekte an dünnen Schichten vernachlässigt werden können.

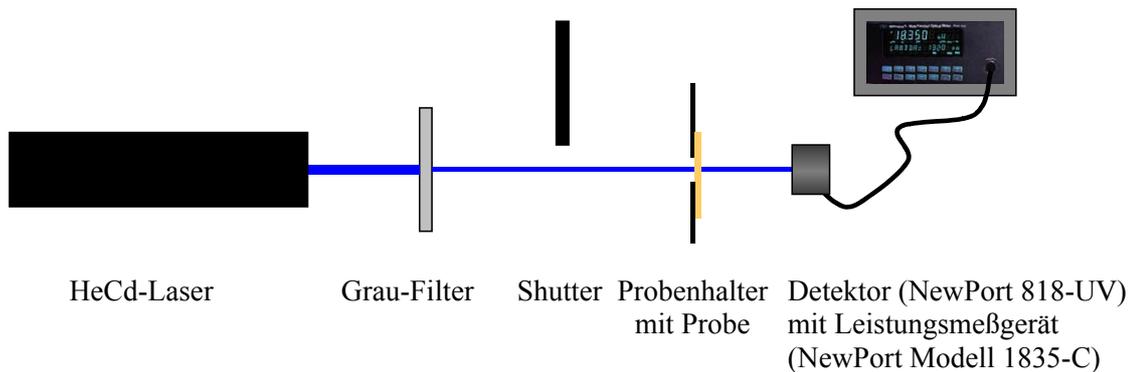
Mit dieser Methode wurden die Transmissionsspektren für alle im Verlauf der Arbeit verwendeten Proben vermessen. Mit der im folgenden beschriebenen Meßanordnung wurde die Lichtleistung bestimmt, die notwendig ist, um eine bestimmte Veränderung im Transmissionsspektrum der Probe zu erreichen. Der Meßaufbau gliedert sich dabei in zwei Teile: den Belichtungsteil und den Teil zur Messung der Transmissionsspektren.

Für die Messung der Transmissionsspektren wurden nach dem Aufzeichnen der Basislinie die Probe auf dem Probenträger im Meßstrahlengang und ein mit der gleichen Reinigungsprozedur behandeltes gereinigtes Substrat im Referenzstrahlengang befestigt. Für eine Meßserie wurden nur Substrate aus der gleichen Charge verwendet, d.h., die Absorption beider Substrate ist vergleichbar, so daß in erster Näherung gilt:

$$A_{\text{Diff}} = A_{\text{Probe}} - A_{\text{Substrat}} = (A_{\text{Substrat}} + A_{\text{Polymer}}) - A_{\text{Substrat}} = A_{\text{Polymer}} \quad (3.7)$$

Der Probenträger wird im Meßgerät auf einer selbstzentrierenden Auflage mit einer Schraubverbindung befestigt. Im Aufbau zur Belichtung der Probe wurde eine gleichwertige Auflage für den Probenträger verwendet. Damit konnte der Probenträger und damit auch die Probe abwechselnd in beiden Aufbauten eingebaut werden. Die Auflage sorgt für eine exakte und reproduzierbare Position der Probe und somit für vergleichbare Meßergebnisse unter den einzelnen Teilmessungen. Testmessungen, bei denen der Probenträger zwischen den Messungen aus- und wieder eingebaut wurde, zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Spektren.

Die folgende Abbildung skizziert den Aufbau des Belichtungsteils.

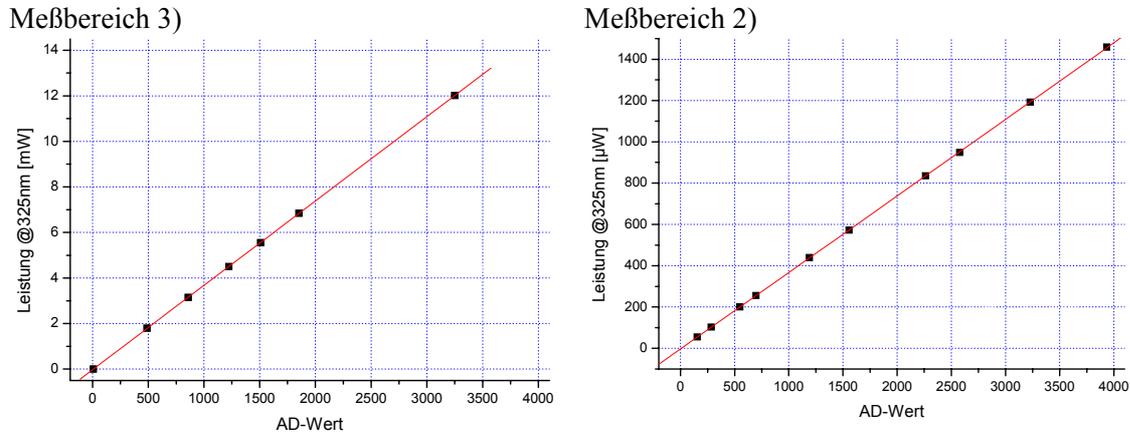


**Abbildung 3.1:** Versuchsanordnung für Transmissionsspektren als Funktion der Belichtungsleistung auf der mm-Skala

Zum Belichten wird ein HeCd-Laser ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ ) eingesetzt, dessen Lichtleistung durch einen Grau-Filter abgeschwächt wird. Ein Shutter läßt den Laserstrahl nur während der Belichtungsphase passieren, in der dieser dann auf die Blende ( $\varnothing 3 \text{ mm}$ ) des Probenhalters trifft. Die Probe befindet sich hinter der Blende. Somit ist sichergestellt, daß die Probe nur an der Stelle belichtet wird, an der auch die Messung des Spektrums erfolgt. Während der Belichtung mißt der Silizium-Detektor die durch die Probe gehende Lichtleistung.

Der PC zeichnet die vom Leistungsmeßgerät ausgegebene und zur gemessenen Lichtleistung proportionale Analogspannung auf. Am Leistungsmeßgerät wurde der Meßbereich fixiert, damit es während der Belichtung zu keiner automatischen Meßbereichsumschaltung kommen konnte.

Die Analogspannung wurde für beide verwendeten Meßbereiche gegenüber der Digitalanzeige des Leistungsmeßgerätes kalibriert. Die folgende Abbildung zeigt die beiden Kalibrierkurven.



**Abbildung 3.2:** Kalibrierkurven für die Leistungsmessung mit einer 12bit-AD-Karte

Daraus ergibt sich folgende Umrechnungsformel:

$$P_{325\text{nm}, \text{Range } x} = A_{\text{Range } x} \cdot \text{AD-Wert} + B_{\text{Range } x} \quad (3.8)$$

**Tabelle 7:** Umrechnungskoeffizienten zwischen AD-Wert und gemessener Leistung (@325 nm)

Meßbereich	A	B
Bereich 3 (0 ... ≈ 15 mW)	$3,71 \cdot 10^{-3} \text{ mW/AD}$	$- 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mW}$
Bereich 2 (0 ... ≈ 1,5 mW)	$3,71 \cdot 10^{-4} \text{ mW/AD}$	$- 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mW}$

Die Messung läuft wie folgt ab:

- Messung des Transmissionsspektrums
- Belichtung und Messen der Leistung hinter der Probe
- Erneute Messung des Transmissionsspektrums

Die Punkte b) und c) wurden so oft wiederholt, bis keine signifikante Änderung im Spektrum mehr zu erkennen war, d.h., bis das Rauschen des Meßsignals größer oder gleich der Änderung im Vergleich zum vorherigen Spektrum war. Aus den Transmissionsspektren vor und nach einem Belichtungsintervall sowie der gemessenen Leistung hinter der Probe kann die auf die Probe eingestrahlte Lichtleistung berechnet werden.

### 3.1.2 Mikrometer-Skala

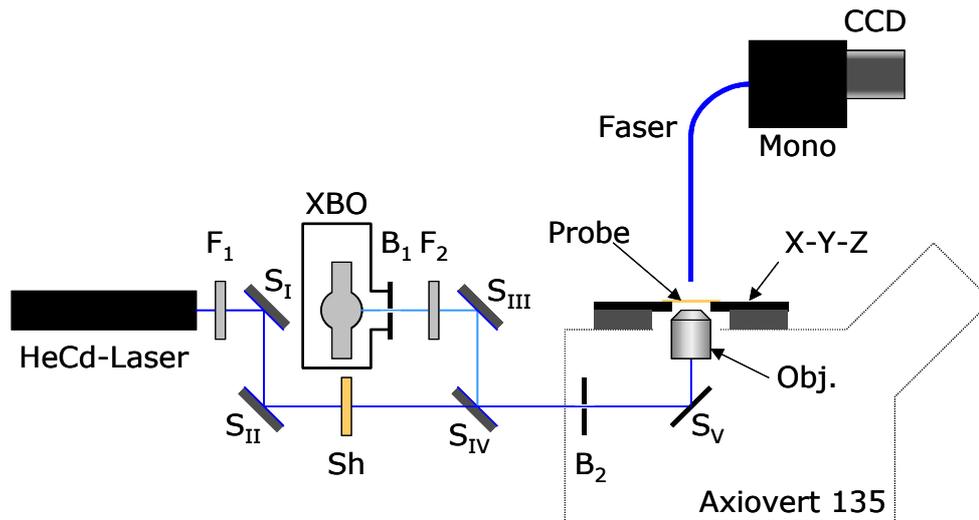
Für die Messung der optischen Eigenschaften auf der  $\mu\text{m}$ -Skala eignen sich die oben beschriebenen Geräte nicht. Bei kleinen Meßflächen in der Größenordnung von wenigen  $\mu\text{m}^2$  tritt ein prinzipielles Problem auf: Die transmittierte Leistung ist bei konstant gehaltener Intensität sehr gering. Bei unveränderter Empfindlichkeit des Detektors wäre entweder die eingestrahlte Lichtintensität zu erhöhen oder die Meßzeit zu vergrößern. In beiden Fällen steigt die Strahlungs-dosis für die Probe. Beide Varianten scheiden somit aus, da eine Veränderungen der Probe während der Messung nicht ausgeschlossen werden kann.

Folglich bleibt nur die Verwendung eines effizienteren, rauschärmeren Detektors oder des im folgenden beschriebenen Meßaufbaus. Hierbei wird eine CCD als Detektor verwendet, was die simultane Messung eines ganzen Spektralbereiches ermöglicht und das bei vergleichsweise kurzen Meßzeiten. Die geringere Dynamik des CCD-Detektors spielt bei den zu untersuchenden Proben keine Rolle.

Ziel dieser Meßmethode ist die Beobachtung der Veränderung der Transmissionseigenschaften:

- a) zeit- und
- b) orts aufgelöst.

Für beide Ziele wurde ein vergleichbarer experimenteller Aufbau eingesetzt, der in der folgenden Abbildung 3.3 skizziert ist.



**Abbildung 3.3:** *Aufbau des Experiments für die Messung von Transmissionsspektren als Funktion der Zeit, der Belichtungs-dosis und des Ortes auf der  $\mu\text{m}$ -Skala*

*F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> ... Filter; B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> ... Blenden;  
 S<sub>I</sub> – S<sub>III</sub> ... Spiegel (fest eingebaut); S<sub>IV</sub> ... Spiegel auf 3-Punkt-Auflage;  
 S<sub>V</sub> ... Al-Oberflächenspiegel (mit ca. 5% Transmission);  
 Sh ... Shutter (PC-gesteuert); XBO ... Xe-Lampe; Obj. ... Objektiv;  
 X-Y-Z ... 3D - Scantisch (PC gesteuert); Faser ... Multimode-Glasfaser;  
 Mono ... Monochromator; CCD ... CCD-Kamera (PC-gesteuert)*

In diesem Aufbau stehen zwei Lichtquellen zur Verfügung, die Xe-Lampe (XBO) als breitbandige Weißlichtquelle und der HeCd-Laser als monochromatische Quelle. Er liefert 2 Laserlinien auf nahezu einer optischen Achse. Mittels eines Filterschiebers am Ausgang des Lasers kann entweder die 325-nm- oder die 442-nm-Linie oder beide Linien ausgegeben werden.

Für die simultane Messung eines Transmissionsspektrums wird die Xe-Lampe benötigt, die Licht im Wellenlängenbereich ab 300 nm mit ausreichender Leistung bereitstellt [72]. Das Licht der Xe-Lampe passiert die Austrittsblende (B<sub>1</sub>) und wird mit den beiden Spiegeln S<sub>III</sub> und S<sub>IV</sub> senkrecht und zentral auf die Eintrittsblende (B<sub>2</sub>) des Mikroskops (Zeiss Axiovert 135) justiert. Nach der Eintrittsblende wird das Licht mittels eines im Filterschieber montierten Alu-Oberflächenspiegels S<sub>V</sub> in Richtung zum Objektiv (Obj.) umgelenkt.

Das Objektiv fokussiert das Licht durch das Substrat auf den Polymerfilm (Probe). Über der Probe ist eine Multimode-Glasfaser justiert. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Faser kann unter Beobachtung mit einem Fernrohr auf  $< 50 \mu\text{m}$  eingestellt werden. Dies läßt sich gut realisieren, wenn der Abstand zwischen Faser und deren Spiegelbild in der Probe betrachtet und dieser in Relation zur Substratdicke ( $170\mu\text{m}$ ) gesetzt wird. Die Symmetrieachse der Faser wurde auf die optische Achse justiert. Damit sammelt die Multimode-Faser das durch die Probe transmittierte Licht ein und leitet es zum Eintrittsspalt des Monochromators (Mono). Dieser bildet das den Eintrittsspalt passierende Licht spektral zerlegt auf den CCD-Chip ab. Die CCD

ist so am Monochromator justiert, daß jede Spalte des CCD-Chips einem Wellenlängenbereich zugeordnet werden kann.

Die Zuordnung der CCD-Pixel zu den Wellenlängenbereichen erfolgt anhand der beiden Laserlinien des HeCd-Lasers. Dazu wird der Spiegel  $S_{IV}$  von seiner 3-Punkt-Auflage entfernt und der Laserstrahl über die Spiegel  $S_I$  und  $S_{II}$  senkrecht und zentral auf die Eintrittsblende ( $B_2$ ) des Axiovert justiert. Damit befindet sich auch dieses Lichtbündel auf der optischen Achse des Mikroskops.

Für diesen Aufbau standen lediglich ein im UV-Bereich transparentes Objektiv (Carl Zeiss: Fluor 100x/1,3 Öl/0,17/∞) sowie eine im UV-Bereich transparente Multimode-Faser (Thorlabs: FG-365-UER, 0,22-NA) zur Verfügung. Somit konnte die optimale Lösung (Belichtung durch ein Objektiv und Detektion durch ein gleichwertiges Objektiv) nicht realisiert werden. Die für die weitere Betrachtung entscheidenden Parameter von Objektiv und Glasfaser sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 8:** Parameter von Objektiv und Multimode-Faser

	NA	min. Fleckdurchmesser
Objektiv: Fluor 100x	1,3 (mit Öl) ≤ 0,95 (Luft) *)	$d_{\min} = \frac{1,22 \cdot \lambda}{2 \cdot NA}$
Multimode Faser: FG-365-UER	0,22 ± 0,02	365 μm **)

\*) mit Abbeschem Numerometer gemessen

\*\*) gleich Faserkerndurchmesser  $D_{MM-Faser}$ , gilt nur bei direktem Kontakt zw. Probe und Faser

Neben der oben skizzierten Anordnung, in der das Licht mit dem Objektiv auf die Probe fokussiert und mit der Faser eingesammelt wird (Fall a), besteht die alternative Möglichkeit, die Probe durch die Glasfaser zu beleuchten und mit dem Objektiv das transmittierte Licht auf den Monochromator abzubilden (Fall b).

Beide Anordnungen haben Vor- und Nachteile, die gegeneinander abzuwägen sind. In Variante a) wird nur eine minimale Probenfläche beleuchtet und das Licht von einer viel größeren Fläche eingesammelt. Probleme bereiten jedoch die unterschiedlichen numerischen Aperturen (NA's) von Objektiv und Glasfaser. Die Multimode-Faser hat lediglich eine NA von 0,22 und kann folglich nur einen Bruchteil des vom Objektiv ausgeleuchteten Raumwinkels erfassen. Im Gegensatz dazu ist es in Variante b) dem Objektiv sehr wohl möglich, das von der Faser ausgesandte Licht ohne Beschränkung des Raumwinkels zu sammeln. In dieser Anordnungsvariante wird jedoch eine große Probenfläche während der gesamten Zeit belichtet. Anhand der folgenden vereinfachten Berechnung wurde geprüft, welche Variante für die geplante Messung geeigneter ist.

Für Anordnung a) gilt, daß für Abstände  $d < d_{\max}$  zwischen Multimode-Faser und Objektiv mit

$$d_{\max} = \frac{D_{\text{MM-Faser}}}{2 \cdot \tan(\arcsin(\text{NA}_{\text{MM-Faser}}))} = 809 \mu\text{m} \quad (3.9)$$

das gesamte vom Objektiv innerhalb des Akzeptanzwinkels der Glasfaser ausgestrahlte Licht von der Faser eingesammelt wird. Das Verhältnis zwischen der vom Objektiv beleuchteten Fläche auf der Stirnfläche der Faser und dem Teil dieser Fläche, von dem das Licht in die Faser eingekoppelt werden kann, beträgt in 1. Näherung:

$$\frac{A_{\text{Objektiv}}}{A_{\text{MM-Faser}}} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot \tan(\arcsin(\text{NA}_{\text{Objektiv}}))^2}{\pi \cdot d^2 \cdot \tan(\arcsin(\text{NA}_{\text{MM-Faser}}))^2} = \frac{\tan(\arcsin(\text{NA}_{\text{Objektiv}}))^2}{\tan(\arcsin(\text{NA}_{\text{MM-Faser}}))^2} \quad (3.10)$$

Für die gegebenen Parameter von Objektiv und Faser ergibt sich ein Verhältnis von:

$$\frac{A_{\text{Objektiv}}}{A_{\text{MM-Faser}}} = 182 \quad (3.11)$$

Das bedeutet, daß nur rund 0,5 % des durch die Probe transmittierten Lichtes von der Glasfaser aufgesammelt wird.

Betrachtet man Anordnung b), so liegt der limitierende Parameter nicht in der geringen NA der Multimode-Faser, sondern vielmehr in deren Durchmesser. Die minimale Fläche, die sich ohne zusätzliche Optik mit der Multimode-Faser beleuchten läßt, ist gleich ihrem Kerndurchmesser von 365  $\mu\text{m}$ . Bei dem zu Verfügung stehenden Scanbereich von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  bedeutet das, daß die zu untersuchende Probenfläche während der gesamten Messung vollständig belichtet wird. Selbst bei einer geringen Bildauflösung von nur  $100 \times 100$  Bildpunkten ergibt sich bei gleicher Meßdauer und gleicher Intensität auf der Probe eine  $10^4$ -mal höhere Lichtdosis pro Flächeneinheit als in Variante a). Gleiches Signal-zu-Rausch-Verhältnis ließe sich zwar in einer um den Faktor 182 kürzeren Zeit erreichen, aber auch dann wäre die Lichtdosis stark erhöht ( $10^4/182$ , d.h. ca. Faktor 55). Aus dieser Betrachtung der Randbedingungen wird sofort deutlich, daß nur Variante a) für die Messung der Transmissionsänderung auf der  $\mu\text{m}$ -Skala eingesetzt werden kann.

### 3.1.2.1 Zeitaufgelöste Messung

Die zeitaufgelöste Messung soll eine Abschätzung für die maximal zulässige Leistung der Xe-Lampe liefern, bei der noch keine signifikante Modifikation der optischen Transmission des Polymerfilmes erkennbar ist. Für diese Messung kam nur die Xe-Lampe als Lichtquelle zum Einsatz. Die Austrittsblende der XBO (Abbildung 3.3; Blende  $B_1$ ) wurde mit dem Objektiv auf den Polymerfilm abgebildet. In äquidistanten Zeitabständen zeichnete die CCD-Kamera ein Spektrum des durch die Probe transmittierten Lichtes auf. Das gemessene Spektrum stellt dabei eine Faltung der spektralen Intensitätsverteilung der Lampe, der Transmissions-/Reflexions-

spektren aller im Strahlengang befindlichen Komponenten, der spektralen Empfindlichkeit der CCD und letztlich auch des Transmissionspektrums der Probe dar.

Um eine Aussage über die zeitliche Änderung des Transmissionsverhaltens der Probe machen zu können, ist das Zeitverhalten der restlichen Komponenten zu prüfen. Hierzu wurden zuerst Spektren von einem Substrat ohne Polymerfilm über einen längeren Zeitraum aufgezeichnet. Anschließend wurde die Probe eingesetzt und die Messung für verschiedene Lichtleistungen wiederholt.

Die Lichtleistung wurde über die Austrittsblende der XBO variiert. Mit einer größeren Blende wird auch eine größere Stelle auf der Probe belichtet und mehr Licht in die Multimode-Faser eingekoppelt. Die spektrale Auflösung wird davon jedoch nicht beeinflusst, da diese nur von der Größe des Eintrittspaltes des Monochromators abhängt.

Da einerseits die Lichtleistung der Xe-Lampe nicht elektronisch stabilisiert ist und damit über längere Zeiträume schwankt und andererseits die Position der Glasfaser nach einem Probenwechsel nicht absolut identisch ist, kann nur die relative Änderung der optischen Transmission für eine Probe gemessen werden, aber verschiedene Proben können nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Auf Grund der vielen optischen Komponenten im Strahlengang, deren absolute spektrale Transferfunktionen nicht vollständig gemessen wurden, liefert dieser Aufbau nur die Änderung des Transmissionspektrums. Folglich spielt die absolute Größe der gemessenen Lichtleistung keine Rolle, solange die folgenden beiden Bedingungen erfüllt sind:

- a) bei kleinster Blende (Blende ganz zu) ist die gemessene Lichtleistung (in Counts/s) signifikant größer als die Dunkelzählrate (Dark-Counts/s)
- b) bei größter Blende ist die Lichtleistung kleiner als die maximale Zählrate der CCD (kein CCD-Pixel ist gesättigt).

Diese beiden Bedingungen lassen sich mit dem gezeigten Aufbau erfüllen, da die Integrationszeit der CCD in Schritten von 25 ms variiert werden kann. Die Breite des Eintrittspaltes des Monochromators und die Justage der Multimode-Faser dürfen jedoch nicht zum Einstellen der beiden Bedingungen genutzt werden. Der Eintrittspalt bestimmt die spektrale Auflösung, während die Dejustierung der Faser (Bewegung relativ zum Eintrittspalt) eine Verschiebung der Übertragungsfunktion des Spektrometers nach sich zieht.

### 3.1.2.2 Ortsaufgelöste Messung

Für ortsaufgelöste Messungen wird der gleiche Aufbau wie für die zeitaufgelösten Messungen verwendet. Jedoch liegt hier das Augenmerk auf der Ortsauflösung, wodurch der Größe der Meßfläche eine besondere Bedeutung zukommt.

Im verwendeten Aufbau wurde die Blende der XBO 101 mit dem Objektiv auf die Probenoberfläche abgebildet. Die Größe des Bildes auf der Probe ist folglich direkt proportional zum

Durchmesser der Blende. Der minimale Durchmesser der Blende beträgt 2 mm. Eine grobe Messung des Zusammenhangs zwischen Blendendurchmesser und Spotgröße in der fokalen Ebene brachte folgende Ergebnisse:

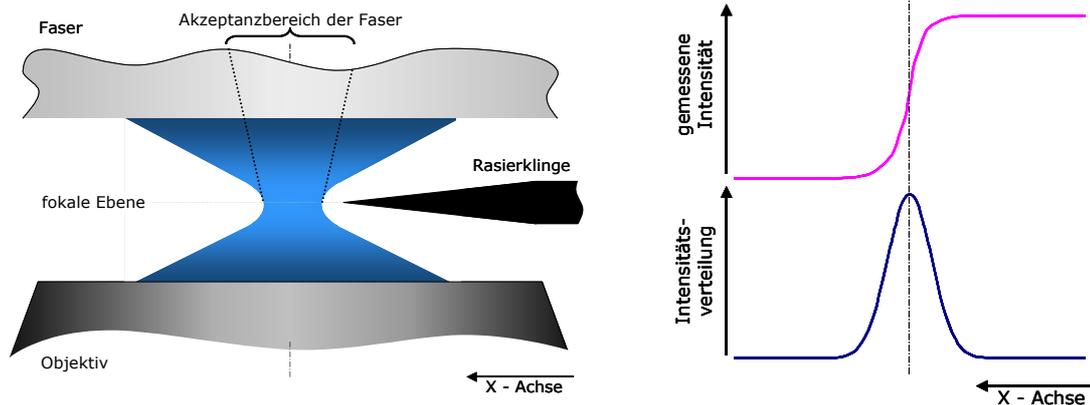
**Tabelle 9:** *Spotgröße auf der Probe als Funktion der Blendengröße der XBO 101*

Durchmesser	Blende zu	Blende auf
der XBO-Blende	2 mm	10 mm
des Lichtflecks auf der Probe	5,5 .. 6 $\mu\text{m}$	25,5 $\mu\text{m}$

Diese Werte liefern einen Abbildungsmaßstab von  $360 \pm 30$ . Unter Vernachlässigung aller Beugungseffekte ist für einen Spotdurchmesser von etwa 1  $\mu\text{m}$  ein Blendendurchmesser von 360  $\mu\text{m}$  notwendig. Aus diesem Grund wurde hinter der XBO-Blende eine zusätzliche Lochblende mit 0,3 mm Apertur eingesetzt.

Sowohl die absolute Größe der Meßfläche als auch die Intensitätsverteilung innerhalb der Meßfläche haben entscheidenden Einfluß auf die erreichbare laterale Auflösung der Transmissions-eigenschaften der Probe. Zur Bestimmung dieser Parameter wurde ein Vorexperiment durchgeführt. Statt der Probe wurde eine Rasierklinge auf dem Proben-tisch befestigt. Die Kante der Rasierklinge wurde so justiert, daß sie etwa in der Mitte des Scan-Bereiches des Proben-tisches die optische Achse kreuzt. Damit war es möglich, mit der Rasierklinge die Meßfläche sowohl vollständig abzuschatten als auch vollständig freizugeben.

Anschließend wurde mit dem Objektiv auf die Kante der Rasierklinge fokussiert. In der folgenden Messung wurde die Rasierklinge in der fokalen Ebene zwischen Objektiv und Multimode-Faser verschoben.



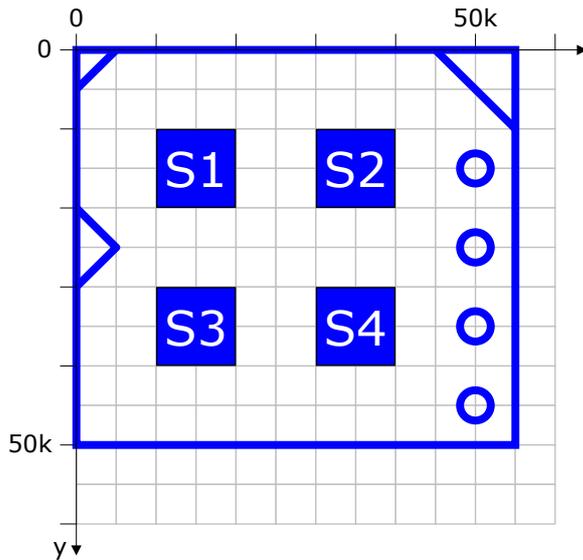
**Abbildung 3.4:** Schematische Detaildarstellung des Strahlenganges zwischen Objektiv und Multimode-Glasfaser. Rechts ist der Zusammenhang zwischen der Intensitätsverteilung im Fokus entlang der X-Achse und der gemessenen Intensität skizziert.

Das Meßprogramm steuert den Probenstisch an und nimmt an jedem Meßpunkt ein Spektrum auf. Aus dem gesamten Spektrum können 10 frei definierbare Wellenlängenbereiche jeweils zu einem integralen Meßwert zusammengefaßt und gespeichert werden. Damit entstehen simultan bis zu zehn „Transmissionsbilder“ der Rasierklingenkante. Die Ortsableitung der gemessenen Intensitätsverteilung liefert die Intensitätsverteilung im Fokus und damit auch die Größe der Meßfläche. Gleichzeitig kann diese Messung Aussagen über die Lage der fokalen Ebenen für einzelne Wellenlängenbereiche liefern.

Im Anschluß an diese Voruntersuchung wurden die eigentlichen Messungen zur ortsaufgelösten Transmissionsänderung als Funktion der eingestrahelten Leistung durchgeführt. Für diese Messungen wurde eine Anordnung von Strukturen entworfen, die es auch im nachhinein ermöglichte,

- a) die Lage der Probe während der Belichtung eindeutig wiederherzustellen,
- b) die belichtete Stelle auf der Probe eindeutig einer Messung zuzuordnen,
- c) alle Messungen auf einer Probe vergleichbar zu machen.

Um die Anforderung a) zu erfüllen, wurde eine Art Rahmen definiert, der um jede zu belichtende Stelle mit dem HeCd-Laser in den Polymerfilm geschrieben wurde. Die dafür eingesetzte Lichtleistung wurde so gewählt, daß die erzeugten Veränderungen im Polymerfilm sowohl im Mikroskop als auch mit der Justier-Kamera im AFM erkennbar waren. Dieser Rahmen begrenzte die aktuelle Probenstelle und enthielt gleichzeitig Strukturen, die keine Rotations- und keine Spiegelsymmetrie aufweisen. Die Abbildung 3.5 zeigt einen solchen Rahmen und die Lage der Meßflächen innerhalb des Rahmens.



**Abbildung 3.5:**

*Rahmen um die Meßflächen und Lage der Elemente innerhalb des Rahmens*

*S1: Referenzmeßfläche*

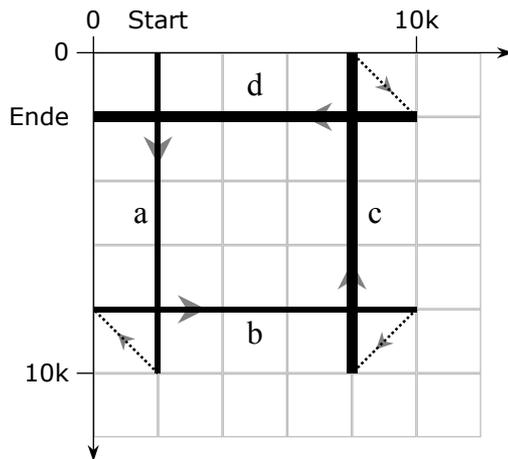
*S2 ... S4: Meßflächen*

*X/Y- Skala in Einheiten der DA-Karte, die die Position des X-Y-Tisches bestimmt ( $2^{16}$ DA-Einheiten = 100  $\mu\text{m}$ )*

Die unterschiedlich langen Linien in den beiden oberen Ecken und das Dreieck an der linken Außenkante ermöglichen die eindeutige Wiederherstellung der Probenlage. Die vier Kreise am rechten Rand wurden zur Numerierung der einzelnen Probenstellen herangezogen. Dabei wurde das Binärsystem verwendet, d.h., der oberste Kreis hat die Wertigkeit  $2^0$  und der unterste Kreis die Wertigkeit  $2^3$ . Damit lassen sich 16 Probenstellen eindeutig numerieren, so daß damit gleichzeitig die Anforderung b) erfüllt ist. Für Messungen mit mehr als 16 solcher Probenstellen wurden 3 zusätzliche Bits eingeführt, die durch Linien zwischen den Kreisen repräsentiert werden. Damit erweiterte sich die Anzahl auf 128 Probenstellen.

Innerhalb der Rahmen wurden die vier Meßflächen S1 bis S4 definiert. Diese Meßflächen haben eine Ausdehnung von  $10.000 \times 10.000$  DA-Einheiten<sup>2</sup>. Das entspricht einer Fläche von  $15,26 \times 15,26 \mu\text{m}^2$ . Die Meßfläche S1 fungiert als Referenzmeßfläche, d.h., die Strukturen innerhalb dieser Fläche wurden für alle zu vergleichenden Probenstellen mit identischen Parametern erzeugt. Die Meßflächen S2 bis S4 wurden für eine Probenstelle jeweils mit der gleichen Lichtleistung strukturiert, wobei die Belichtungszeit variiert wurde. Die Meßfläche S2 wurde jeweils mit der größten, S3 mit einer mittleren und S4 mit der geringsten Geschwindigkeit geschrieben, wobei die Scangeschwindigkeit von Meßfläche zu Meßfläche jeweils etwa halbiert wurde.

Innerhalb dieser Meßflächen wurden mit dem HeCd-Laser jeweils vier Linien erzeugt, wie in Abbildung 3.6 dargestellt.



**Abbildung 3.6:**

*Anordnung der vier Linien innerhalb der Meßflächen*

*(Skala der Koordinaten relativ zur linken oberen Ecke der Meßfläche)*

Die vier Linien wurden in der Reihenfolge a, b, c und anschließend d erzeugt. Die Parameter für die Linien a und b waren identisch. Die Linien c und d wurden beide mit verringerter Scangeschwindigkeit erzeugt, was einer längeren Belichtungszeit entspricht. Die Messung begann immer bei den Koordinaten  $(X; Y) = (2000; 0)$ . Durch das anschließende Öffnen des Shutters (vergl. Abbildung 3.3) wurde der auf den Polymerfilm fokussierte HeCd-Laserstrahl aktiviert und die Linie belichtet. Bei Koordinate  $(X; Y) = (2000; 10000)$  wurde der Laser so lange mit dem Shutter geblockt, bis die Koordinate  $(X; Y) = (0; 8000)$  erreicht war. Daraufhin wurde Linie b) geschrieben. Dieser Ablauf wiederholte sich analog für die Linien c) und d), so daß die Messung bei den Koordinaten  $(X; Y) = (0; 2000)$  beendet war.

Im Anschluß an diese Belichtungsschritte wurde der Spiegel  $S_{IV}$  (Abbildung 3.3) eingesetzt und mit der Xe-Lampe als Lichtquelle die Transmissionsbilder der Probenstelle aufgezeichnet. Dabei wurden auf der Fläche zwischen den Koordinaten  $(X; Y) = (0; 0)$  und  $(X; Y) = (50.000; 50.000)$  an jedem Bildpunkt ein komplettes Transmissionspektrum gemessen. Aus jedem dieser Spektren wurden bis zu zehn Meßwerte berechnet, die der Summe der Intensitäten in frei definierbaren Wellenlängenbereichen entsprechen. Somit entstanden bis zu zehn spektral und örtlich aufgelöste Transmissionsbilder der Probenstellen mit einer Auflösung zwischen  $100^2$  und  $200^2$  Bildpunkten. Das entspricht einem Abstand der Bildpunkte von weniger als 750 nm und damit einer hinreichenden Dichte der Bildpunkte.

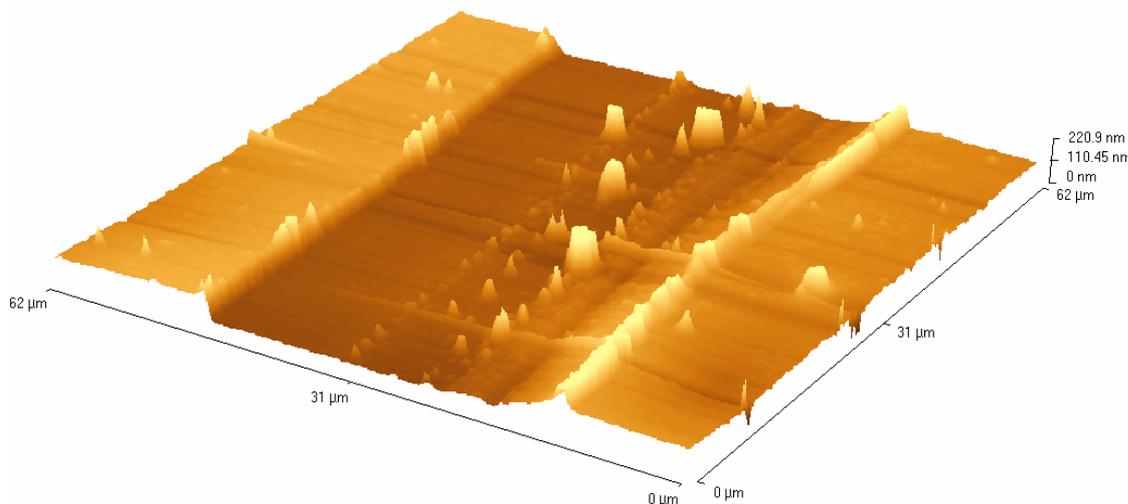
## 3.2 Messung der mechanischen Eigenschaften

Unter der Annahme, daß sowohl auf den belichteten als auch auf den unbelichteten Bereichen ähnliche Kräfte zwischen Polymer und Spitze wirken, kann mit dem AFM die Topographieänderung gemessen werden. Das verwendete AFM (Topometrix EXPLORER™) wurde in einem Bundesvergleich kalibriert. Für die Messung mit dem SNOM und dem Eigenbau-AFM wurde der auf dem Mikroskop (ZEISS AXIOVERT 135) montierte 3D-XYZ-Scantisch eingesetzt. Die Bewegung in XY-Richtung wird durch ein kalibriertes XY-Piezo-NanoPositionier-

system (Physik Instrumente P-731.20) mit kapazitiven Sensoren für eine aktive Positionskontrolle realisiert. Die Z-Bewegung des Probenstisches übernimmt ein Eigenbau mit Piezoplaten als aktiven Stellelementen. Die Kalibrierung des Stellwegs in Z-Richtung wurde mit einem Interferometer durchgeführt.

### 3.2.1 Schichtdickenbestimmung

Für die Bestimmung der absoluten Schichtdicke wurde das AFM verwendet. Alle Topographiemessungen mit dem AFM an den Polymerschichten wurden im Nichtkontaktmodus durchgeführt, da der Kontaktmodus bei derart weichen Oberflächen schnell zu einer Beschädigung der Probe führen kann. Da mit dem AFM lediglich Höhenunterschiede gemessen werden können, wurden zwei Bereiche benötigt – einer mit dem nackten Substrat und einer mit dem Polymerfilm. Durch das Spin-Coaten lassen sich jedoch nur Flächen erzeugen, die über einen größeren Bereich homogen sind. Folglich müssen im Anschluß an die Probenpräparation Bereiche vom Polymer befreit werden. Diese Bereiche müssen so eng an die Bereiche mit dem unbeschädigten Polymerfilm grenzen, daß der Scanbereich des AFMs (Topometrix EXPLORER™:  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) ausreicht, um in einer Messung beide Bereiche zu untersuchen. Nur so ist es möglich, eine Aussage über die Filmdicke zu machen. Um die beiden Bedingungen zu erfüllen, wurde mit der Spitze einer Kanüle (Edelstahl, 0,6 mm, blau, normaler Laborbedarf) ein Graben in den Polymerfilm gekratzt. Die Kanüle wurde dabei unter flachem Winkel ( $30^\circ$  bis  $45^\circ$ ) zum Substrat geführt. Dabei entstehen Gräben mit einer Breite von  $10 \mu\text{m}$  bis  $40 \mu\text{m}$ . Die Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer solchen AFM - Messung.



**Abbildung 3.7:** 3D-Topographie eines geritzten Grabens der Probe 06-12:01Si

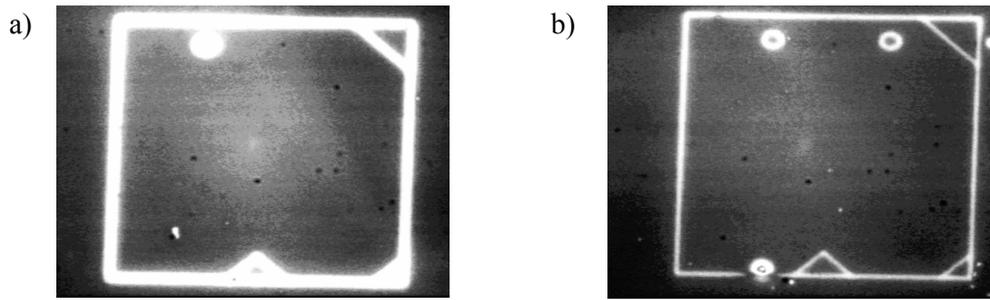
In der Abbildung ist im linken Bildbereich der unbeschädigte Polymerfilm zu erkennen. An der Kante zum Graben hin, gibt es einige "Verwerfungen" des Polymers. Im rechten Bereich des Grabens wurde der Polymerfilm nicht vollständig entfernt. Die rechte Kante des Grabens ist nicht so deutlich ausgebildet und zieht sich bis zur rechten "Verwerfung" hin. Im Bereich der rechten Verwerfung wurde eine größere Menge des Polymers aufgehäuft. Weiter rechts sind wiederum unbeschädigte Bereiche des Polymerfilmes zu erkennen. Durch diese Auswahl des Scan-Bereiches ist es möglich, sowohl die räumliche Lage des Substrates als auch die Lage der ungestörten Polymeroberfläche zu bestimmen. Der Abstand zwischen diesen beiden Ebenen entspricht dann der Dicke des Polymerfilmes.

Der geringe Durchmesser der Kanüle und der flache Winkel stellen sicher, daß der Druck, der mit der Spitze auf das Substrat ausgeübt wird, dieses nicht beschädigt. Das geht ebenfalls aus Abbildung 3.7 hervor. Dort sind lediglich dunklere Linien in horizontaler Richtung und damit parallel zur Scan-Richtung zu erkennen. Beschädigungen am Substrat müßten jedoch entlang des Grabens und ganz besonders am linken Rand des Grabens zu erkennen sein. Dort war die Auflagekraft der Kanüle am größten, was auch zu der vollständigen Entfernung des Polymerfilms führte.

### 3.2.2 Topographie- / Morphologieänderungen

Die Voraussetzung für die Messung von Topographie- und Morphologieänderungen des Polymerfilms als Funktion der eingestrahnten Laserlicht-Leistung ist das Auffinden der belichteten Probenstelle im AFM. Das Topometrix Explorer AFM besitzt eine eingebaute CCD-Kamera zum Beobachten des Cantilevers und der Probe. Das Bild der Kamera zeigt einen mehrere Millimeter großen Ausschnitt der Probe um die Spitze des Cantilevers. Die Markierungen der Probenstellen müssen folglich so deutlich sein, daß sie mit der zur Verfügung stehenden Auflösung der Kamera und unter dem gegebenen Beleuchtungswinkel (streifender Lichteinfall) zu erkennen sind.

Dazu wurden die in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen Rahmen mit maximaler Laserleistung in den Polymerfilm geschrieben. Da der Polymerfilm auf einem Silizium-Substrat aufgetragen war, mußte die Probe mit der Polymerseite nach unten eingebaut werden. Der in Abbildung 3.3 dargestellte Aufbau wurde um einen nur 3 mm hohen X-Y-Verschiebetisch ergänzt. Dieser ermöglichte eine kontrollierte laterale Verschiebung der Probe um  $\pm 2$  mm in beide Richtungen. Damit konnten, ohne die Probe auszubauen, mehrere Probenstellen unter Variation der Belichtungsparameter belichtet werden.

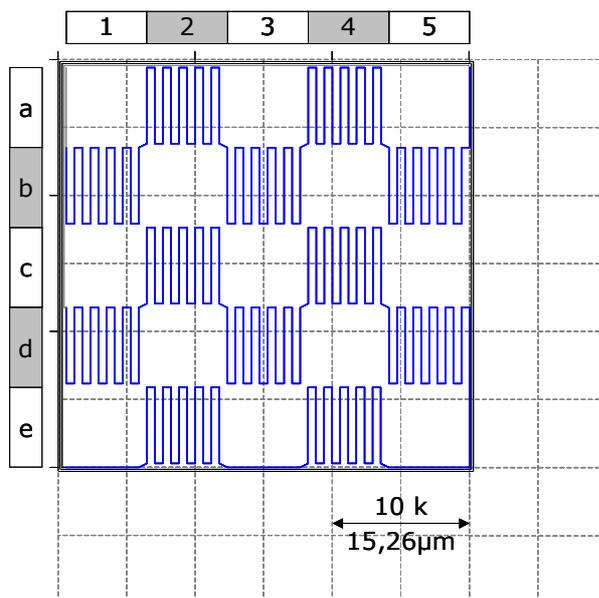


**Abbildung 3.8:** Auflichtbilder der Testrahmen (Mikroskop: JenaVal, Objektiv: 40x)

- a) mit maximaler Laserleistung in den Polymerfilm geschrieben
- b) mit reduzierter Laserleistung geschrieben (EingangsfILTER im Axiovert eingeschwenkt)

Der in Abbildung 3.8 a) gezeigte Rahmen ist mit der CCD-Kamera des AFMs zu identifizieren. Die im Topometrix Explorer AFM vorherrschenden Beleuchtungsbedingungen der Probe reichen jedoch nicht aus, den mit reduzierter Leistung geschriebenen Rahmen zu finden. Wenn mindestens zwei Probenstellen erkennbar sind, lassen sich die restlichen aufgrund des definierten lateralen Versatzes der einzelnen Probenstellen (bei der Belichtung) ebenfalls unter dem Cantilever positionieren.

Für die Bestimmung der Topographieänderung auf zusammenhängenden Flächen wurde das folgende Muster entworfen. Diese schachbrettartige Struktur enthält ebenso zusammenhängende belichtete wie unbelichtete Flächen, wobei die Größen der beiden Flächen annähernd gleich sind. Die Flächen wurden durch die Belichtung einzelner dicht beieinander liegender Linien erzeugt. Die 25 Teilflächen wurden zweifach umrahmt. Damit ergeben sich Randbereiche, die zweifach, dreifach oder gar vierfach belichtet wurden.



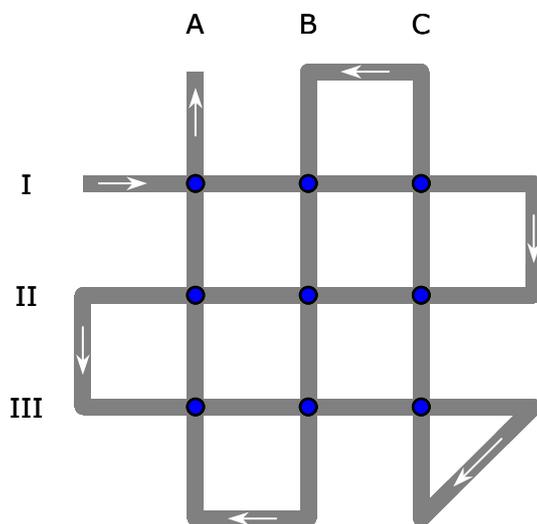
**Abbildung 3.9:**  
5-er Schachbrettmuster für die  
Untersuchung zusammenhängender  
Strukturen

Größe einer Teilfläche =  $83,8 \mu\text{m}^2$   
Linienlänge einer Teilfläche =  $99,6 \mu\text{m}$

Die Mehrfachbelichtung einzelner Probenbereiche gestattet Aussagen darüber, wie sich die Topographie nach der ersten Belichtung weiter verändert. Die tatsächlichen Verhältnisse der nominell gleich großen Teilflächen lassen eine Abschätzung des Fokussdurchmessers zu.

### 3.2.3 Online-Topographiekontrolle mit dem SNOM

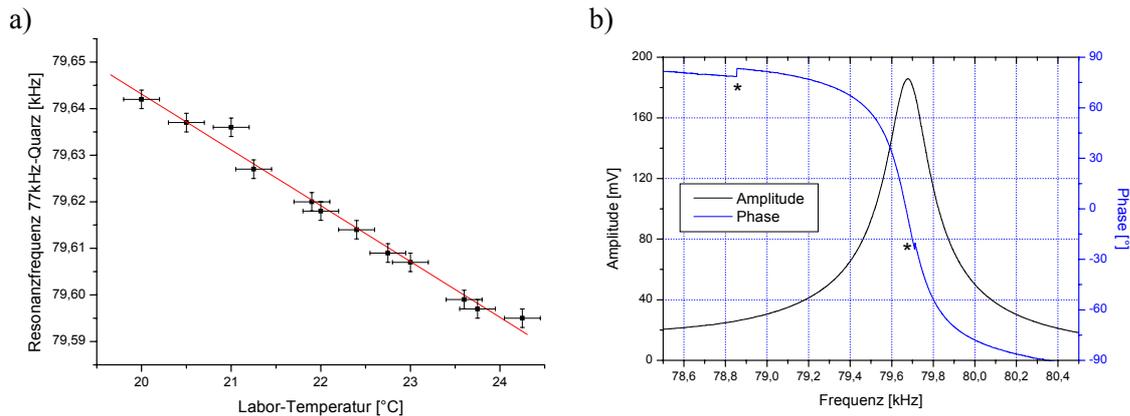
Das SNOM (Scanning Near-Field Optical Microscope) bietet die Möglichkeit, während der Belichtungsphase über die Scherkraftregelung direkt eine Änderung der Topographie zu messen. Damit ist eine Online-Topographiekontrolle möglich. Für die SNOM-Messungen wurde ein weiteres, schnell zu schreibendes Muster entworfen, das die folgende Abbildung zeigt.



**Abbildung 3.10:**  
3-er Gitter für die Untersuchung von  
Topographieänderungen während der  
Belichtung durch die SNOM-Spitze

Das Muster wird aus zusammenhängenden Linien gebildet. Die Belichtung beginnt mit der oberen, langen, waagerechten Linie (I). So werden zuerst die 3 langen waagerechten Linien (I ... III) belichtet und anschließend die 3 langen senkrechten Linien (C ... A). Dabei entstehen neun Kreuzungspunkte, an denen die Topographie doppelt gemessen wird. In diesen Bereichen kann somit der Einfluß der ersten Belichtung auf die Topographie direkt gemessen werden.

Ein Problem der Topographiemessung mit der SNOM-Spitze besteht darin, daß sie durch die Erwärmung der Spitze infolge der Absorption des eingestrahnten Lichts verfälscht sein kann ([73]-[75]). Diese Erwärmung kann durch das folgende Experiment bestätigt werden. Zu Beginn wurde durch Variation der Labortemperatur die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz der Stimmgabel gemessen, die die SNOM-Spitze trägt (vgl. Abbildung 2.12 a)). Anschließend wurde für eine feste Labortemperatur das Resonanzspektrum des Systems SNOM-Spitze/Scankopf aufgezeichnet.

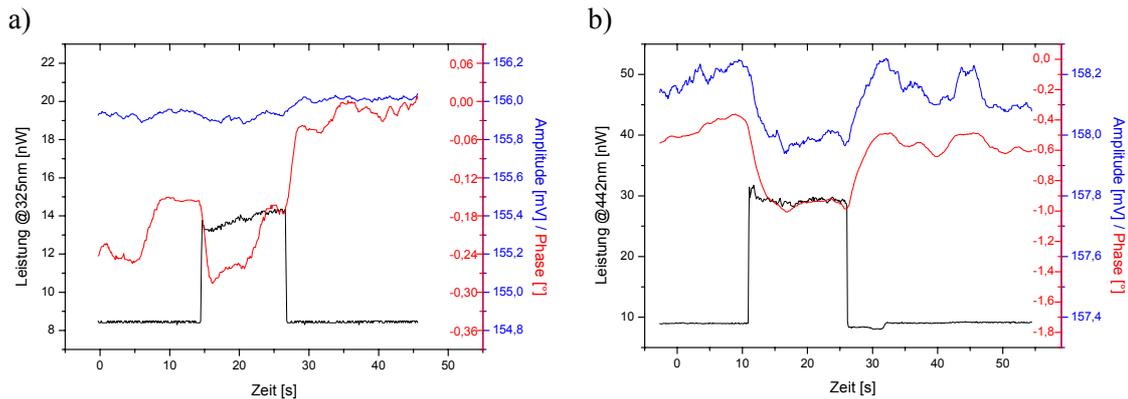


**Abbildung 3.11:** a) Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz, b) Resonanzspektrum,

*\* Der Lock-in-Verstärker (EG&G Modell 5302) hat am Signaleingang einen Bandpaß mit diskreten Mittenfrequenzen. Dieser Bandpaß erzeugt eine geringe, aber meßbare Phasenverschiebung, die beim Umschalten des Filters zu einem Sprung im Phasensignal führt.*

Aus Abbildung 3.11 a) folgt für steigende Temperaturen eine Abnahme in der Resonanzfrequenz. Das bedeutet, daß bei konstant gehaltener Anregungsfrequenz eine Temperaturveränderung zu einer Verringerung der gemessenen Amplitude führt und sich gleichzeitig das Phasensignal ändert. Das Phasensignal ist einerseits sensitiver auf geringe Verschiebungen der Resonanzfrequenz und enthält zusätzlich die Information darüber, in welche Richtung sich die Resonanzfrequenz auf Grund der Temperaturveränderung verschoben hat.

Koppelt man nun für eine Zeitspanne Licht durch die Faser in die Spitze ein und zeichnet dabei das Amplituden- und Phasensignal auf, so erhält man die folgende Abbildungen. Dabei wurden zwei unterschiedliche Wellenlängen (325 nm und 442 nm) und verschiedene Laserleistungen verwendet. Die aus der SNOM-Spitze emittierte Leistung wurde dabei mit einem Leistungsmeßgerät gemessen.



**Abbildung 3.12:** Zeitliches Verhalten von Amplituden- und Phasensignal bei verschiedenen Laserleistungen und Wellenlängen.  
a) 325 nm, b) 442 nm

Die Messungen zeigen immer eine Phasenverschiebung zu negativen Werten hin, unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge und für alle untersuchten Leistungen. Das bedeutet nach Abbildung 3.11 b) eine Verschiebung der Resonanz zu einer niedrigeren Frequenz, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Temperatur ist. Eine Temperaturerhöhung der Spitze zieht aber immer eine Ausdehnung der Spitze nach sich. Gleichzeitig ist zu bemerken, daß für große in die Spitze eingestrahlte Leistungen die Verschiebung der Resonanzfrequenz so groß ist, daß eine deutliche Amplitudenabnahme zu messen ist. Der Regelkreis für die Messung der Topographie ist aber bestrebt, die Amplitude konstant zu halten, wird folglich also den Abstand zwischen Spitze und Probe vergrößern, um die scheinbar auftretende „Dämpfung“ zu reduzieren.

Daraus folgt, daß die direkt nach dem Einschalten des Lasers gemessene Topographieänderung sich aus mindestens 3 Komponenten zusammensetzt:

- a) Scheinbares Quellen des Polymerfilmes durch thermische Ausdehnung der SNOM-Spitze
- b) Scheinbares Quellen des Polymerfilmes durch Amplitudenverringern infolge Verschiebung der Resonanzfrequenz
- c) Wahre Änderung der Topographie des Polymerfilmes.

Diese Aufzählung vernachlässigt die möglichen Änderungen in der Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze durch die Belichtung. Die durch die Belichtung hervorgerufenen Änderungen in der chemischen Struktur und damit in den Bindungs- und Ladungszuständen können sowohl attraktive als auch repulsive Kräfte erzeugen, die wiederum die Scherkraft und damit die Dämpfung beeinflussen.

Aus Abbildung 3.12 b) ist ersichtlich, daß sich für die dort verwendete Laserleistung und Wellenlänge nach ca. 5 s ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Somit kann davon aus-

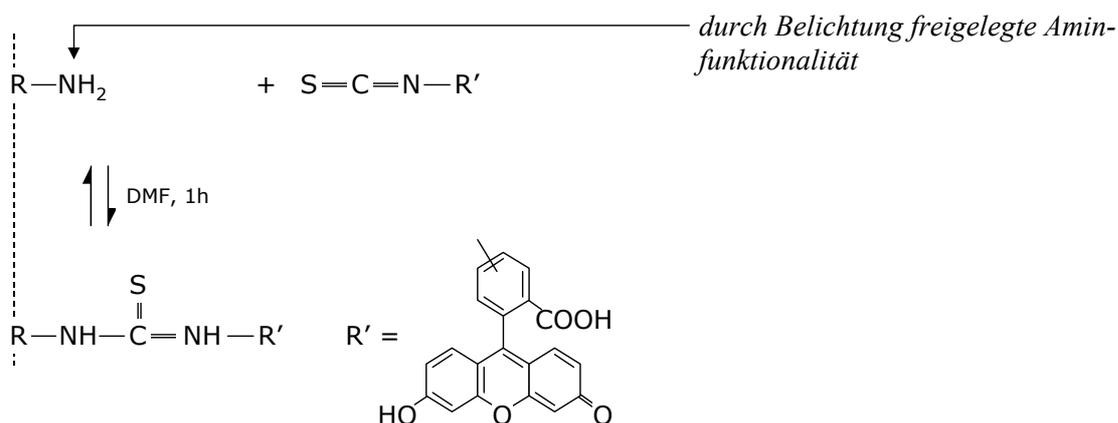
gegangen werden, daß nach dieser Zeit der Einfluß der Punkte a) und b) vernachlässigt werden kann.

### 3.3 Messung chemischer Eigenschaften

Für die Messung chemisch modifizierter Eigenschaften wurden 3 Meßmethoden benutzt – ein direkter Nachweis und zwei indirekte Methoden. Die Raman-Spektroskopie gestattet die direkte Messung von Vibrationsmoden im Material. Im Gegensatz dazu benötigen die indirekten Methoden eine chemische Reaktion, die sensitiv auf die Modifikation des Polymers ist. Für die Diazosulfonat-Terpolymere bietet sich die selektive Metallisierung an, die im Anschluß mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) quantitativ nachgewiesen werden kann. Die modifizierten chemischen Eigenschaften der Aminoterpolymere können durch Fluoreszenzmarkierung gezeigt werden.

#### 3.3.1 Fluoreszenzmarkierung an freigelegten Aminfunktionalitäten

Durch die Bestrahlung mit UV-Licht kann die Schutzgruppe der verwendeten Aminoterpolymere abgespalten werden (vgl. Abschnitt 2.1.2). Somit steht die freigelegte Aminfunktionalität für die Anbindung eines Fluoreszenzfarbstoffes zur Verfügung. Der Reaktionsweg und die Reaktionsprodukte sind in Abbildung 3.13 dargestellt.



**Abbildung 3.13:** Reaktionsweg für die Anbindung des Fluoreszenzfarbstoffes Fluoresceinisothiocyanat (FITC) an die bei der Belichtung freigelegte Aminfunktionalität

Der Fluoreszenzfarbstoff wurde in N,N'-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Voruntersuchungen haben ergeben, daß die Polymerfilme durch dieses Lösungsmittel nicht angegriffen werden.

Somit kann die Fluoreszenzmarkierung der Proben mit der folgenden Prozedur durchgeführt werden:

**Tabelle 10:** Prozedur für die Markierung mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC)[66]

Nr.	Lösungsmittel	Zusatzbehandlung	Temperatur	Zeit
1.	H <sub>2</sub> O (Millipore®-Wasser)	Ultraschallbad	Raumtemp.	5 min
2.	H <sub>2</sub> O (Millipore®-Wasser)	spülen	Raumtemp.	≈ 20 s
3.		trocknen im Stickstoffstrom	Raumtemp.	
4.	Fluoresceinisothiocyanat (FITC) in N,N'-Dimethylformamid		Raumtemp.	60 min
5.	N,N'-Dimethylformamid (DMF)	Ultraschallbad	Raumtemp.	2 min
6.	N,N'-Dimethylformamid (DMF)	2 × spülen	Raumtemp.	≈ 30 s
7.		trocknen	25°C	30 min

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden mit den Konzentrationen A und B der Farbstofflösungen erzielt (Tabelle 11). Die beiden zusätzlichen Konzentrationen C und D wurden verwendet, um den Einfluß der Farbstoffkonzentration auf den resultierenden Kontrast im Fluoreszenzbild zu prüfen.

**Tabelle 11:** Konzentration der FITC-DMF-Lösung

Nr.	Konzentration	Proben
A	2,67 mM (15,57 mg FITC auf 15 ml DMF)	Probenserie 14-03
B	4 mM (15,57 mg FITC auf 10 ml DMF)	Probenserie 09-07 und 23-10 ( $\frac{1}{3}$ Probe 18, $\frac{1}{2}$ Probe 17)
C	0,8 mM (3,12 mg FITC auf 10 ml DMF)	23-10 ( $\frac{1}{3}$ Probe 18, $\frac{1}{2}$ Probe 17)
D	0,16 mM (0,62 mg FITC auf 10 ml DMF)	23-10 ( $\frac{1}{3}$ Probe 18)

### 3.3.1.1 Mikrometer-Skala

Für die Untersuchung der chemischen Eigenschaften auf der Mikrometer-Skala wurden Strukturen durch Belichtung durch eine glatt abgeschnittene Multimode-Glasfaser hergestellt.

Als Lichtquelle wurde die 325-nm-Laserlinie des HeCd-Lasers verwendet. Das Ziel dieser Messung bestand darin, den Einfluß der Belichtungsdosis auf die durch Fluoreszenzmarkierung nachzuweisenden chemischen Eigenschaften zu ermitteln.

Das Laserlicht wurde in die Glasfaser eingekoppelt und durch leichte Dejustage die durch die Faser gehende Lichtleistung eingestellt. Die Belichtungsleistung wurde vor jeder Strukturierung mit dem Powermeter gemessen, wobei die Messung erst gestartet wurde, nachdem die Schwankungen der Lichtleistung auf unter 1 % gefallen waren.

Die Glasfaser wurde über der Probe positioniert und der Abstand zwischen Faser und Probe durch das Objektiv kontrolliert und über die Skaleneinteilung des Spindeltriebes des Objektivs gemessen. Die Lage der Probenoberfläche kann auf  $\pm 1 \mu\text{m}$  genau bestimmt werden, wenn man die auf der Probenoberfläche befindlichen Partikel scharf einstellt. Die Lage der Schnittkante der Multimodefaser ist lediglich mit einer Genauigkeit von  $\pm 3 \mu\text{m}$  festzustellen, da beim Schneiden der Faser eine Schnittfläche erzeugt wird, deren Normalenvektor einige Grad gegen die Rotationsachse der Glasfaser verkippt ist. Diese schräge Schnittkante verhindert störende Rückreflexionen beim Einkoppeln des Lasers in die Faser.

Anschließend konnte die Glasfaser bei konstantem Abstand zur Oberfläche in einem Bereich von vier Quadratmillimetern über die Probe bewegt werden. Die Geschwindigkeit blieb bei der Strukturierung konstant, so daß die Belichtungsdosis durch die Leistung eingestellt wurde. Die belichteten Proben wurden mit der oben beschriebenen Prozedur mit dem Fluoreszenzfarbstoff markiert und im konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (KLM) angeschaut. Die aus der Belichtung resultierenden Strukturen waren aufgrund ihrer Größe leicht auffindbar.

### 3.3.1.2 Nanometer-Skala

Im Gegensatz zur Mikrometer-Skala erfolgte hier die Belichtung durch die Apertur der SNOM-Spitze. Die Scherkraftreglung sorgt dafür, daß die Spitze sehr dicht über der Polymeroberfläche geführt wird. Die Strukturgröße wird damit in erster Linie durch die Größe der Apertur limitiert.

Nach der Belichtung wurden die Proben ebenfalls mit dem Fluoreszenzfarbstoff FITC markiert und im konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (KLM) betrachtet. Die laterale Auflösung des KLMs ist beugungsbegrenzt und damit nur für Strukturen mit Linienbreiten größer als 200 nm geeignet. Für die in dieser Arbeit gezeigten Linienbreiten ist das jedoch kein limitierender Faktor.

## 3.3.2 Raman-Spektroskopie

Als Alternative zur Fluoreszenzmarkierung wurde versucht, die durch die Belichtung erzeugten Änderungen in den Bindungszuständen des Polymers direkt abzubilden. Die Raman-Spektroskopie bietet sich dafür an, wobei sich die geringe Filmdicke dabei als größtes Problem herausstellte. Die für die einzelnen Bindungszustände bzw. Schwingungsmoden charakteristischen

Linien wurden von denen des Si-Substrates überdeckt. Somit konnten keine charakteristischen Unterschiede im Spektrum zwischen einem belichteten Bereich und dem unveränderten Amino-terpolymer ausgemacht werden. Versuche mit sehr dicken und inhomogenen Polymerschichten zeigten die Raman-Linien des Polymers deutlicher. Derart dicke Filme waren jedoch für die Strukturierung vollkommen ungeeignet.

### 3.3.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Diazosulfonat-Terpolymerfilme enthalten Reaktionspunkte für die Anlagerung verschiedener Metallionen. Durch die Belichtung können die Reaktionspunkte (zumindest teilweise) zerstört werden. Somit ist in den belichteten Probenbereichen keine oder zumindest nur eine verringerte Reaktion mit den Metallionen möglich. Mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) läßt sich die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probenregion quantitativ bestimmen. Damit bietet diese Meßmethode optimale Voraussetzungen, um kleinste Unterschiede in der Zusammensetzung zu detektieren.

Im Verlauf der Experimente kristallisierten sich jedoch zwei Problemkreise heraus: die Größe der vom verfügbaren XPS-System erfaßten Probenfläche (a) und die unspezifische Anbindung der Metallionen (b). Die notwendige Meßfläche dieser Nachweismethode limitiert die minimale Strukturgröße auf die Mikrometer-Skala. Als wesentlich schwerwiegender erwies sich das zweite Problem. Versuche zur Anbindung von Silber-Ionen zeigten, daß sich auch an den belichteten Proben Silber nachweisen ließ, die Anbindung also nicht hinreichend spezifisch nur an den Diazosulfonatgruppen erfolgt. Damit schied die Metallisierung als Nachweismethode für eine erfolgreiche Strukturierung aus.



# Kapitel 4

## Meßergebnisse

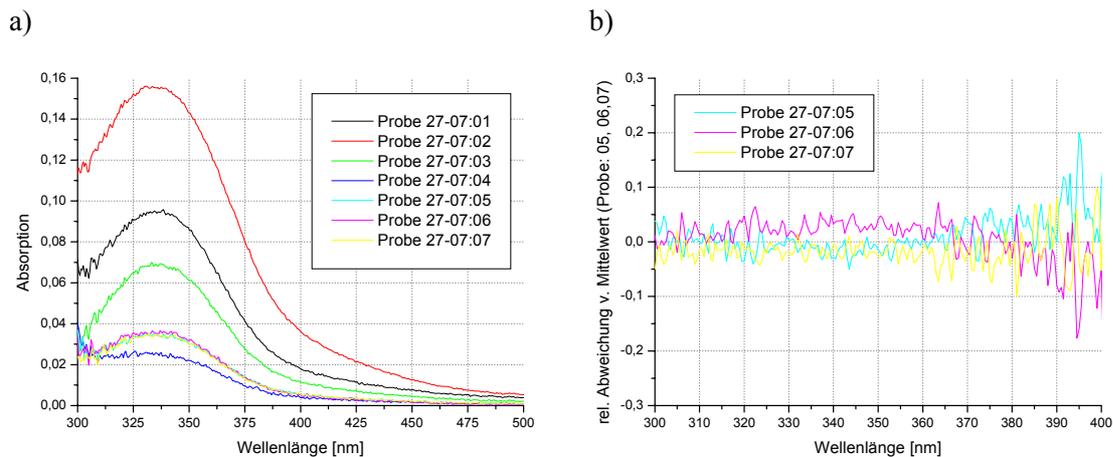
*In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen im einzelnen vorgestellt, um diese dann im folgenden Kapitel zu diskutieren. Ausgehend von Messungen auf der Millimeter-Skala wird auch für die Mikrometer-Skala gezeigt, welche Energie notwendig ist, um eine Veränderung der optischen Eigenschaften zu erzeugen. Der Einfluß des Energieeintrags auf die mechanischen Parameter der Polymerfilme wird dargestellt und liefert gleichzeitig die Randbedingungen für die Strukturierung auf der Nanometer-Skala. Die erfolgreiche Erzeugung von Strukturen dieser Größenordnung kann durch Fluoreszenzmarkierung sichtbar gemacht werden. Abschließende Messungen untersuchen den Zusammenhang zwischen Modifikationen an der Polymeroberfläche und den Änderungen der chemischen Eigenschaften.*

### 4.1 Leistungsabhängige Untersuchung der optischen Transmissionsänderung

Die leistungsabhängige Messung der Transmissionsänderung ist die Grundlage für die Ermittlung der Energie, die für eine erfolgreiche Lithographie notwendig ist. Die folgenden Ergebnisse zeigen für das Diazosulfonat-Terpolymer die Transmissionsänderung als Funktion der Belichtungszeit auf Meßflächen unterschiedlicher Größenordnungen, sowie lateral und spektral aufgelöste Transmissionsänderungen.

#### 4.1.1 Millimeter-Skala

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen der Transmissionsänderung als Funktion der eingestrahnten Energie für Probenflächen mit etwa 3 mm Durchmesser gezeigt. Bei einem Teil der Serie 27-07, Proben 01 bis 03, wurde das Polymer bei Raumtemperatur auf das Substrat aufgebracht. Im Gegensatz dazu wurden die Proben 04 bis 07 auf heißen (ca. 70° bis 100 °C, [76]) Glassubstraten präpariert. Die folgende Abbildung zeigt die Spektren der Probenserie 27-07.

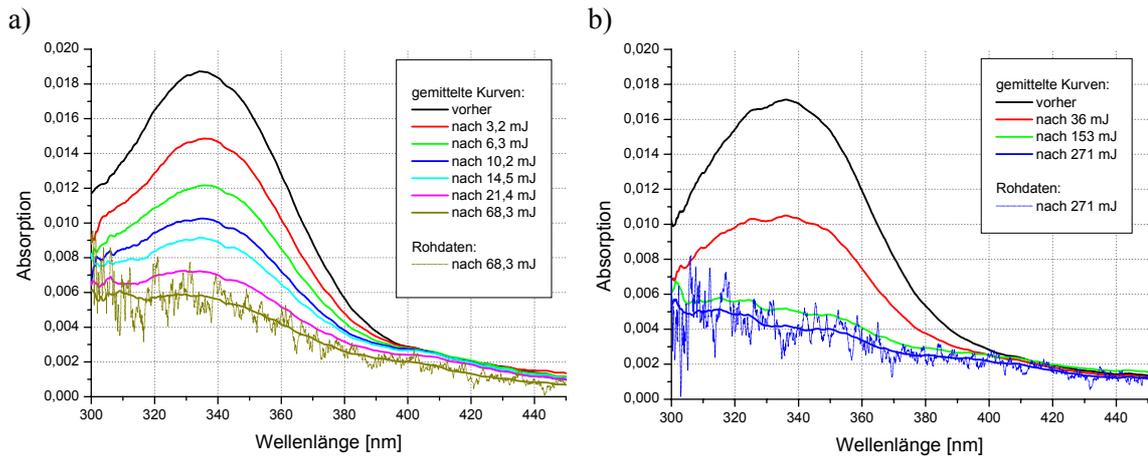


**Abbildung 4.1:** Absorptionsspektren der Probenreihe 27-07,

- a) absolute Absorptionsspektren für die Proben 27-07:01 bis 27-07:07;
- b) relative Abweichung der Absorptionsspektren der Proben 27-07:05 bis 27-07:07 vom arithmetischen Mittelwert dieser drei Spektren

Abbildung 4.1 a) verdeutlicht, daß die Proben 04 bis 07 im Gegensatz zu den Proben 01 bis 03 vergleichbarere Spektren aufweisen. Insbesondere die Proben 05 bis 07 zeigen ein nahezu identisches Absorptionsspektrum. In Abbildung 4.1 b) ist die relative Abweichung der Spektren für die Proben 05 bis 07 aufgetragen. Die Basis (100%) bildet der arithmetische Mittelwert der drei Spektren. Die Abweichungen zwischen diesen Proben sind im Bereich des Absorptionspeaks (300 nm bis 380 nm) kleiner als 5 %. Aus Gleichung 2.1 folgt, daß die optische Dichte proportional zur Schichtdicke ist und folglich kann davon ausgegangen werden, daß die Schichtdicken der Proben 05 bis 07 bis auf 5 % gleich sind. Die Proben 01 bis 03 zeigen alle ein Absorptionsmaximum bei  $(336 \pm 2)$  nm. Die Magnitude des Peaks dieser Proben variiert jedoch um bis zu einen Faktor 2, was auf eine unterschiedliche Schichtdicke schließen läßt.

Die Untersuchung der Transmissionsänderung auf mehrere Quadratmillimeter großen Meßflächen wurde mit den Proben 05 und 06 durchgeführt. Hierfür wurde der Meßaufbau aus 3.1.1 verwendet, bei dem der HeCd-Laser mit einer Wellenlänge  $\lambda = 325$  nm als Lichtquelle diente und das 2-Strahl-Spektralphotometer zur Messung der Absorptionsspektren eingesetzt wurde. Nach der Kalibrierung des Spektrometers wurde die Probe mit Klebeband am Probenhalter fixiert, wodurch ihre Lage während der Messung eindeutig bestimmt war. Die folgende Abbildung zeigt eine Serie von Spektren der Proben 05 und 06.

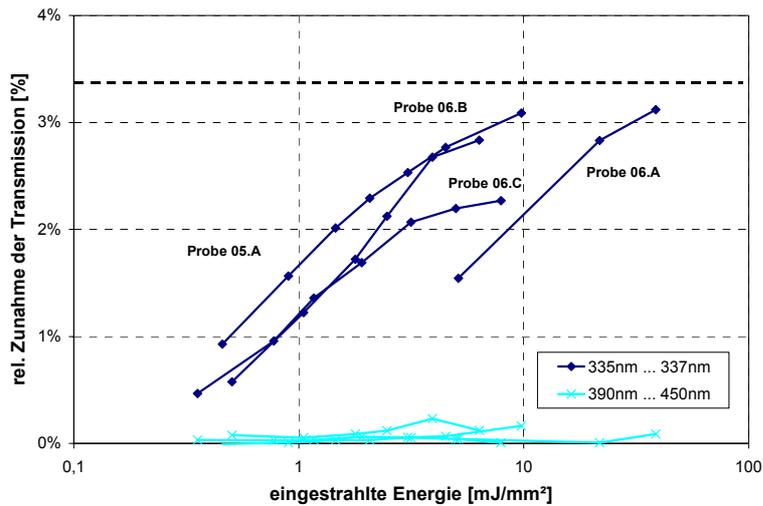


**Abbildung 4.2:** Absorptionsspektren für zwei Probenstellen - vor und nach einzelnen Belichtungsschritten (Energieangaben beziehen sich auf die gesamte Meßfläche)  
 a) Probe :05.A      b) Probe :06.A

Beide Absorptionsspektren der Abbildung 4.2 zeigen deutlich die Abnahme der Absorption im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 400 nm als Funktion der eingestrahnten Energie. Für Wellenlängen größer als 400 nm ist keine signifikante Änderung der Absorption zu erkennen. Diese Serie von Spektren verdeutlicht somit, daß mit zunehmender eingestrahelter Energie der Absorptionspeak abgebaut wird. Das Spektrum der Probenstelle 06.A läßt erkennen, daß bereits  $\approx 150$  mJ eingestrahelter Energie ausreichen, um den Peak zu zerstören.

Die Aussage über die vergleichbare Höhe des Absorptionspeaks zwischen den Proben 05 bis 07 kann auf Grund weiterer Messungen auch auf mehrere Probenstellen (A bis C) der Probe 06 erweitert werden. Vergleicht man die Absorption der Probenstellen 06.A bis 06.C, so ist hier die Schwankung kleiner 5%. Dies spricht für eine homogene Schichtdicke über die gesamte Probenfläche. Die Probenstellen wurden in der Reihenfolge 06.A, 06.B und abschließend 06.C untersucht. Durch Streuung am Rand der verwendeten Blende bzw. durch Mehrfachreflexion im Glassubstrat kann Licht des HeCd-Lasers auch in nicht direkt bestrahlte Probenbereiche gelangen und dort den Absorptionspeak schon teilweise abbauen. Da jedoch keine signifikante Veränderung des Absorptionspeaks zu Beginn der jeweils folgenden Messung zu verzeichnen war, kann der Einfluß dieser Faktoren vernachlässigt werden.

Für die Entscheidung ob die eingestrahelte Energie lediglich den Absorptionspeak abbaut oder aber das Polymer andersartig verändert, wird das Verhalten in bestimmten Wellenlängenbereichen als Funktion der eingestrahnten Leistung in Abbildung 4.3 genauer betrachtet.



**Abbildung 4.3:**  
relative Änderung der opt.  
Transmission in ausge-  
wählten Wellenlängenbe-  
reichen als Funktion der  
eingestrahlte Energie

Aus Abbildung 4.3 wird deutlich, daß durch die Belichtung im Bereich um den Absorptionspeak (335 ... 337 nm) die Transmission um bis zu 3 % zunimmt. Im Wellenlängenbereich von 390 nm bis 450 nm bleibt die Transmissionsänderung jedoch unter 0,2 %. Es kann also davon ausgegangen werden, daß der Eintrag von Energie in diesem Wellenlängenbereich bei den verwendeten Dosen keinen signifikanten Einfluß auf das Polymer hat.

Betrachtet man die Transmissionsänderung in Abbildung 4.3 im Wellenlängenbereich des Absorptionspeaks genauer, so ist erkennbar, daß bereits nach Einstrahlung einer Energie von 20 mJ rund 65 - 80 % der maximal möglichen Transmissionsänderung erreicht sind. Aus den Absorptionsmaxima der unbelichteten ( $a_{\text{Start}} = 0,018$ ) und vollständig belichteten ( $a_{\text{Ende}} = 0,004$ ) Proben resultiert eine maximale Zunahme der Transmission von 3,3 %.

Mit diesem Ergebnis wurden die Messung an mm<sup>2</sup> großen Meßflächen abgeschlossen und die Untersuchungen auf der µm-Skala fortgesetzt.

#### 4.1.2 Mikrometer-Skala

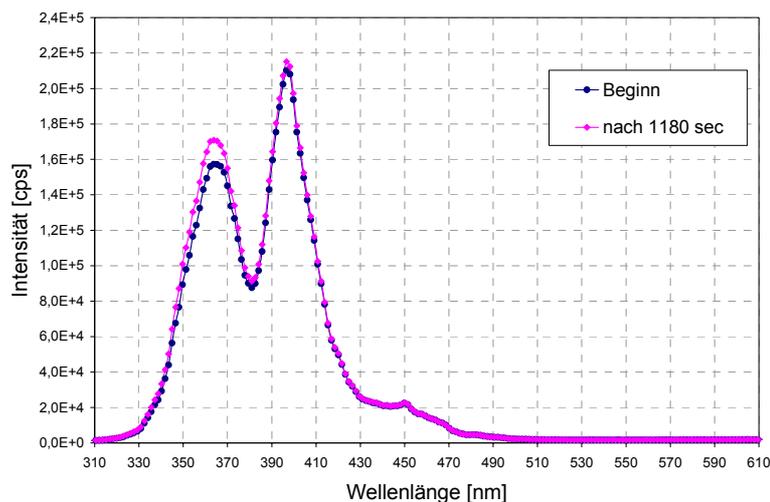
Für die Messung der Transmissionsänderung auf einer Quadratmikrometer großen Probenstelle wurde der in Abschnitt 3.1.2 beschriebene experimentelle Aufbau verwendet. Dabei fokussierte ein Objektiv das Laser-Licht während der Belichtung durch das Glassubstrat auf den Polymerfilm. Für die Messung der Transmissionsänderung wurde das breitbandige Licht der Xe-Lampe durch das gleiche Objektiv ebenfalls auf die Probe fokussiert und mit einer Multimode-Glasfaser das transmittierte Licht eingesammelt und spektral aufgelöst auf eine CCD-Kamera abgebildet. Das Hauptaugenmerk lag dabei sowohl auf der zeitlichen Entwicklung der Transmissionsänderung als auch auf ihrer lateralen Ausdehnung.

#### 4.1.2.1 Zeitaufgelöste Messung

Die folgenden Messungen verdeutlichen den zeitlichen Verlauf der Transmissionsänderung für verschieden intensive Belichtungen. Hierfür wurde ebenfalls eine Probe aus der Serie 27-07 verwendet. Da die betrachtete Meßfläche erheblich kleiner war als bei den vorangegangenen Experimenten, wurde die Probe 01 ausgewählt, da diese eine vergleichsweise hohe Ausgangsabsorption aufweist.

Als Lichtquelle wurde die Xe-Lampe eingesetzt, da der Spektralbereich, in dem die stärksten Veränderungen zu erwarten sind, im UV-Bereich liegt. Durch geeignete Farbfilter konnte die Intensitätsverteilung so angepaßt werden, daß die größten Lichtintensitäten im Bereich zwischen 330 nm und 470 nm lagen. Die Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch zwei vollständige Spektren, die mit der CCD-Kamera aufgezeichnet wurden.

Die Untersuchungen dienen vor allem dazu, den Leistungsbereich zu ermitteln, in dem innerhalb einer typischen Meßzeit noch keine signifikanten Veränderungen des Polymers stattfindet. In diesem Bereich ist die Lampe später bei diagnostischen Messungen zu betreiben.



**Abbildung 4.4:**  
zwei Transmissionsspektren  
des Systems mit Polymer-  
film, zu Beginn der  
Belichtung bzw. nach ca.  
20 min bei 10 mm Blende an  
der Xe-Lampe

Diese beiden Spektren zeigen die Intensitätsverteilung, nachdem das Licht der Xe-Lampe die Filter und Spiegel passiert hat, mit dem Objektiv auf die Probe fokussiert, von der Multimode-Glasfaser hinter der Probe wieder eingesammelt und im Monochromator spektral zerlegt wurde. Die gemessene spektrale Intensitätsverteilung ist dabei eine Überlagerung der folgenden Bestandteile:

**Tabelle 12:** *Einflußfaktoren auf das gemessene Transmissionsspektrum*

	<b>Funktion der Zeit</b>	<b>Funktion der Leistung</b>
Emissionsspektrum der Xe-Lampe	×	×
Transmissionsspektrum des Filters	–	–
Reflexionsspektren der Spiegel	–	–
Transmissionsspektrum des Objektivs	–	–
Transmissionsverhalten der Polymerfilmprobe	×	×
Transmissionsspektrum der Multimode-Faser	–	×
Transmissionsspektrum des Monochromators	–	–
Empfindlichkeit der CCD-Kamera	×	×

- ... kein bzw. zu vernachlässigender Einfluß;
- × ... unter Randbedingungen zu vernachlässigender Einfluß
- ✕ ... meßbarer Einfluß

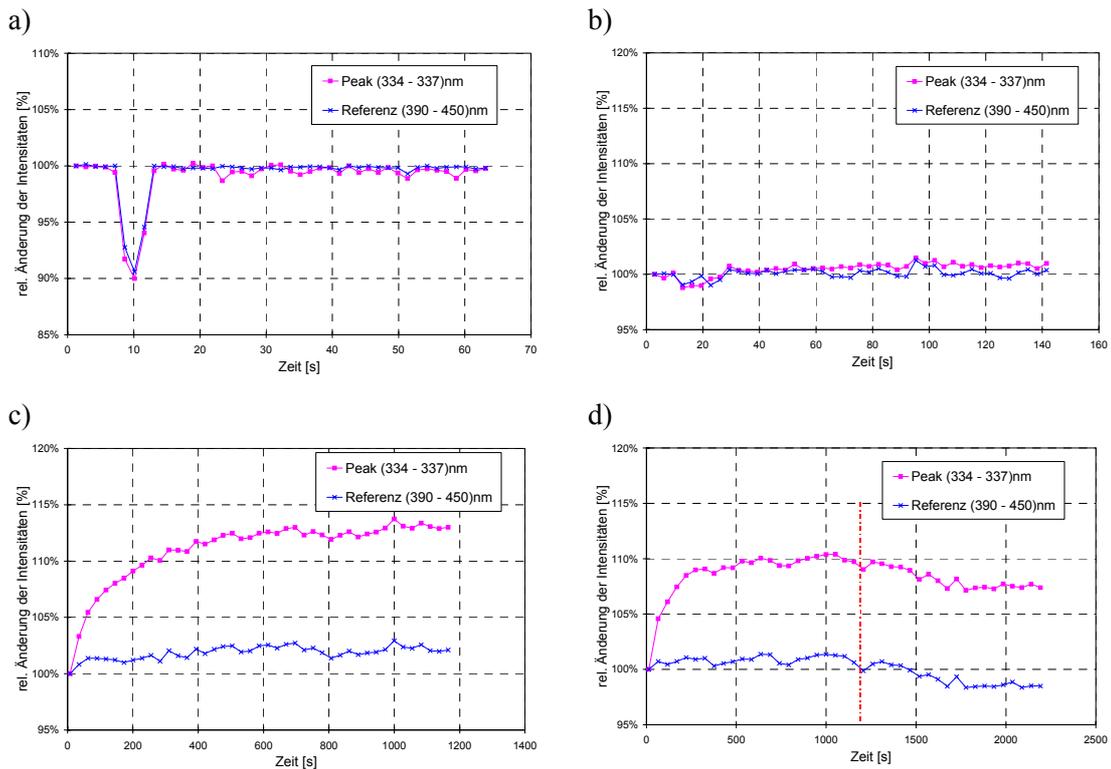
Der Einfluß der Empfindlichkeit der CCD-Kamera kann vernachlässigt werden, da weder die Sättigungsgrenze erreicht wurde noch die Zählraten in der Größenordnung des Dunkelrauschens lagen. Die leistungsabhängige Beeinflussung durch das Transmissionsverhalten der Multimode-Faser wurde ebenfalls nicht weiter berücksichtigt, da die durch die Faser übertragene Lichtleistung während einer Messung annähernd konstant bleibt. Die spektrale Intensitätsverteilung der Xe-Lampe ist eine Funktion der Lampentemperatur. Für die Zeitdauer einer Messung wurde die spektrale Intensitätsverteilung als konstant angenommen, da die elektrische Gesamtleistung der Lampe nicht verändert wurde. Die auf die Probe eingestrahlte Lichtleistung wurde lediglich über die Größe der Austrittsblende der Xe-Lampe reguliert. Folglich verbleiben zwei Bestandteile, die einen Einfluß auf das gemessene Spektrum haben: die Xe-Lampe (durch Schwankungen ihrer Emissionsleistung) und die Polymer-Probe.

In Abbildung 4.5 ist der zeitliche Verlauf der Intensitäten in ausgewählten Wellenlängenbereichen für das System ohne Probe und für das System mit Probe bei drei verschiedenen Belichtungsleistungen dargestellt. Anhand dieser Serie kann entschieden werden, welche Lichtleistung auf die Probe einwirken darf, ohne die optischen Transmissionseigenschaften nachhaltig zu beeinflussen. Das besondere Augenmerk liegt dabei auf den ersten 200 Sekunden, die der typischen Meßdauer für eine Serie spektral aufgelöster Transmissionsbilder mit  $100 \times 100$  Bildpunkten entspricht.

Zu Beginn wurde das Transmissionsverhalten des Systems ohne Polymer-Probe gemessen (Abbildung 4.5 a)). Für die Messung wurden in äquidistanten Zeitabständen jeweils vollständige Spektren mit der CCD aufgezeichnet (CCD-Integrationszeit = 100 ms). Zur Eliminierung hochfrequenter Schwankungen wurde zusätzlich der arithmetische Mittelwert von vier aufeinanderfolgenden Spektren und anschließend das Integral über den Wellenlängenbereich gebildet. Aus Abbildung 4.5 a) geht hervor, daß sich die relativen Änderungen für alle aufgezeichneten

Wellenlängenbereiche des Systems ohne Polymerprobe gleichartig verhalten. So ist bei ca. 10 s ein deutlicher Einbruch bei der Intensität in allen gemessenen Spektralbereichen zu erkennen. Dies ist auf die Intensitätsschwankungen der Xe-Lampe zurückzuführen. Bis auf diese Schwankung verhält sich das Meßsystem spektral neutral über die Zeit, d.h., das Intensitätsverhältnis der untersuchten Wellenlängenbereiche ist konstant.

Mit dem Ergebnis der zeitlichen Entwicklung des Systems ohne Probe wurde anschließend das Transmissionsverhalten des Systems mit Probe als Funktion der Zeit und der eingestrahlenen Lichtleistung untersucht. Die Ergebnisse zeigen die Graphen der Abbildung 4.5 b) bis c).



**Abbildung 4.5:** Zeitliche Entwicklung der relativen Transmissionsänderung in ausgewählten Wellenlängenbereichen des Systems ohne Probe (a) und mit Polymerprobe (c...d) für drei Belichtungsleistungen

a) ohne Probe

b) Blende Xe-Lampe = 2 mm

c) Blende Xe-Lampe = 10mm

d) Blende Xe-Lampe = 20mm

Die Serie (Abbildung 4.5 b) bis d)) der Transmissionsänderungen zeigt deutlich, daß die zeitliche Entwicklung sehr wohl von der eingestrahlenen Leistung abhängt. Für die kleinste Blende (XBO-Apertur = 2 mm, Abbildung 4.5 b)) wurde keine signifikante Änderung der Transmission gemessen. Der untersuchte Zeitraum entspricht nahezu der Meßzeit, die für die Messung der in den folgenden Abschnitten gezeigten Transmissionsbilder notwendig war.

Die höhere Lichtleistung, die bei einer Blende von 10 mm auf die Probe einwirkt, führte zu einer Erhöhung der Transmission um bis zu 12,5 % im Wellenlängenbereich von 334 nm bis 337 nm. Dieses Intervall schließt direkt das Maximum des Absorptionspeaks ein, so daß die Erhöhung der Transmission einer Abnahme des Absorptionspeaks gleichbedeutend ist. Dieses Verhalten deckt sich mit den Messungen aus 4.1.1. Die dort gemessenen relativen Änderungen der Transmission betragen lediglich rund 3 %. Die Ausgangshöhe des Absorptionspeaks war jedoch auch um den Faktor 3 bis 4 kleiner als im Fall der für diese Messung verwendeten Probe 27-07:01.

Das dritte Diagramm (Abbildung 4.5 d)) zeigt den zeitlichen Verlauf für die höchste verfügbare Lampenleistung in dem verwendeten Aufbau. Dort wird ab etwa 1200 s eine signifikante Abnahme der Transmission sichtbar. Diese Änderung betrifft alle Wellenlängenbereiche in gleichem Maße. Folglich muß eine Veränderung des restlichen Systems (z.B. Abnahme der Emissionsleistung der Xe-Lampe) oder eine andersartige Veränderung des Polymerfilms stattgefunden haben, die nicht durch den Abbau des Absorptionspeaks erklärt werden kann (vergl. Ergebnisse in Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23).

Diese Messung zeigt deutlich, daß nur die kleinste Lampenleistung geeignet ist, um die Transmissionsspektren der Polymerproben zu untersuchen, ohne die Proben durch die Messung selbst zu verändern.

#### 4.1.2.2 Ortsaufgelöste Messung

Für die lateral aufgelöste Transmissionsmessung ist es notwendig, die absolute Größe der Meßfläche zu kennen. Der in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebene Meßaufbau kam hierbei zum Einsatz, bei dem eine scharf begrenzte, nicht transparente Metallkante (z.B. Rasierklinge) in der Bildebene durch den Fokus bewegt wird. Damit kann die in der Bildebene beleuchtete Fläche sukzessive verdeckt werden und aus dem dabei zurückgelegten Verschiebeweg läßt sich der Durchmesser der beleuchteten Fläche berechnen.

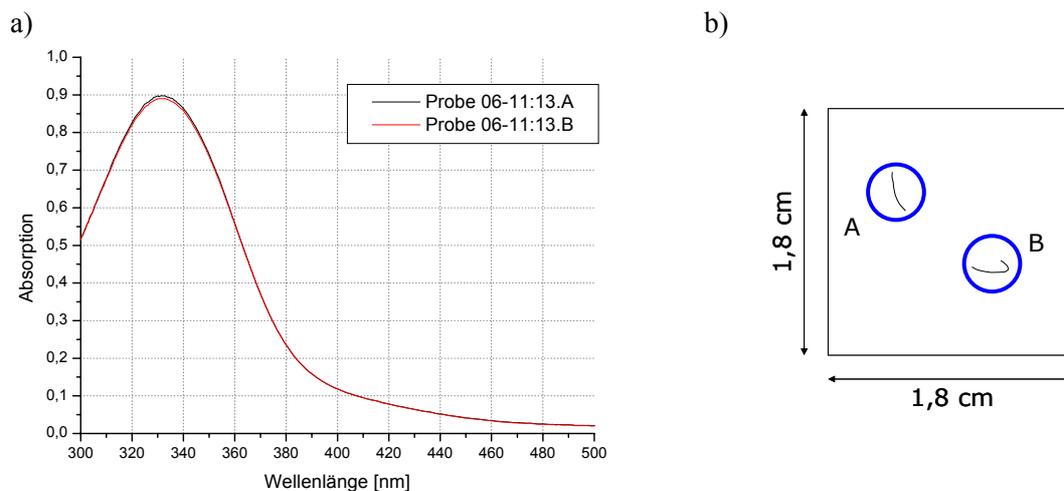
Nach der Justage der Rasierklinge wurde der Fokus so eingestellt, daß die Kante der Schneide optimal erkennbar war, d.h., die scharf abgegrenzte Metallkante befand sich in der Bildebene. Zuerst wurde das „Transmissionssbild“ mit der 442-nm-Linie des HeCd-Lasers aufgezeichnet und direkt im Anschluß, ohne Änderung des Fokus, die Xe-Lampe als Lichtquelle für die zweite Messung verwendet. Abbildung 4.6 zeigt die Intensitätsverteilung für beide Lichtquellen.



muß, für den die Fokusebene optimal eingestellt wird. Für die Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen untereinander wurde vor jeder Messung die Bildebene so justiert, daß bei einer Beleuchtung mit 442 nm die Partikel auf der Oberfläche des Polymers optimal abgebildet wurden. Aus der Abbildung 4.6 d) folgt, daß dann der Fokusdurchmesser für Licht im Wellenlängenbereich von 310 nm bis 390 nm um 20 % ( $960 \text{ nm} / 800 \text{ nm}$ ) größer ist. Somit kann der minimale Fokusdurchmesser für die in den folgenden Experimenten zur Belichtung eingesetzte 325-nm-Laserlinie mit  $660 \text{ nm}$  ( $550 \text{ nm} \cdot 1,2$ ) angesetzt werden. Im Verlauf der Messung stellt sich heraus, daß die Bildebene die den minimalen Fokusdurchmesser liefert, um etwa  $2 \mu\text{m}$  gegenüber der Bildebene verschoben ist, die im Okular eine fokussierte Abbildung liefert.

Ein weiteres Detail geht aus Abbildung 4.6 d) hervor: Die Minima der Ortsableitung der transmittierten Intensität der Xe-Lampe sind um ca.  $250 \text{ nm}$  gegeneinander verschoben. Dies deutet auf chromatische Fehler bei der Einkopplung des Lichtes in das Mikroskop hin.

Im Anschluß an die Messung der Spottedurchmesser wurden mehrere Probenstellen mit der im Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen Methode strukturiert. Dabei kam die Probe 06-11:13 zum Einsatz. Abbildung 4.7 a) zeigt die Absorptionsspektren zweier Bereiche auf der Probe. Die Lage dieser Bereiche A und B ist in der Skizze (Abbildung 4.7 b)) eingezeichnet.

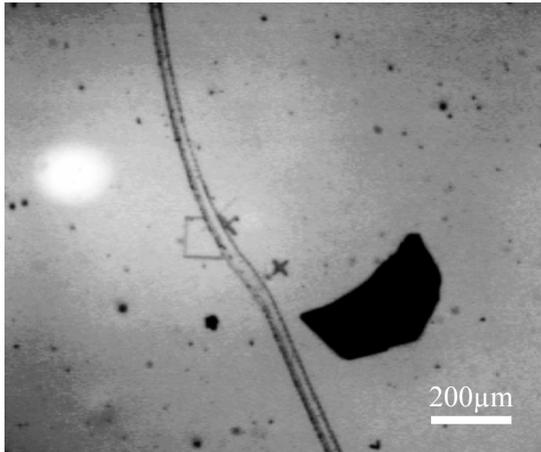


**Abbildung 4.7:** Absorptionsspektrum der Probe 06-11:13 in den markierten Bereichen A und B, die gleichzeitig die Lage der Eichmarken zur Schichtdickenbestimmung zeigen.

a) Absorptionsspektrum bei  $332 \text{ nm}$  mit max. Absorption von  $0,90$  (A) /  $0,89$  (B).

b) Lage der Bereiche A und B auf der Probe. Schematisch sind die in den Bereichen A und B eingeschriebenen Kratzer zur Schichtdickenbestimmung eingezeichnet.

Die schwarze und die rote Kurve in Abbildung 4.7 a) weichen kaum voneinander ab. Im Bereich des Absorptionspeaks sind die Unterschiede in der Absorption zwischen den beiden Bereichen kleiner als 0,5 % und nach Gleichung 2.1 sind folglich die Unterschiede in der Schichtdicke ebenso geringer als 0,5 %. Damit können die beiden Schichtdicken als gleich angesehen werden. Zur Bestimmung der absoluten Schichtdicke wurden sowohl im Bereich A als auch B Eichmarken durch Kratzen mit einer unter flachem Winkel angesetzten Edelstahlkanüle erzeugt (siehe 3.2.1). Die Abbildung 4.8 zeigt eine Auflichtaufnahme aus dem Bereich A.

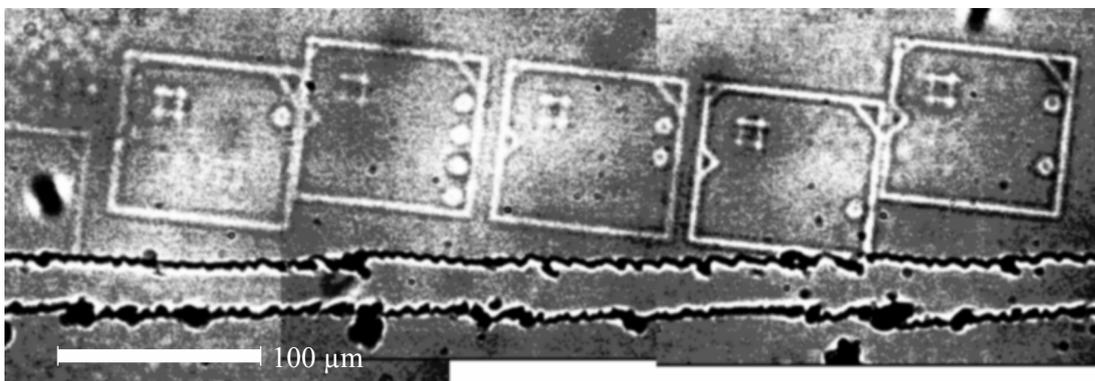


**Abbildung 4.8:**

*Auflichtaufnahme aus dem Bereich A der Probe 06-11:13.*

*Aufgenommen am JenaVal (3,2x Objektiv, 2fache Nachvergrößerung, CCD-Kamera).*

Nach der Schichtdickenbestimmung mit dem AFM wurden im Bereich B fünf Probenstellen belichtet. Dazu wurde die Probe auf dem 3D-Scantisch des Mikroskops (ZEISS Axiovert 135) befestigt und zunächst mit Licht der Wellenlänge 442 nm beleuchtet, das anhand des durch das Okular beobachteten Bildes auf die Polymeroberfläche fokussiert wurde. Anschließend wurden mit der 325-nm-Laserlinie des HeCd-Lasers die Strukturen belichtet. Die folgende Abbildung 4.9 zeigt ein zusammengesetztes Durchlichtbild der Probe nach der Belichtung.



**Abbildung 4.9:** *Durchlichtaufnahme der strukturierten Muster im Bereich B der Probe 06-11:13.*

Diese Aufnahme zeigt deutlich den horizontalen Graben und darüber die 5 Probenstellen. Jede dieser Probenstellen ist mit einem Rahmen versehen und eindeutig numeriert. Die Numerierung ist im binären Code von oben beginnend zu lesen. In Abbildung 4.9 ist innerhalb jeder der 5 Probenstellen jeweils links oben die Meßfläche S1 mit dem Doppelkreuz zu erkennen. Die anderen Meßflächen S2 bis S4 sind im Durchlicht mit dieser optischen Auflösung nicht zu erkennen. Die Belichtungsleistungen, die in den einzelnen Meßflächen eingesetzt wurden, und die zugehörigen Belichtungszeiten sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

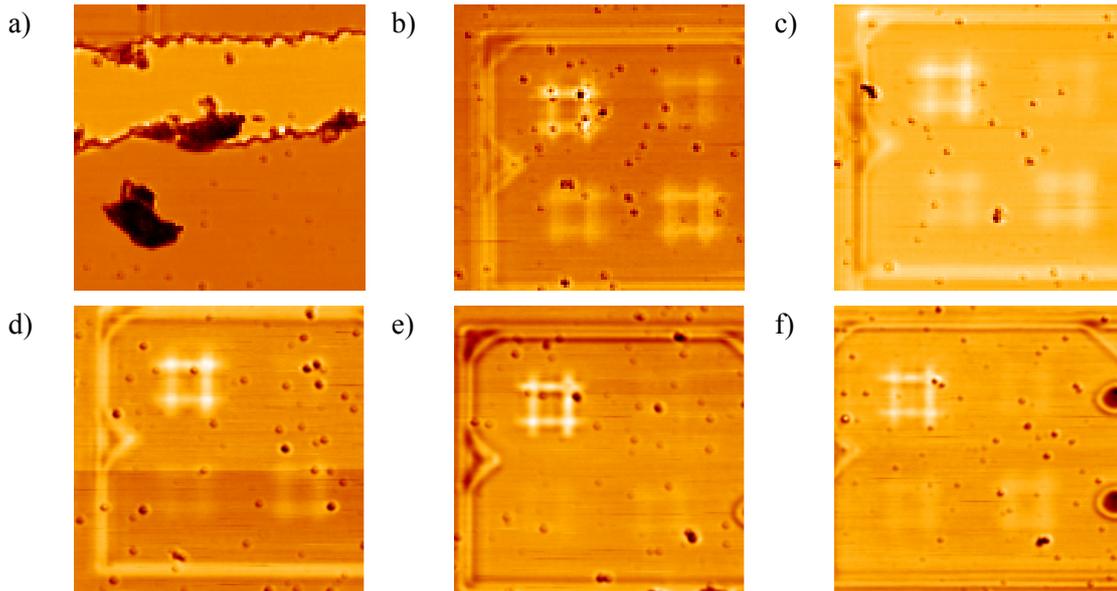
**Tabelle 13:** *Belichtungsleistungen für Probe 06-11:13.B*

Proben- stelle	verwendeter binärer Code	Leistung [ $\mu\text{W}$ ]			
		S1	S2	S3	S4
1	0001	1028	98,4	97,9	97,6
2	1111	1028	68,2	65,0	63,3
3	0011	1028	27,0	25,8	25,4
4	0100	1028	11,0	10,4	10,1
5	0101	1028	34,1	33,6	33,3

**Tabelle 14:** *Belichtungszeiten für Probe 06-11:13.B*

	Schreibgeschwindigkeit [ $\mu\text{m/s}$ ]			
	S1	S2	S3	S4
Linie a, b (vgl. Abbildung 3.6)	6,0	6,0	3,0	1,5
Linie c, d	3,0	3,0	2,0	1,2

Für alle sechs Probenstellen wurden jeweils 10 Transmissionsbilder simultan aufgezeichnet. Die folgende Serie von Abbildungen zeigt von jeder dieser Probenstellen das Transmissionsbild im Wellenlängenbereich von 310 nm bis 390 nm, der den Absorptionspeak bei ca. 332 nm einschließt.



**Abbildung 4.10:** *Transmissionsspektroskopie-Bilder des Wellenlängenbereiches 310 nm bis 390 nm der Probenstellen 1 bis 5 (b - f) und des geritzten Grabens (a) auf der Probe 06-11:13 im Bereich B, aufgenommen auf dem Mikroskop „Axiovert 135“ mit der Xe-Lampe als Lichtquelle und der Monochromator/CCD-Kombination als Detektor.*

*(Bildgröße: 76,3 mal 76,3  $\mu\text{m}^2$ , hell ... höhere Transmission, a) bis c) ... 101 x 101 Pixel<sup>2</sup>, d) bis f) ... 201 x 201 Pixel<sup>2</sup>)*

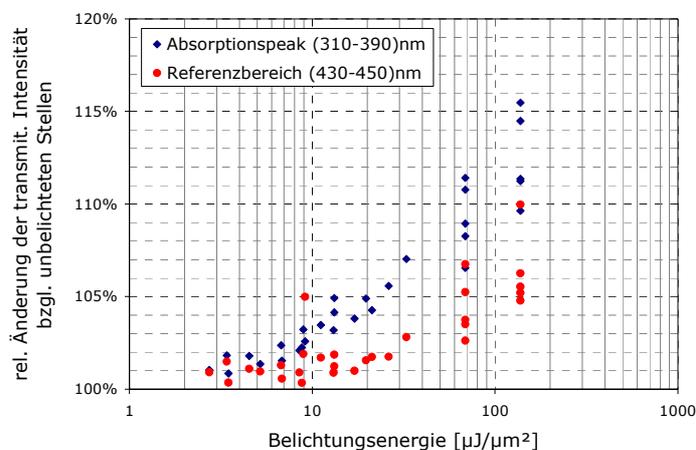
Der Graben wurde zusätzlich zu den fünf strukturierten Probenstellen untersucht, um den maximal möglichen Kontrast zu bestimmen. Es kann davon ausgegangen werden, daß im Bereich des Grabens kein Polymerfilm mehr vorhanden ist. Folglich wird die Gesamtintensität nur von den optischen Eigenschaften des Aufbaus und von der Absorption des Substrats bestimmt. Im Bereich des unbeschädigten Polymerfilmes wird die gemessene Intensität nur durch die zusätzliche Absorption des Polymers verringert. Die Abstandsänderung zwischen Probe und Multimode-Faser kann bei der gemessenen Schichtdicke von rund 340 nm vernachlässigt werden.

Betrachtet man alle Bilder der Abbildung 4.10, so fallen die dunklen Punkte auf, die von Partikeln auf der Probe hervorgerufen werden. Die minimale laterale Ausdehnung dieser Objekte beträgt 2  $\mu\text{m}$ . Das heißt, mit dem Aufbau können keine Partikel kleiner als 2  $\mu\text{m}$  aufgelöst werden. Das bedeutet gleichzeitig, daß die während der Transmissionsmessung beleuchtete Fläche einen Durchmesser von etwa 2  $\mu\text{m}$  hat, die somit größer ist als der aus Abbildung 4.6 d) berechnete Fokusbereich von weniger als einem Mikrometer. In der jetzigen Messung wurde das durch das Okular beobachtete Bild der Polymeroberfläche scharf eingestellt. Das verwendete Objektiv ist jedoch auf unendlich korrigiert, d.h., es erreicht den minimalen Fokusbereich nur bei parallel einfallendem Licht. Mit der Xe-Lampe konnte

das jedoch nicht vollständig realisiert werden, was wiederum zu der vergrößerten Meßfläche beigetragen hat. Der helle Saum um die Partikel deutet darauf hin, daß durch Streuung oder Beugung mehr Licht in die Detektionsfaser eingekoppelt wird als im Bereich des nicht kontaminierten Polymerfilmes.

Die Transmissionsbilder der fünf belichteten Probenstellen (Abbildung 4.10 b) bis f)) geben die erhöhte Transmission im Bereich der geschriebenen Linien wieder. In allen Bildern ist die Struktur im Bereich der Meßfläche S1 sichtbar. Die mit der höchsten Leistung beschriebene Probenstelle 1 zeigt im Transmissionsbild ebenso die Meßflächen S2 bis S4. Dabei tritt die mit der höchsten Scangeschwindigkeit strukturierte Meßfläche S2 nicht so deutlich hervor wie die am langsamsten geschriebene Struktur in Meßfläche S4. Alle anderen Probenstellen weisen die gleichen Transmissionsverhältnisse zwischen den Meßflächen S2 bis S4 auf. Der Vergleich der fünf Probenstellen untereinander zeigt, daß mit zunehmender Belichtungsleistung der Kontrast zunimmt.

Zur Untersuchung des Kontrastes wurden innerhalb aller Probenstellen vertikale Profillinien durch die geschriebenen Strukturen gelegt. Für jede Profillinie wurde der unbelichtete Probenbereich identifiziert und die dort gemessene Intensität als 100 % definiert. Somit führt eine erhöhte Transmission zu Werten größer als 100 %. Diese relativen Transmissionsänderungen als Funktion der eingestrahelten Leistung sind in Abbildung 4.11 dargestellt.



**Abbildung 4.11:**  
relative Änderung der  
Transmission als Funktion der  
eingestrahelten Energie für alle  
fünf Probenstellen der Probe  
06-11:13 im Bereich B

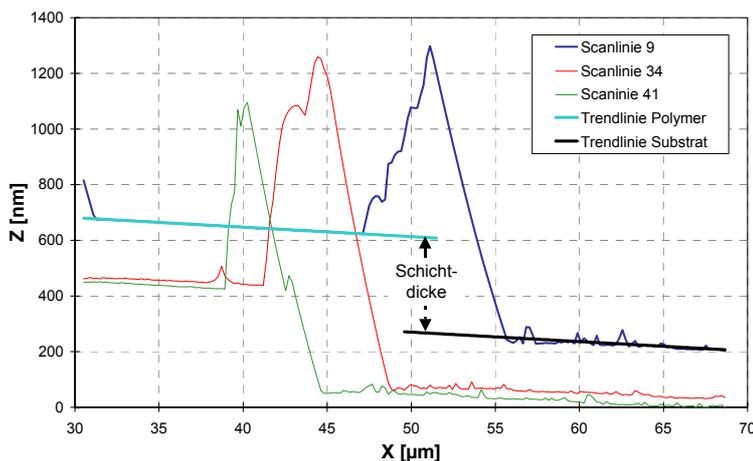
Die Auswertung der Transmissionsänderungen zeigt deutlich, daß mit zunehmender eingestrahelter Energie die Transmission zunimmt. Die größte Steigerung der Transmission ist im Wellenlängenbereich (310 bis 390) nm zu erkennen. Jedoch auch der Referenzwellenlängenbereich zwischen 430 nm und 450 nm zeigt eine Zunahme der Transmission, die nicht allein durch den Abbau des Absorptionspeaks erklärt werden kann. Folglich muß eine weitergehende Modifikation des Polymers stattgefunden haben.

## 4.2 Leistungsabhängige Topographieänderung

In diesem Abschnitt soll die mögliche Änderung der Topographie der Diazosulfonat-Terpolymerfilme bei hohen Belichtungsleistungen untersucht werden. Vorexperimente haben solche Modifikationen der Topographie gezeigt. Die detaillierte Messung der Topographieänderung wurde mit dem AFM durchgeführt.

### 4.2.1 Schichtdickenbestimmung

Für die Vergleichbarkeit von Topographieänderungen an verschiedenen Proben bzw. Probenstellen ist es notwendig die absolute Schichtdicke des Polymerfilmes zu kennen. Zur Messung der Schichtdicke wurde das AFM (Eigenbau, Aufsatz auf invertiertem Mikroskop „Axiovert 135“) verwendet. Mit einer Edelstahlkanüle wurde das Polymer lokal entfernt, so daß ein Graben entstand und das darunter befindliche Substrat frei lag. Die Spitze des AFM-Cantilevers wurde so positioniert, daß sich sowohl Bereiche auf dem unbeschädigten Polymerfilm neben dem Graben als auch größere Bereiche im Graben in einem Bild erfassen ließen. Die Scanrichtung wurde so gewählt, daß die Spitze in jeder Bildzeile über die Kante des Grabens fuhr (mindestens  $45^\circ$  zwischen Scanzeile und Graben). Damit können die Meßfehler bei der Schichtdickenbestimmung minimiert werden, die durch thermische Drift oder Veränderung der Spitze auftreten können. Die Messung erfolgte im nc-Modus (Nicht-Kontakt-Modus). Die Abbildung 4.12 zeigt exemplarisch drei Profillinien aus einem Topographiebild, das einen solchen Graben enthält.



**Abbildung 4.12:**  
 Profillinien aus der nc-AFM-Messung an der Probe 06-11:13 an der Kante des Grabens im Bereich A

Alle drei Profillinien zeigen einen Schnitt durch den Polymerfilm, wobei links das unbeschädigte Polymer zu sehen ist. Am Übergang vom Polymerfilm zum erzeugten Graben ist eine Anhäufung von Polymer erkennbar. Rechts von diesem Wall ist dann das flache Substrat zu sehen.

Für die Profillinien wurde für den Bereich auf dem Polymerfilm bzw. auf dem Substrat jeweils eine Gerade (Trendlinie) an die Daten angepaßt. Die Tabelle stellt die Parameter der Gleichung  $Z = a \cdot X + z_0$  zusammen.

**Tabelle 15:** Parameter der Trendlinien

	Parameter der Trendlinie	
	a	$z_0$
Linie 9 - Polymeroberfläche	-3,40 nm/ $\mu\text{m}$	783,4 nm
Linie 9 – Substrat	-3,38 nm/ $\mu\text{m}$	439,1 nm
Linie 34 – Polymeroberfläche	-2,55 nm/ $\mu\text{m}$	545,7 nm
Linie 34 – Substrat	-2,55 nm/ $\mu\text{m}$	206,4 nm
Linie 41 – Polymeroberfläche	-3,27 nm/ $\mu\text{m}$	552,6 nm
Linie 41 – Substrat	-3,17 nm/ $\mu\text{m}$	211,3 nm

Die Anstiege der Trendlinien auf dem Substrat und auf der Polymeroberfläche stimmen jeweils mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  überein. Eine bessere Übereinstimmung ist bei dem teilweise nicht vollständig entfernten Polymerfilm nicht zu erwarten. Der Anstieg entspricht einer Verkipfung der Probe gegenüber der Waagerechten um weniger als  $0,2^\circ$ . Folglich kann die Differenz der gemessenen Z-Werte als Dicke des Polymerfilmes angesehen werden. Für alle Profillinien wurde diese Differenz der Z-Werte aus den Trendlinien berechnet, wobei für die jeweilige Profillinie ein X-Wert eingesetzt wurde, der zwischen dem unbeschädigten Polymerfilm und dem freigelegten Substrat liegt. Somit kann der Einfluß der Variation im Anstieg minimiert werden. Die folgende Tabelle stellt diese Ergebnisse zusammen.

**Tabelle 16:** Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung

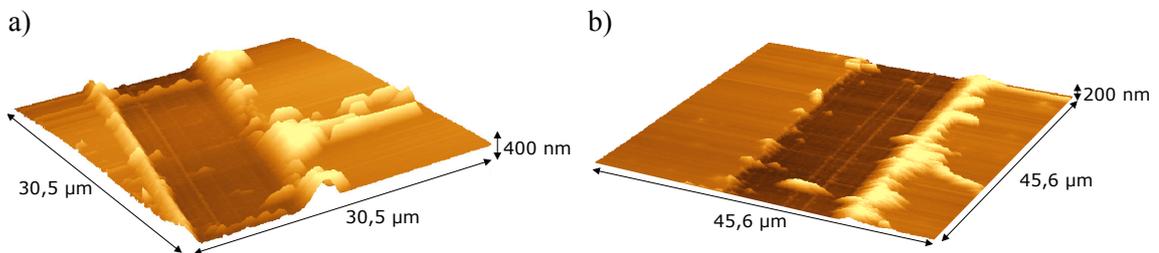
	X-Wert	Z-Werte		
		Polymeroberfläche	Substrat	Differenz
Linie 9	51 $\mu\text{m}$	609,6 nm	266,2 nm	343,4 nm
Linie 34	46 $\mu\text{m}$	428,7 nm	89,1 nm	339,6 nm
Linie 41	34 $\mu\text{m}$	411,5 nm	74,8 nm	336,7 nm

Damit ergibt sich im Bereich A der Probe 06-11.13 eine Filmdicke von  $(340 \pm 3,5)$  nm. Die folgende Tabelle stellt die gemessene Schichtdicke der optischen Dichte im Absorptionspeak gegenüber.

**Tabelle 17:** Zusammenstellung der Ergebnisse der Schichtdickenmessung und des optischen Transmissionspektrums für die Diazosulfonat-Terpolymerprobe

Konz. (Masse%)	Proben-serie	Probe	Drehzahl [Umin <sup>-1</sup> ]	Schichtdicke [nm]	opt. Dichte (bei $\lambda = 332 \text{ nm}$ )
10 %	06-11	P13	0 ... 2000	$340 \pm 3,5$	0,897

Im Gegensatz zu den Proben mit den Diazosulfonat-Terpolymeren wurde die Schichtdickenmessung für die Aminoterpolymere mit dem SNOM durchgeführt. Die Anforderungen an die Lage und Breite der notwendigen „Kratzer“ sind für beide Meßmethoden identisch. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch zwei 3D-Topographiedarstellungen für Proben, die aus unterschiedlich konzentrierter Polymerlösung hergestellt wurden.



**Abbildung 4.13:** 3D-Topographiedarstellung zweier Proben hergestellt aus  
a) 10 Masse-%iger, b) 5 Masse-%iger Aminoterpolymerlösung

Die Ergebnisse aller durchgeführten Schichtdickenmessungen faßt Tabelle 18 zusammen und stellt diese den Ergebnissen der optischen Transmissionspektren gegenüber. Der Zusammenhang zwischen der optischen Dichte und der gemessenen Schichtdicke ist nicht signifikant. Die Messung der optischen Dichte erfolgte auf einer mehrere Quadratmillimeter großen Probenfläche. Im Gegensatz dazu liefert die Schichtdickenmessung eine lokal sehr begrenzte Aussage über die Dicke des Polymerfilmes. Daß gravierende Unterschiede in der Schichtdicke auch auf ein und derselben Probe möglich sind, verdeutlichen die beiden Ergebnisse der Probe 23-10:04.

**Tabelle 18:** Zusammenstellung der Ergebnisse der Schichtdickenmessungen und der optischen Transmissionsspektren für die geschützten Aminoterpolymere

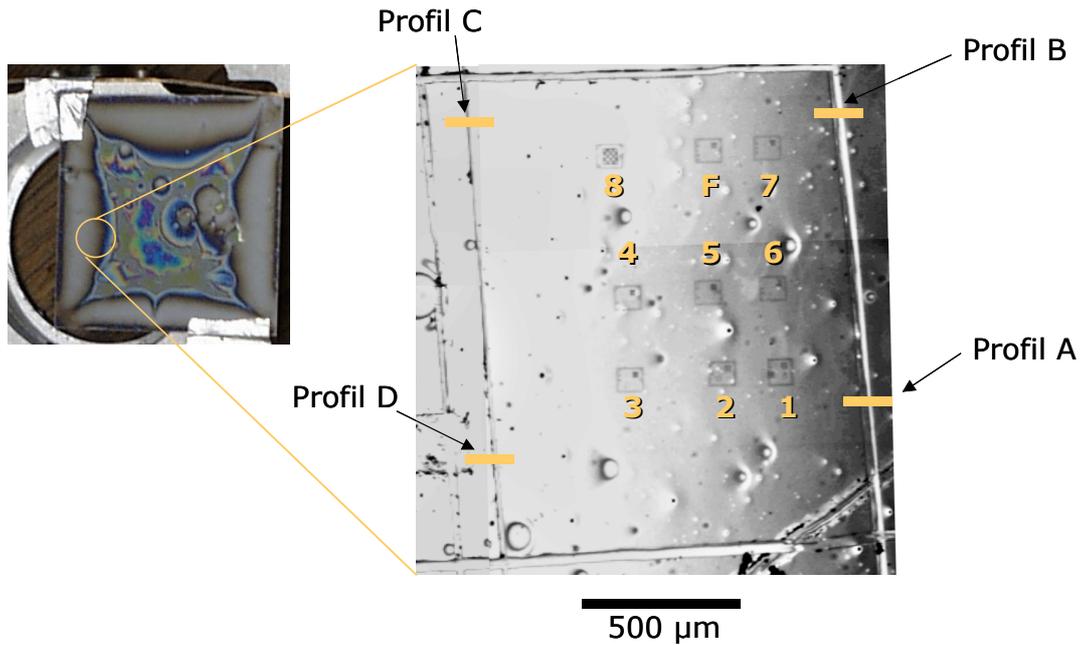
Konz. (Masse%)	Proben-serie	Probe	Drehzahl [Umin <sup>-1</sup> ]	Schichtdicke [nm]	opt. Dichte (bei $\lambda = 332$ nm)
2 %	09-07	P03	2000	70 ± 15	0,020
	23-10	P11		37,4 ± 1,2	0,030
	23-10	P16	3000	20 ± 1	0,020
5 %	23-10	P04	2000	außen: 246 ± 4,4 innen: 58,5 ± 3	0,076
10 %	09-07	P14	2000	90 ± 2	0,105

An der Probe P04 aus der Serie 23-10 wurden zwei Schichtdickenmessungen durchgeführt – eine relativ zentral in der Mitte der Probe und eine zweite ca. 5 mm vom Rand entfernt. Die Dicke des Polymers ist dabei am Rand des Substrats mehr als viermal so groß wie im Zentrum der Probe. Die Messung der optischen Dichte erfolgte – wie bei allen anderen Proben auch - nur im Zentrum der Probe. Bezieht man die Probe 09-07:03 und die Messung im Randbereich der Probe 23-10:04 nicht mit ein, so beträgt der Proportionalitätsfaktor zwischen der Schichtdicke und der optischen Dichte  $(1,0 \pm 0,2) \mu\text{m}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Mikrometer-Skala

Die Messung der Topographieänderung als Funktion der eingestrahlten Lichtleistung wurde mit Hilfe der Probenserie 06-12 durchgeführt. In dieser Serie waren die Diazosulfonat-Terpolymerfilme auf leitfähigen Si(100)-Wafern aufgebracht. Diese Substrate verringern die Störungen durch Aufladungseffekte der Spitze, da sich Substrat und Cantilever elektrisch kurzschließen lassen.

Die Belichtung der Polymerfilme erfolgte mit dem durch das Mikroskopobjektiv fokussierten HeCd-Laser, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben wurde. Damit die Probenstellen im AFM wiedergefunden werden konnten, wurden die Proben zuerst unter dem Auflichtmikroskop betrachtet und zusätzlich vier Gräben um die Probenstellen herum in den Polymerfilm geritzt. Die Abbildung 4.14 zeigt ein zusammengesetztes Auflichtbild der untersuchten Probenregion.



**Abbildung 4.14:** Übersichtsbild der untersuchten Probenregion der Probe 06-12:01Si

links: Aufsicht auf die Probe (Interferenzmuster deuten auf Schichtdickenvariationen hin);

rechts: 4 zusammengesetzte Auflichtbilder;

Profil A bis D: Lage der Meßbereiche zur Bestimmung der Filmdicke; 1 bis 8, F: neun strukturierte Probenstellen

Die neun belichteten Probenstellen sind ebenso gut wie die vier Gräben zu erkennen. Mit den Gräben war gleichzeitig die Bestimmung der Schichtdicke möglich. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 19 zusammengestellt.

**Tabelle 19:** Auswertung der Profillinien zur Schichtdickenbestimmung der Probe 06-12:01Si

	Profil A	Profil B	Profil C	Profil D
Profillinie 1	93,4 nm	52,9 nm	49,5 nm	75,5 nm
Profillinie 2	101,5 nm	50,8 nm	53,6 nm	72,4 nm
Profillinie 3	92,4 nm	52,4 nm	52,5 nm	73,8 nm
Profillinie 4	99,3 nm		53,3 nm	
Profillinie 5	95,4 nm		54,7 nm	
Profillinie 6	104,5 nm		56,8 nm	
Filmdicke	$(98 \pm 4,8)$ nm	$(52 \pm 1,1)$ nm	$(53 \pm 2,4)$ nm	$(74 \pm 1,6)$ nm

Aus Tabelle 19 wird deutlich, daß die Schichtdicke im untersuchten Bereich nicht konstant ist. An der dicksten Stelle A ist der Polymerfilm nahezu doppelt so dick wie an der Stelle B. Der Abstand zwischen Profil A und B betrug dabei  $(1,0 \pm 0,1)$  mm. Die gemessene Schichtdickenzunahme von 46 nm über diese Strecke entspricht einer Zunahme um 2,1 nm über eine Strecke von  $46 \mu\text{m}$  – der maximalen Entfernung von Strukturen innerhalb einer Probenstelle. Da die Meßunsicherheit der Schichtdicke ebenfalls in der Größenordnung von 2 nm liegt, kann die Schichtdickenvariation innerhalb einer Probenstelle vernachlässigt werden. Die Probenstellen wurden mit den in Tabelle 20 und Tabelle 21 zusammengefaßten Parametern strukturiert.

**Tabelle 20:** Belichtungsleistungen für Probe 06-12:01Si

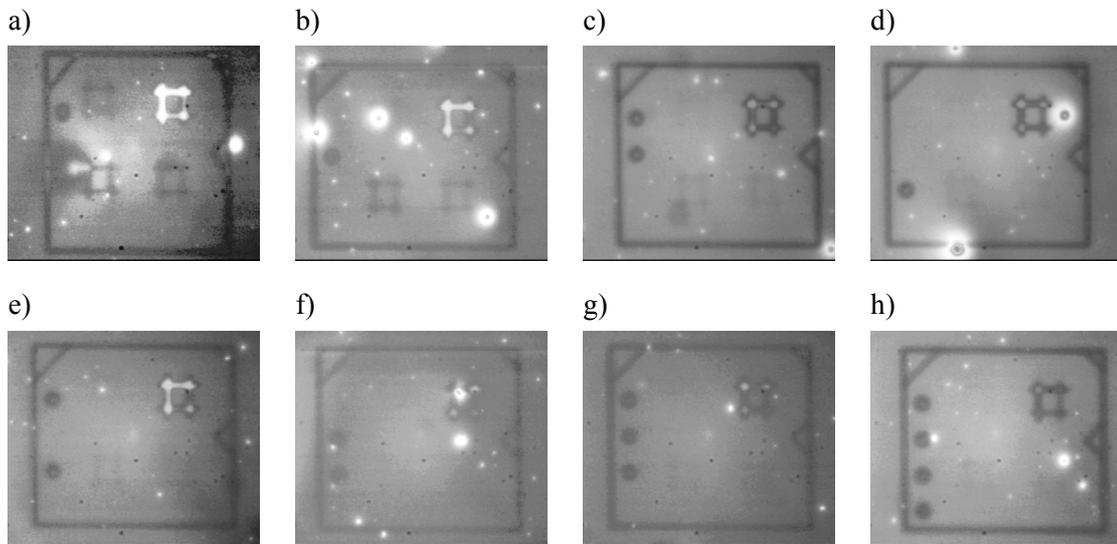
Probenstelle	verwendeter binärer Code	Leistung [ $\mu\text{W}$ ]			
		S1	S2	S3	S4
1	0001	1028 + 101	99,8	99,6	99,5
2	0010	1028	66,2	66,2	66,2
3	0011	1028	28,2	27,9	27,7
4	0100	1028	16,7	16,5	16,4
5	0101	1028	11,4	11,4	11,4
6	0110	1028	11,0	11,0	11,0
7	0111	1028	16,7	16,7	16,7
F	1111	1028	27,8	27,6	27,5
8	1000	1028 (gesamtes Schachbrett-Muster)			

Mit Ausnahme der Probenstelle 8 wurden alle anderen Probenstellen mit der in Abbildung 3.5 gezeigten Doppelkreuz-Struktur belichtet. Die Belichtungszeiten der einzelnen Linien (Abbildung 3.6) sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 21:** Belichtungszeiten für Probe 06-12:01Si

		Schreibgeschwindigkeit [ $\mu\text{m/s}$ ]			
		S1	S2	S3	S4
Probenstellen 1, 2, 3, 4, 5	Linie a, b	3,0	3,0	1,5	0,7
	Linie c, d	1,5	1,5	1,0	0,6
Probenstellen 6, 7, F	Linie a, b	6,0	6,0	3,0	1,5
	Linie c, d	3,0	3,0	2,0	1,2
Probenstelle 8		9,1 in den Feldern des Schachbrett-Musters			

Die Abbildung 4.15 zeigt eine Zusammenstellung der belichteten Probenstellen. Diese erscheinen vertikal spiegelverkehrt, da die Probe aufgrund des nichttransparenten Silizium-Substrates während der Belichtung mit dem Polymerfilm zum Objektiv hin eingebaut war. Die folgenden Bilder wurden anschließend mit einem Mikroskop im Auflichtmodus und einer CCD-Kamera aufgenommen.



**Abbildung 4.15:** Auflichtaufnahmen (JenaVal, 40x) der anschließend im AFM auf Topographieänderungen untersuchten Probenstellen auf der Probe 06-12:01Si,

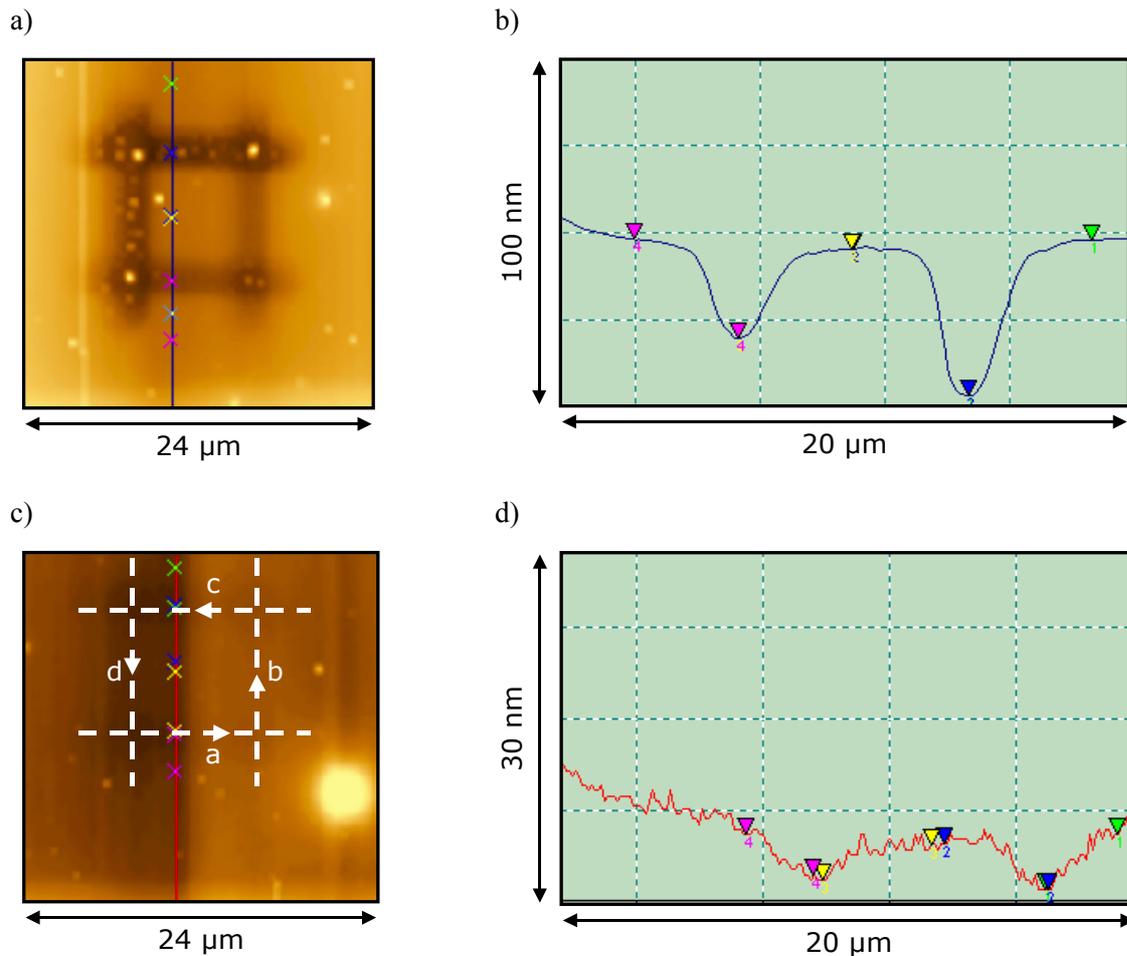
*Die Belichtung erfolgte mit dem Polymerfilm nach unten zum Objektiv hin, weshalb die Strukturen vertikal spiegelverkehrt erscheinen.*

a) Probenstelle 1    b) Probenstelle 2    c) Probenstelle 3  
d) Probenstelle 4    e) Probenstelle 5    f) Probenstelle 6  
g) Probenstelle 7    h) Probenstelle F

Bei allen Probenstellen ist neben dem Rahmen auch die Numerierung, gegeben durch den binären Code, eindeutig zu erkennen. Der Rahmen der Probenstelle 1 (Abbildung 4.15 a)) ist horizontal gestaucht, da beim Strukturieren ein falscher Scanbereich verwendet wurde. Die Position und Größe der Meßflächen ist jedoch korrekt.

Die Meßfläche S1 hebt sich in allen Bildern deutlich vom Hintergrund ab. Im Fall der mit der höchsten Lichtleistung strukturierten Probenstelle 1 sind alle vier Meßflächen S1 bis S4 deutlich sichtbar. Innerhalb der Probenstellen 2 und 3 sind die Meßflächen S3 und S4 gut zu erkennen, während die Meßfläche S2 nur schwach erkennbar ist. Die Bilder der Probenstellen 4, 5, 7 und F lassen die Meßfläche S4 auch schwach erkennen, wohingegen hier die Meßflächen S2 und S3 kaum zu identifizieren sind. In der Aufnahme der mit der geringsten Lichtdosis bestrahlten Probenstelle 6 ist bis auf die Referenzmeßfläche S1 keine weitere Struktur erkennbar.

In den einzelnen Meßflächen wurden nc-AFM-Messungen durchgeführt. Sofern die geschriebenen Strukturen sich deutlich vom z-Rauschen der Messung abhoben, wurden jeweils drei Profillinien näher betrachtet. Der Meßbereich wurde jeweils so gewählt, daß die Struktur möglichst zentral auf den Profillinien lag. Damit deckt jede dieser Profillinien sowohl rechts und links als auch zwischen den geschriebenen Linien unstrukturierte Bereiche des Polymerfilms ab. Die folgende Abbildung 4.16 zeigt exemplarisch die Auswertung zweier nc-AFM-Messungen der Meßflächen S1 und S3 innerhalb der Probenstelle 2 auf der Probe 06-12:01Si.



**Abbildung 4.16:** Analyse der Topographieänderungen infolge der Belichtung für die Probenstelle 2 der Probe 06-12:01Si

- a) AFM – Topographiebild der Meßfläche S1;
- b) Auswertung einer in a) eingezeichneten Profillinie;
- c) AFM – Topographiebild der Meßfläche S3;
- d) Auswertung einer in c) eingezeichneten Profillinie

In Abbildung 4.16 a) ist ein  $24 \times 24 \mu\text{m}^2$  großer Ausschnitt der Topographie der Meßfläche S1 innerhalb der Probenstelle 2 dargestellt. Im Zentrum des Bildes erscheint die geschriebene Struktur dunkel – das entspricht einer Vertiefung. Folglich ist die Filmdicke nach der

Belichtung geringer als in den unbelichteten Bereichen. Die untere und die rechte Linie entsprechen den Linien a und b, somit stimmen die obere und die linke Linie mit den Linien c und d überein. Die Linien a und b erscheinen nicht so dunkel wie die Linien c und d, was durch die Auswertung der Profillinien bestätigt wird. Die Vertiefung entlang der Linie c beträgt  $(43,6 \pm 1,1)$  nm, wohingegen Linie a eine Vertiefung von nur  $(26,3 \pm 1,6)$  nm aufweist.

Im Bereich der Meßfläche S3 ist die Vertiefung noch deutlich meßbar. Hier sind ebenfalls Unterschiede zwischen den Linien a und c nachweisbar. Die Messung der absoluten Vertiefung erwies sich jedoch als schwierig, da das z-Rauschen bei dieser Messung in der Größenordnung von 1 nm lag.

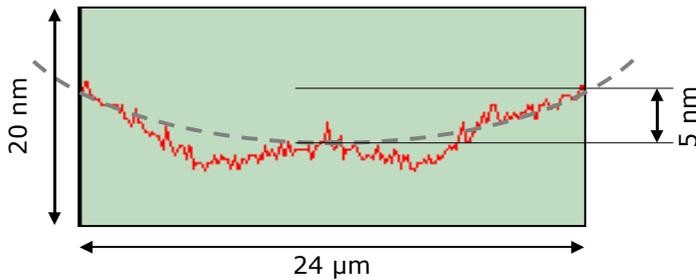
Die folgende Tabelle stellt die gemessenen Topographieänderungen für alle Probenstellen und deren Meßflächen zusammen.

**Tabelle 22:** *Topographieänderung der belichteten Strukturen auf der Probe 06-12:01Si*

Probenstelle		Vertiefung gegenüber Oberfläche Polymerfilm [nm]			
		S1	S2	S3	S4
1	Linie a	$34,7 \pm 1,6$		$6,6 \pm 0,8$	$8,4 \pm 0,8$
	Linie c	$42,4 \pm 1,7$	$4,9 \pm 0,5$	$9,8 \pm 0,7$	$10,1 \pm 0,6$
2	Linie a	$26,3 \pm 1,6$		$3,1 \pm 0,7$	$5,5 \pm 0,7$
	Linie c	$43,6 \pm 1,1$		$4,1 \pm 0,7$	$7,2 \pm 0,6$
3	Linie a	$24,4 \pm 2,5$			
	Linie c	$40,9 \pm 1,5$			
4	Linie a	$24,4 \pm 0,6$			
	Linie c	$42,6 \pm 1,0$			
5	Linie a	$25,2 \pm 1,9$			
	Linie c	$45,2 \pm 2,1$			
7	Linie a	$14,0 \pm 1,1$			
	Linie c	$26,3 \pm 1,8$			
F	Linie a	$12,2 \pm 0,8$			
	Linie c	$23,1 \pm 1,1$			
nicht ausgefüllte Felder: Die Vertiefung ließ sich nicht eindeutig vom Rauschen unterscheiden					

Nicht alle der geschriebenen Strukturen, die in den Aufrichtbildern (Abbildung 4.15) noch zu erkennen sind, liefern eine signifikante Topographieänderung. Für Strukturen die mit weniger als  $50 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  geschrieben wurden, ist die Schichtdickenänderung in der Größenordnung des z-Rauschens. Weiterhin werden konstruktionsbedingte systematische Fehler des AFMs in den Profillinien sichtbar, die eine exakte Bestimmung der Schichtdickenänderung verhindern. Bei

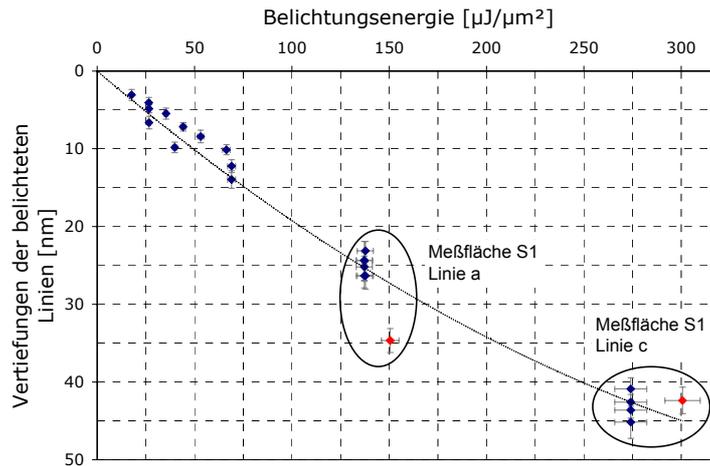
dem verwendeten AFM bewegt sich die Spitze des Cantilevers nicht in einer Ebene, sondern entlang einer Kugeloberfläche. Ein ähnlicher Fehler ergäbe sich auch, wenn die Probe bewegt würde. Bei Proben mit sehr geringen Höhenunterschieden (einige Nanometer) über große Bereiche (mehr als zehn Mikrometer) wird die sphärische Verzeichnung im Topographiebild sichtbar. Die folgende Abbildung verdeutlicht diesen Effekt anhand der Auswertung einer Profillinie der Probenstelle 4 im Bereich der Meßfläche S4.



**Abbildung 4.17:**  
*Topographieänderungen infolge  
 der Belichtung für die Probenstelle  
 4 der Probe 06-12:01Si  
 (gestrichelte Kurve: angepasster  
 Verlauf der unbelichteten Poly-  
 meroberfläche)*

Die Lage der Vertiefungen ist in der Abbildung gut zu erkennen. Die Bereiche des unbelichteten und somit unbeschädigten Polymerfilmes können jedoch keinem eindeutigen z-Wert zugeordnet werden. Auch bei einer Korrektur der apparativ bedingten sphärischen Verzeichnung ist eine sinnvolle Angabe für die Vertiefung nicht möglich.

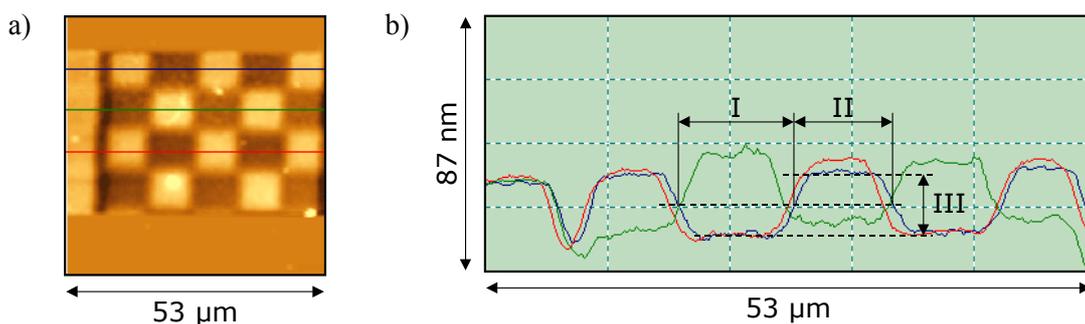
Trägt man die gemessenen Schichtdickenänderungen als Funktion der eingestrahlenen Laserenergie auf, so erhält man Abbildung 4.18. Die Grafik berücksichtigt nicht die unterschiedlichen Ausgangsdicken des Polymerfilmes. Vergleicht man die Schichtdickenänderung der Linie c in den Referenzmeßflächen S1 der Probenstellen 1 und 4, so ist keine signifikante Abhängigkeit der Schichtdickenänderung von der Filmdicke zu erkennen. Die Probenstelle 1 befindet sich recht nahe dem Profil A (Abbildung 4.14) und damit im Bereich der größten Schichtdicke. Im Gegensatz dazu liegt Probenstelle 4 in einem Bereich mit geringerer Polymerfilmdicke, aber trotzdem ist die gleiche Schichtdickenänderung für die betrachtete Linie c festzustellen.



**Abbildung 4.18:** Schichtdickenänderung als Funktion der eingestrahnten Lichtenergie, wie sie sich aus den Profillinien aus der nc-AFM-Messung auf der Probe 06-12:01Si ergibt (rote Karos: doppelt belichtete Probenstelle)

Die Kurve verdeutlicht, daß eine höhere Belichtungsenergie zu einer größeren Topographieänderung führt. Für die höchsten untersuchten Dosen liegen die gemessenen Vertiefungen von bis zu 45 nm schon im Bereich der Schichtdicke. Da eine derart hohe Verdichtung des Polymers durch die Belichtung auszuschließen ist, müssen Probenbereiche existieren, die mehr Polymer enthalten als vor der Belichtung. Das bedeutet, daß durch die Belichtung mit sehr hohen Energiedichten zu einer Umverteilung des Polymers führen muß. Bevor dieser Effekt genauer untersucht wird, soll die Fragen geklärt werden, wie die „Schrumpfung“ des Polymers in zusammenhängenden Flächen bzw. bei Mehrfachbelichtung aussieht.

Das „Schrumpfen“ des Polymers ist nicht nur für einzelne Linien zu beobachten, sondern tritt auch bei größeren zusammenhängenden Flächen auf. Im Bereich der Probenstelle 8 wurde ein regelmäßiges Muster (siehe Abschnitt 3.2.2, Abbildung 3.9) belichtet. Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus einer nc-AFM-Messung.



**Abbildung 4.19:** Schachbrettmuster der Probenstelle 8 der Probe 06-12:01Si - Analyse der Topographieänderungen

- a) AFM – Topographiebild (Bildgröße: 53  $\mu\text{m}$  x 53  $\mu\text{m}$ );  
 b) Profile längs der in a) eingezeichneten Linien

In der Profillinie ist das regelmäßige Muster deutlich zu erkennen. Die hellen Bereiche entsprechen den Stellen des unbelichteten Polymerfilms. Diese Stellen erscheinen in der Profillinie als Erhebung. Die Täler entsprechen demzufolge den belichteten Stellen. Das Muster liefert reproduzierbare Bereiche von Tälern und unverändertem Diazosulfonat-Terpolymerfilm. Die Täler nehmen dabei eine größere Fläche ein als das unveränderte Polymer, obwohl während der Belichtung gleichgroße Flächen geschrieben wurden. Der nicht zu vernachlässigende Durchmesser des Fokus bei der Belichtung führt zu der Vergrößerung der belichteten Bereiche. Berechnet man die Breite der Erhebungen und Täler anhand einer gedachten Linien auf halber Höhe zwischen Erhebung und Tal, so kann auf die Breite einer einzelnen Linie geschlossen werden. Die belichteten Flächen erscheinen allseitig um den halben Fokussdurchmesser verbreitert. Die Auswertung der in Abbildung 4.19 b) eingezeichneten Profile ergibt die folgenden Daten.

**Tabelle 23:** Auswertung der Profillinien im Muster der Probenstelle 8 der Probe 06-12:01Si aus Abbildung 4.19 b)

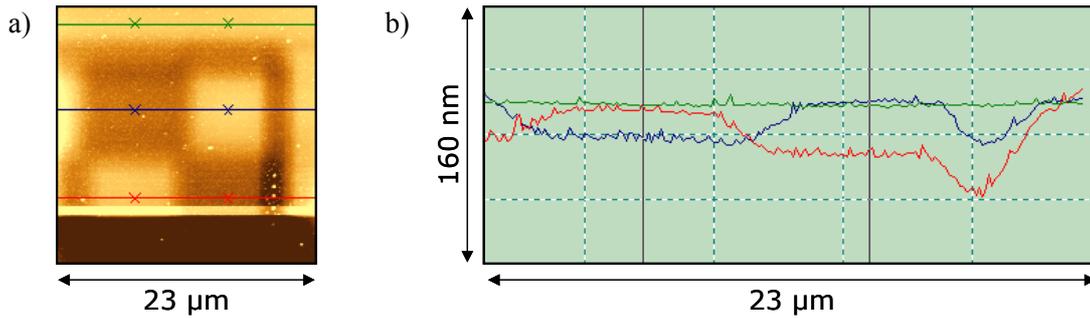
Höhendifferenz Polymer – Tal (III)	Breite der Vertiefungen (I)	Breite der Erhebungen (II)
$(22,6 \pm 1,8) \text{ nm}$	$(10,4 \pm 0,4) \mu\text{m}$	$(7,7 \pm 0,8) \mu\text{m}$

Aus der eingestrahnten Belichtungsleistung ( $1028 \mu\text{W}$ ), der Zeit pro Teilfläche ( $11,01 \text{ s}$ ) und der Größe der belichteten Teilfläche ( $83,8 \mu\text{m}^2$ ) ergibt sich folgende Energiedosis:

$$\frac{1028 \mu\text{W} \cdot 11 \text{ s}}{83,8 \mu\text{m}^2} = 135 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2 \quad (4.1)$$

Liest man für diese Belichtungsenergie aus Abbildung 4.18 die zugehörige Schichtdickenänderung ab, so erhält man 25 nm Schrumpfung für die einzelne Linie. Für die zusammenhängende Fläche ist die Änderung etwa gleich groß.

Um den Einfluß möglicher Doppelbelichtungen und der am linken Rand der grünen Profillinie in Abbildung 4.19 erkennbaren zusätzlichen Vertiefung zu untersuchen, wurde eine weitere AFM-Messung durchgeführt. Diese Messung konzentrierte sich dabei auf die rechte obere Ecke des Schachbrettmusters.



**Abbildung 4.20:** Ecke (a5 ... b4) des Schachbrettmusters der Probenstelle 8 der Probe 06-12:01Si - Analyse der Topographieänderungen

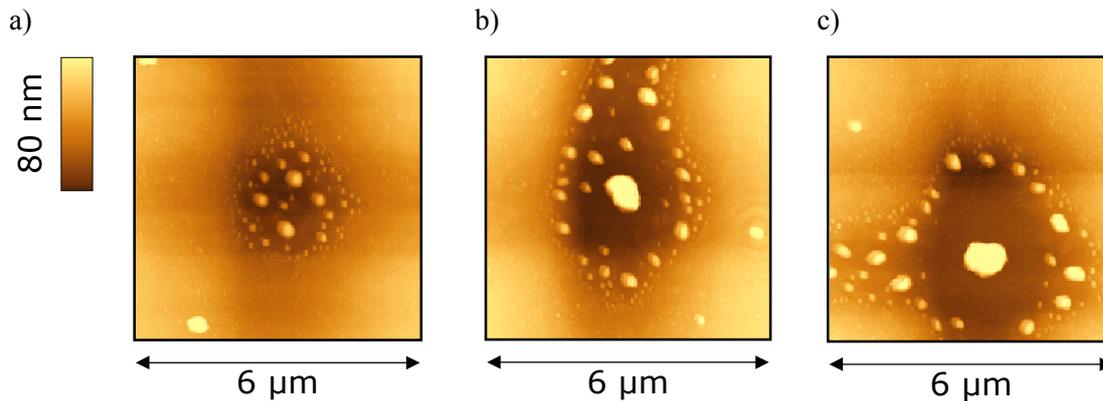
a) AFM – Topographiebild (Bildgröße:  $23\ \mu\text{m} \times 23\ \mu\text{m}$ );  
 b) Auswertung der drei in a) eingezeichneten Profillinien

Betrachtet man die grüne Profillinie in Abbildung 4.20 b), so ist eine glatte Oberfläche im Bereich des unbelichteten Polymers erkennbar. Im Vergleich dazu zeigen die beiden anderen Profillinien, die durch das belichtete Muster gehen, deutliche Höhenunterschiede. Hier ist wiederum auffällig, daß die hellen Quadrate der unbelichteten Stellen deutlich kleiner sind als die dunkler erscheinenden belichteten Bereiche. Die blaue Profillinie schneidet in der linken Hälfte eine belichtete Fläche und kreuzt bei etwa  $20\ \mu\text{m}$  den Rahmen des Musters. An dieser Stelle ist lediglich der Rahmen belichtet worden, der eine vergleichbare Tiefe aufweist wie das Tal in der linken Hälfte. Im Gegensatz dazu ist in der rechten Hälfte der roten Profillinie die belichtete Fläche zu erkennen, die am rechten Rand eine zusätzliche Vertiefung zeigt. Diese liegt exakt im Bereich des Randes des Musters, in dem eine mehrfache Belichtung stattgefunden hat. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Messung aus Abbildung 4.19 und belegt, daß durch erneutes Belichten einer schon belichteten Stelle der Polymerfilm weiter schrumpft.

Betrachtet man die Vertiefungen des Rahmens, die in der roten und blauen Profillinie sichtbar sind, so zeigen beide Profile eine vergleichbare Linienbreite von rund  $2,5\ \mu\text{m}$ . Die zusammenhängenden Flächen, die aus jeweils 10 einzelnen Linien erzeugt wurden, lassen keine Einzelstrukturen erkennen. Das heißt, daß die Breite einer einzelnen Linie größer als  $1\ \mu\text{m}$  ist. Die Gesamtbreite der belichteten Teilfläche erscheint im Topographiebild um  $2,7\ \mu\text{m}$  größer als die der unbelichteten Teilfläche. Aus diesen beiden Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die minimale Breite einer Einzelstruktur ebenfalls in der Größenordnung von  $2,5\ \mu\text{m}$  liegt. Das bedeutet aber gleichzeitig, daß in den Feldern des Schachbrettmusters der Polymerfilm innerhalb einer kurzen Zeitspanne mehrfach belichtet wurde. Daraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die „Schrumpfung“ des Polymers von der eingestrahelten Dosis abhängt.

Die „Schrumpfung“ ist jedoch durch die Dicke der Polymerschicht limitiert, so daß die Frage zu klären ist, welche Auswirkungen sehr hohe Belichtungs Dosen auf den Polymerfilm haben. Im Randbereich des Schachbrett-Musters wurden durch Mehrfachbelichtung eine hohe Belichtungs Dosis erreicht. Die rote Profillinie in Abbildung 4.20 a) schneidet diesen Randbereich und

dort sind helle Punkte erkennbar. Diese hellen Punkte im Topographiebild entsprechen Erhebungen. Auch in Abbildung 4.16 a) sind entlang der Linie c und d solche hellen Punkte auf den dunklen Linien zu erkennen. Selbst im Bereich der Kreuzung der Linien a und b erscheinen diese Erhebungen im Topographiebild. Das Muster der Probenstelle 8 und die Meßflächen S1 aller anderen Probenstellen wurden mit der gleichen hohen Leistung belichtet. Da in beiden Fällen die hellen Partikel sichtbar waren, wurden insbesondere die Kreuzungsbereiche der Linien in den Meßflächen S1 mit einer höheren lateralen Auflösung erneut untersucht.



**Abbildung 4.21:** *Topographie der Kreuzungsbereiche der Linien im Bereich der Meßfläche S1 der Probenstelle 3 der Probe 06-12:01Si (Größe:  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , Farbskala: 0 ... 79,5 nm);*

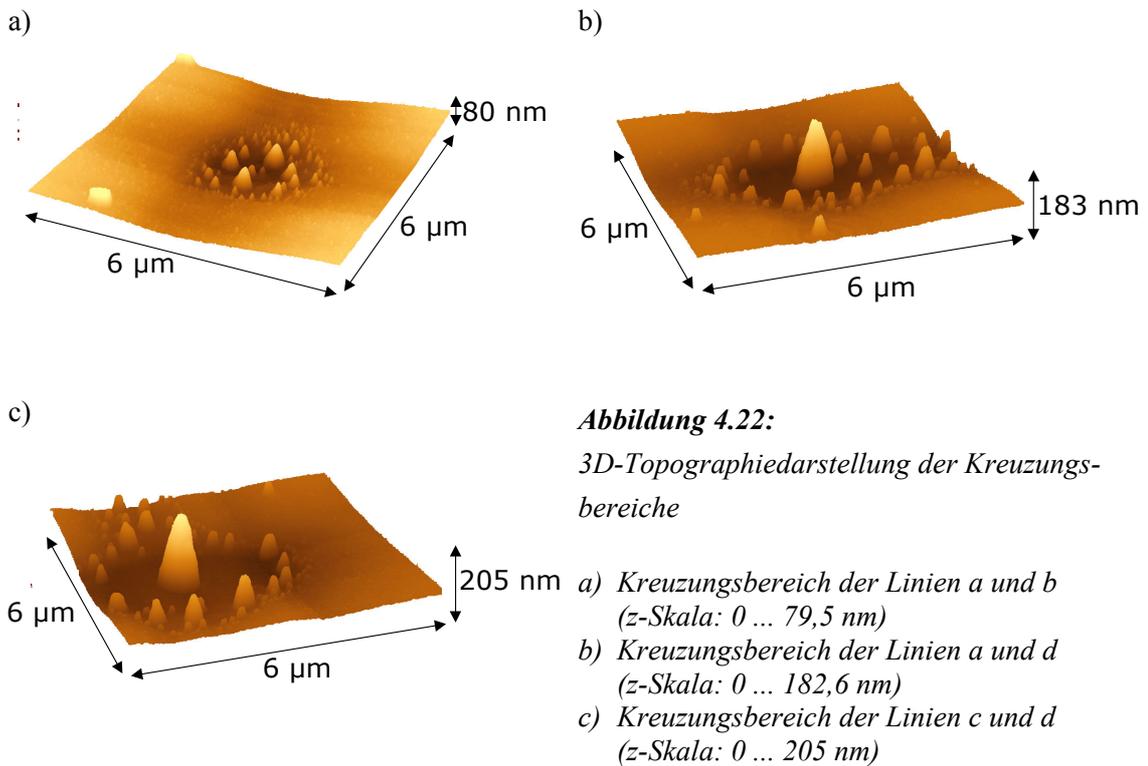
*a) Kreuzungsbereich der Linien a und b*

*b) Kreuzungsbereich der Linien a und d*

*c) Kreuzungsbereich der Linien c und d*

Die Abbildung 4.21 a) zeigt die Erhebungen nur im direkten Kreuzungsbereich der beiden Linien a und b. Dabei nimmt die Größe der Erhebungen zum Rand hin ab, wobei die laterale Dichte zunimmt. Entlang der Linien sind diese Partikel nicht zu finden. Auch Abbildung 4.21 b) zeigt entlang der waagerechten Linie a keine Erhebungen. Im Gegensatz dazu sind im Bereich der Linie d (senkrecht) und des Kreuzungsbereiches deutliche Erhöhungen zu erkennen. Die Durchmesser der Erhebungen entlang der senkrechten Linie d sind vergleichbar mit denen im Zentrum des Kreuzungsbereichs der Linien in Abbildung 4.21 a). Die Schreibgeschwindigkeit der Linie d war halb so groß wie die der Linien a und b. Die Lichtdosen im Kreuzungsbereich der Linien a und b und entlang der Linie d sind somit vergleichbar.

Die Abbildung 4.21 c) weist ebenso entlang der waagerechten Linie ähnliche Erhebungen wie in Abbildung 4.21 a) und b) auf. Im Kreuzungsbereich der Linien c und d ist nur eine einzige große Erhebung zu finden. Der Durchmesser dieser Erhöhung ist ähnlich dem der zentralen Erhebung in Abbildung 4.21 b). Die folgende 3D-Darstellungen verdeutlichen die Größenverhältnisse der Erhebungen.



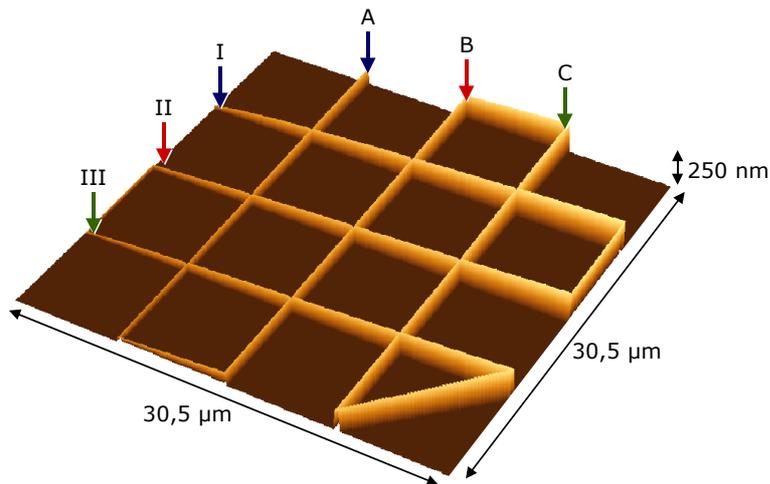
Vergleicht man diese drei Abbildungen, so wird deutlich, daß mit höherer Lichtdosis einerseits die Höhe und der Durchmesser der Erhebungen zunehmen, andererseits deren Anzahl und laterale Dichte abnehmen. Da entlang der Linie a und b keine Erhebungen sichtbar sind, muß folglich eine bestimmte Mindestdosis (etwa  $250 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ ) auf den Polymerfilm einwirken, um diese Erhebungen zu erzeugen. Die wahre Form der Partikel kann durch die AFM-Messungen nur eingeschränkt wiedergegeben werden, da die pyramidenförmige AFM-Spitze die Partikel nur von oben abtastet.

### 4.2.3 Simultane Belichtung und Topographiemessung mit dem SNOM

Auch an Aminoterpolymer-Schichten wurde die Auswirkung der Belichtung auf die Proben-topographie untersucht. In diesem Fall wurde durch die metallisierte Glasfaser-Spitze des SNOM mit ihrer definierten Apertur belichtet. Die Topographie der entstandenen Strukturen auf der Nanometerskala wurde ebenfalls mit Hilfe des SNOM untersucht. Die Probe war dabei auf dem 3D-Scantisch befestigt und konnte so in einem lateralen Scanbereich von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  frei positioniert werden. Mit Hilfe der Scherkraftreglung wurde die Spitze in konstantem Abstand von wenigen Nanometern über die Probenoberfläche geführt. Aus der Höhenänderung, die bei lateraler Verschiebung notwendig ist, um den Spitze-Proben-Abstand konstant zu halten, kann ein Topographiebild (bei konstanter Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe) abge-

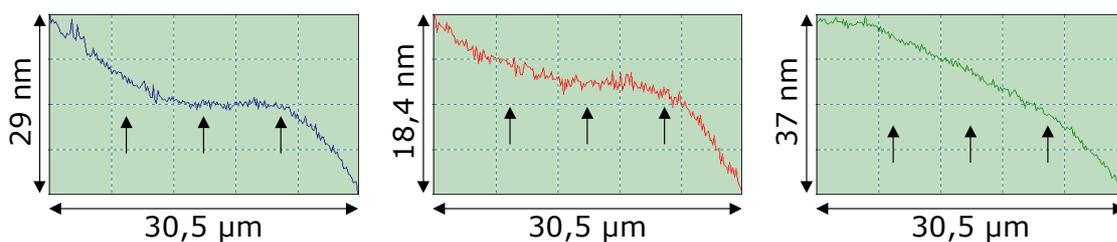
leitet werden. Mit diesem Aufbau können somit auch mögliche Topographieänderungen direkt während der Belichtung verfolgt werden.

Zuerst wurden die später zu belichtenden Probenbereiche auf störende Fehlstellen und größere Partikel untersucht. Dazu wurde in dem jeweiligen Probenbereich entlang des in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Musters die Topographie gemessen. Der Laser blieb während dieser Messung ausgeschaltet, so daß keine Belichtung stattfand.



**Abbildung 4.23:**  
3D Topographiedarstellung  
der unbelichteten Aminoter-  
polymer-Probe  
(In den dunkel dargestellten  
Bereichen erfolgte keine  
Topographiemessung.)

Die Abbildung 4.23 zeigt die Oberflächentopographie entlang des Musters. Bis auf eine allgemeine Schräglage der Probe sind weder Fehlstellen noch größere Partikel erkennbar. Die Profile entlang der drei markierten Gitterlinien A, B und C sind in der folgenden Abbildung 4.24 dargestellt.

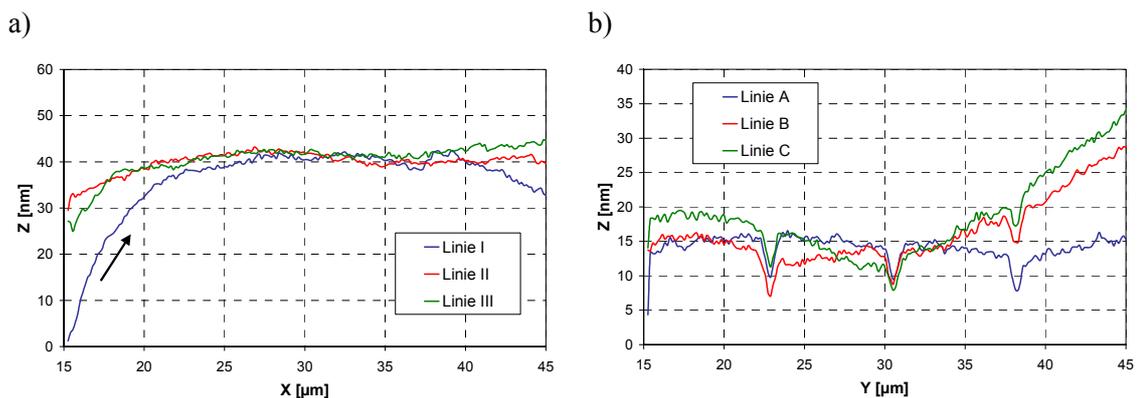


**Abbildung 4.24:** Profillinien der in Abbildung 4.23 markierten Gitterlinien A, B und C

Die Kreuzungsbereiche mit den zuvor aufgenommenen „waagerechten“ Scanlinien (I, II, III) sind durch Pfeile gekennzeichnet. Keine der Profillinien zeigt an diesen Stellen Auffälligkeiten in der Topographie, d.h., durch die reine Topographiemessung mit der SNOM-Spitze findet keine Modifikation der Polymeroberfläche statt.

Dieses Ergebnis ändert sich, wenn Laserlicht in die SNOM-Spitze eingekoppelt und das Muster erneut abgefahren wird. Dabei sind zwei Effekte zu beobachten: die Längenänderung der SNOM-Spitze durch das Einschalten des Laserlichtes (i) und die Modifikation der Polymeroberfläche durch die Belichtung (ii).

Der Effekt (i) wird durch den Vergleich der „waagerechten“ Gitterlinien (I, II, III) deutlich. Die Abbildung 4.25 a) zeigt die während der Belichtung mit Laserlicht ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ , Leistung =  $(75 \pm 5) \text{ nW}$ ) gemessene Topographie der drei „waagerechten“ Linien.

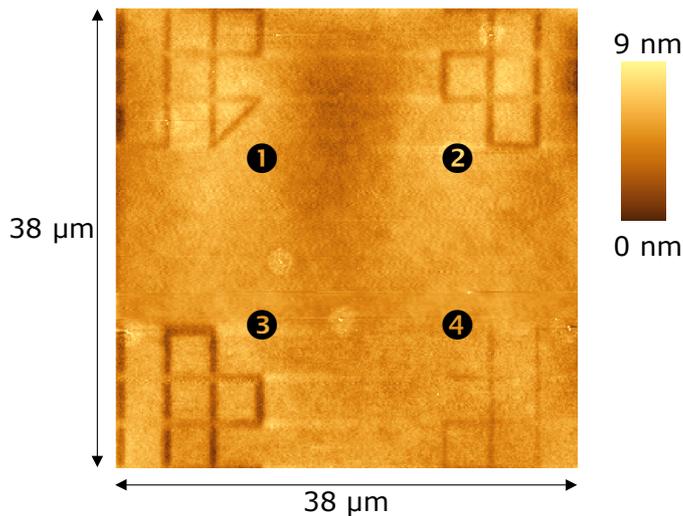


**Abbildung 4.25:** Topographie entlang der waagerechten (a) und senkrechten (b) Linien während der Belichtung ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ ,  $P = (75 \pm 5) \text{ nW}$ ) der 3er-Gitters

Der Beginn der Messung und die Scanrichtung sind in Abbildung 4.25 a) durch den schwarzen Pfeil gekennzeichnet. Die erste Linie zeigt dabei im linken Bereich, also kurz nach dem Einschalten des Laserlichtes, die Überlagerung der Längenänderung der SNOM-Spitze (a), der scheinbaren Topographieänderung infolge der thermisch bedingten Resonanzverschiebung der SNOM-Spitze (b) und der „wahren“ Topographie (c).

Auf den ersten  $8 \mu\text{m}$  nach dem Einschalten des Lasers zeigt die erste Linie (I) ein deutliches scheinbares „Quellen“ des Aminoterpolymers um ca.  $30 \text{ nm}$ . Die Erwärmungsphase der Spitze ist nach ca.  $14 \text{ s}$  (die Messung einer Linie dauerte  $53 \text{ s}$ ) abgeschlossen, und es wird ab diesem Zeitpunkt eine mit den anderen Linien vergleichbare Topographie gemessen. Folglich zeigen die ersten  $8 \mu\text{m}$  der ersten Linie (I) nicht die „wahre“ Topographie. Die thermisch bedingte Verschiebung der Resonanzfrequenz führt zu einer Abnahme der Amplitude, die der Regelkreis als Dämpfung infolge eines zu geringen Abstands zwischen Spitze und Probenoberfläche interpretiert, woraufhin er den Abstand vergrößert. Da sich die thermische Ausdehnung der SNOM-Spitze ebenso in einem scheinbaren Quellen des Polymers äußert, überlagern sich die beiden Effekte. Dies führt zu dem in Abbildung 4.25 a) sichtbaren scheinbaren „Quellen“ des Polymerfilmes.



**Abbildung 4.27:**

Topographiebild von vier durch die SNOM-Spitze belichteten Strukturen im Aminoterpolymerfilm der Probe 14 aus der Serie 09-07 (Probenstelle D5)

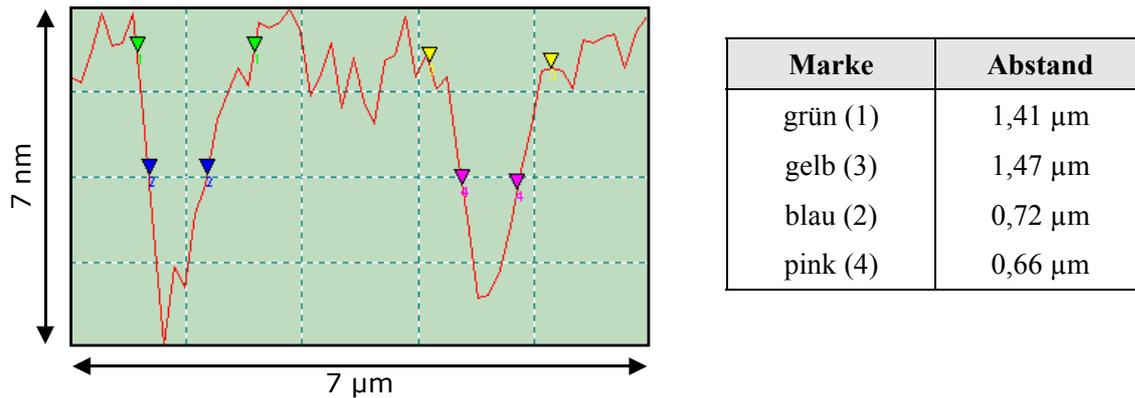
Die Belichtungszeit wurde zwischen 23 s und 374 s variiert. Für die Auswertung wurden durch jede der vier Strukturen jeweils drei Profillinien gelegt. Die folgende Tabelle 24 stellt die verwendeten Belichtungszeiten, die resultierenden Höhenunterschiede und die maximalen Breiten der entstandenen Gräben zusammen.

**Tabelle 24:** Zusammenstellung der Belichtungszeiten und der daraus resultierenden Topographieänderungen für die Probe 14 der Serie 09-07 (Schichtdicke ca. 90 nm)

Probenstelle	Belichtungsleistung [nW]*	Belichtungszeit [s]	Länge [µm]	Schreibgeschw. [µm/s]	Grabentiefe [nm]	max. Grabenbreite [µm]
D2	75 ± 5	381,7	224,4	0,59	4,47 ± 0,79	1,20 ± 0,15
D3	145 ± 75	42,8	224,4	5,24	3,57 ± 0,53	1,18 ± 0,12
D5 - ①	15 ± 5	66,5	112,2	1,69	2,19 ± 0,17	1,40 ± 0,13
D5 - ②	15 ± 5	154,2	112,2	0,73	2,77 ± 0,26	1,45 ± 0,13
D5 - ③	15 ± 5	373,4	112,2	0,30	3,53 ± 0,21	1,56 ± 0,13
D5 - ④	15 ± 5	22,7	112,2	4,94	1,44 ± 0,22	0,93 ± 0,20

\* Mittelwert aus der Leistung vor Beginn und nach Abschluß der Messung im Halbraum vor der Spitze

Die Tiefe der entstandenen Gräben läßt sich sehr gut bestimmen, da rechts und links der Gräben hinreichend große Bereiche des Polymers unbelichtet und damit unverändert sind. Damit kann die ursprüngliche Lage der Polymeroberfläche im Bereich des Grabens hinreichend exakt rekonstruiert werden. Die Messung der Grabenbreite gestaltet sich hingegen schwieriger, wie aus Abbildung 4.28 deutlich wird.



**Abbildung 4.28:** Auswertung der Profillinie zur Bestimmung der Grabenbreite einer durch die SNOM-Spitze belichteten Struktur im Aminoterpolymerfilm der Probe 14

Definiert man die maximale Grabenbreite als den Abstand zwischen den beiden Punkten, zwischen denen die Oberfläche signifikant von der mittleren Oberfläche des unbelichteten Polymers abweicht (grüne und gelbe Marken), so erhält man die in Tabelle 24 angegebenen Breiten. Verwendet man hingegen für die Definition der Grabenbreite die Breite auf halber Tiefe des Grabens, so erhält man bis zu 50 % geringere Linienbreiten. Die Breite der SNOM-Spitze muß bei dieser Messung nicht berücksichtigt werden, da die Grabentiefe im Vergleich zur Grabenbreite sehr gering ist.

## 4.3 Fluoreszenzmarkierung

Durch die Anbindung von Farbstoffmolekülen an die bei der Belichtung des Aminoterpolymers freigelegten Aminfunktionalitäten gelingt ein direkter Nachweis der erfolgreichen Strukturierung. Für die folgenden Ergebnisse wurde Fluoresceinisothiocyanat (FITC) als Farbstoff verwendet.

### 4.3.1 Mikrometer-Skala

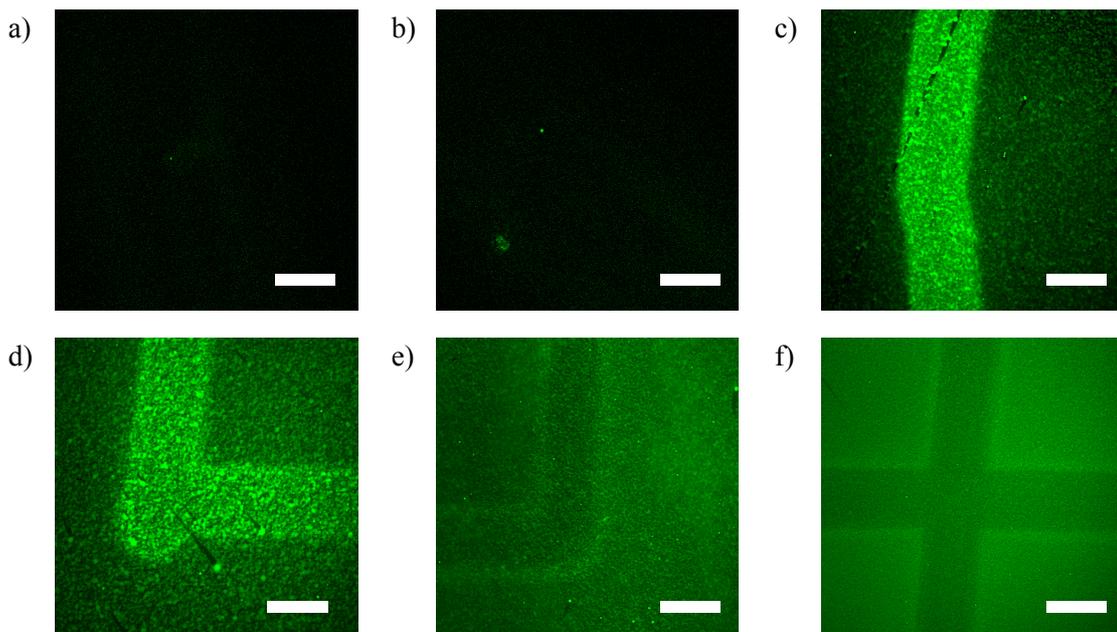
Für diese Versuchsreihe wurden die mit dem Aminoterpolymer beschichtete Probe 04 aus der Serie 14-03 und drei Proben aus der Serie 07-09 verwendet. In der ersten Versuchsreihe wurde die Probe 04 großflächig und mit verschiedenen Leistungsdichten belichtet. Dafür wurde das Laserlicht durch eine glatt abgeschnittene Multimode-Glasfaser zur Probe geführt und einige Mikrometer über der Probenoberfläche positioniert. Der Kerndurchmesser der Glasfaser (50 µm), deren numerische Apertur (0,22) und der Abstand zur Probe bestimmen damit die minimale Probenfläche, die belichtet werden kann. Die Glasfaser konnte bei konstantem Abstand zur Oberfläche in einem Bereich von vier Quadratmillimeter über die Probe bewegt

werden. Die Probe 04 wurde in vier weiträumig getrennten Probenbereichen strukturiert (vgl. Abschnitt 3.3.1.1).

**Tabelle 25:** *Belichtungsleistung und Abstand zwischen Glasfaser und Probenoberfläche für Probe 04 der Serie 14-03*

	<b>Bereich A</b>	<b>Bereich B</b>	<b>Bereich C</b>	<b>Bereich D</b>
Belichtungsleistung [ $\mu\text{W}$ ]	270	137	69	28
Abstand Faser/Probenoberfläche [ $\mu\text{m}$ ]	$28 \pm 4$	$40 \pm 4$	$48 \pm 4$	$30 \pm 4$

Die maximale laterale Ausdehnung der Strukturen betrug  $(1 \pm 0,1)$  mm. Die Glasfaser wurde mit einer Geschwindigkeit von  $(20 \pm 4)$   $\mu\text{m/s}$  über die Probe bewegt. Im Anschluß an die Belichtung wurde die gesamte Probe mit dem Fluoreszenzmarker behandelt. Die folgende Abbildung 4.29 zeigt die Fluoreszenzbilder.



**Abbildung 4.29:** *Fluoreszenzbilder der Aminoterpolymerfilme aus der Probenserie 14-03 (Balken = 100  $\mu\text{m}$ ):*

- a) Polymerfilm ohne FITC,*
- b) unbelichteter Polymerfilm mit FITC markiert,*
- c) - f) mit unterschiedlicher Leistung (28  $\mu\text{W}$  ... 270  $\mu\text{W}$ ) strukturierte und mit FITC markierte Bereiche der Probe 04*

Das Bild a) zeigt das Fluoreszenzbild einer nicht markierten Probe aus der Probenserie 14-03. Der Umstand, daß keine signifikanten hellen Bereiche zu erkennen sind, zeigt, daß der Amino-

terpolymerfilm selbst kein Fluoreszenzsignal unter den verwendeten Anregungs- ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) und Detektionsbedingungen (500 nm bis 550 nm) zeigt. In Abbildung 4.29 b) ist eine ebenfalls unbelichtete, jedoch FITC-markierte Probe zu sehen, die ebenfalls kein Fluoreszenzsignal zeigt. Folglich bindet der Fluoreszenzmarker FITC nicht an den unbelichteten Aminoterpolymerfilm.

Die mit unterschiedlicher Lichtleistung strukturierten Probenbereiche D bis A sind in der Abbildung 4.29 c) bis f) dargestellt und zeigen ein deutliches Fluoreszenzsignal. Der Kontrast der Strukturen im Fluoreszenzbild hängt stark von der verwendeten Belichtungsleistung ab.

Abbildung 4.29 c) zeigt eine klar gezeichnete helle Struktur auf dunklem Untergrund. Das Fluoreszenzsignal des an die belichteten Stellen des Aminoterpolymerfilmes gebundenen Markers FITC liefert die helle Struktur. Im Randbereich der Struktur ist ebenfalls ein Fluoreszenzsignal vorhanden. Durch das Streulicht wurden auch dort Aminfunktionalitäten freigelegt. Eine Erhöhung der eingestrahnten Lichtleistung (Abbildung 4.29 d)) erzeugt noch mehr Fluoreszenzsignal in den Bereichen um die eigentliche Struktur.

Abbildung 4.29 e) liefert ein ähnliches Bild mit dem Unterschied, daß das gesamte Bild hell erscheint und die geschriebene Struktur eine verringerte Intensität des Fluoreszenzsignals aufweist. Diese Invertierung des Kontrastes wird noch deutlicher, wenn man die mit der höchsten Lichtleistung geschriebene Struktur in Bild f) betrachtet. Dort ist die direkt belichtete Struktur als dunkles Kreuz auf heller Umgebung deutlich erkennbar.

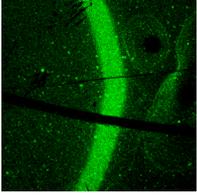
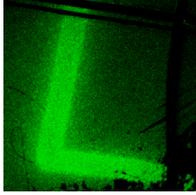
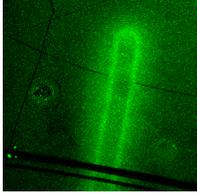
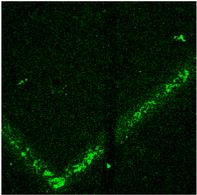
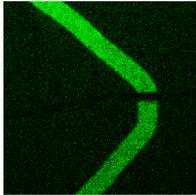
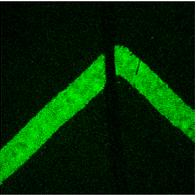
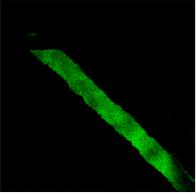
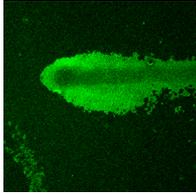
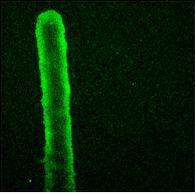
Setzt man die entstandenen Linienbreiten mit  $100 \mu\text{m}$  an und zieht die verwendete Schreibgeschwindigkeit von  $20 \mu\text{m/s}$  und die für den Probenbereich D verwendete Lichtleistung von rund  $28 \mu\text{W}$  hinzu, so läßt sich die für eine erfolgreiche photoinduzierte Strukturierung notwendige Energie pro Fläche nach folgender Gleichung abschätzen:

$$\frac{E_{\text{max}}}{\text{Fläche}} = 28 \mu\text{W} \cdot \frac{100 \mu\text{m}}{20 \mu\text{m/s}} \cdot \frac{1}{100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}} = 14 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2 \quad (4.2)$$

Diese Energie reicht aus, um so viele Aminfunktionalitäten freizulegen, daß die Struktur im Fluoreszenzbild klar zu erkennen ist.

Anhand der folgenden Messungen wurde untersucht, welche Intensität für ein Strukturierung notwendig ist und ob es einen signifikanten Zusammenhang zwischen der notwendigen Lichtleistung zur Erzeugung der Kontrastumkehr und der bei der Präparation eingesetzten Konzentration des Aminoterpolymers gibt. Dafür wurden Proben aus der Serie 09-07 eingesetzt, da in dieser Serie eine ausreichende Anzahl Proben mit unterschiedlichen Polymer-Konzentrationen zu Verfügung stand.

**Tabelle 26:** Fluoreszenzbilder FITC-markierter Aminoterpolymer-Proben unterschiedlicher Polymerkonzentrationen aus der Serie 09-07 (Bildgröße:  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ )

Konz. (Masse-%)	Fluoreszenzbilder der mit FITC markierten Proben		
2% 05-07:04	 ( $2,5 \pm 0,3$ ) $\mu\text{W}$	 ( $15 \pm 2$ ) $\mu\text{W}$	 ( $62 \pm 6$ ) $\mu\text{W}$
5% 05-07:19	 ( $2,2 \pm 0,3$ ) $\mu\text{W}$	 ( $15,7 \pm 1$ ) $\mu\text{W}$	 ( $35 \pm 7$ ) $\mu\text{W}$
10% 05-07:13	 ( $5 \pm 0,2$ ) $\mu\text{W}$	 ( $15 \pm 1$ ) $\mu\text{W}$	 ( $30 \pm 4$ ) $\mu\text{W}$

Aus dieser Serie von Fluoreszenzbildern wird deutlich, daß für geringe Belichtungsleistungen die Linien nicht durchgängig markiert werden. Die Leistung, die für durchgezeichnete Linien notwendig ist, scheint mit zunehmender Polymerkonzentration zu steigen. Zur Bestätigung dieser Aussage müssen jedoch weitere und umfassendere Messungen durchgeführt werden. Mittlere Lichtleistungen (etwa  $7,5 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2$ ) haben klar gezeichnete Linien zur Folge, wobei erste Anzeichen für den Einfluß von Streulicht auftreten. Das von der Multimode-Glasfaser kommende Laserlicht wurde nicht durch eine zusätzliche Optik auf die Probe fokussiert. Somit kann es zu Streulicht kommen, dessen Intensität bei mittleren Lichtleistungen ausreichen kann, um im Umkreis der Linie ebenfalls einige Aminfunktionalitäten freizulegen.

Für hohe Belichtungsleistungen tritt ein zusätzlicher Effekt auf: Von der Mitte der Linie her beginnend entstehen dunkle Bereiche. Diese Kontrastumkehr kann zwei mögliche Ursachen haben. Einerseits kann die Lichtdosis so hoch sein, daß das Polymer zerstört wird und keine Anbindung des Fluoreszenzfarbstoffes mehr möglich ist. Andererseits können die Aminfunktionalitäten in so hoher lateraler Dichte freigesetzt werden, daß die dann ebenfalls dicht liegenden Farbstoffmoleküle nichtstrahlend relaxieren können („fluorescence quenching“).

### 4.3.2 Nanometer-Skala

Die folgenden Ergebnisse zeigen Strukturen in Aminoterpolymerfilmen der Probenserie 14-03. Diese Strukturen wurde alle durch die Apertur der SNOM-Spitze belichtet.

Im Halbraum vor der SNOM-Spitze wurde vor der Strukturierung eine Lichtleistung von  $(425 \pm 25)$  nW gemessen. Da die Belichtung mit eingeschalteter SNOM-Regelung erfolgte, können nur mittlere Schreibgeschwindigkeiten angegeben werden. Um die SNOM-Spitze nicht zu beschädigen, wurde nämlich die Probe nur dann bewegt, wenn der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche innerhalb eines gewissen Toleranzbereichs dem Sollwert entsprach. Die resultierende Geschwindigkeit variierte deshalb etwas je nach Einstellzeit der Regelung bei jedem Schritt. Die folgende Tabelle faßt die Belichtungsparameter zusammen.

**Tabelle 27:** *Belichtungszeiten und Schreibgeschwindigkeiten während der Strukturierung der Probenstelle 6 der Probe 06 aus der Probenserie 14-03*

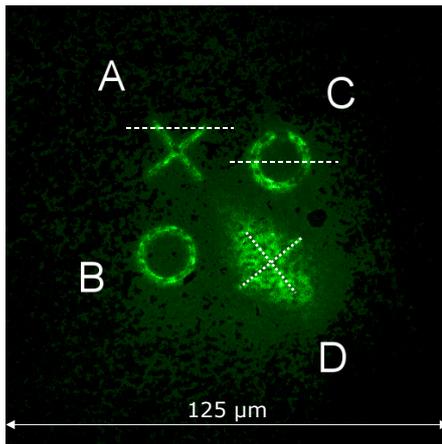
Figur		Schreibdauer [s]	Länge der Figur [µm]	Mittlere Schreibgeschwindigkeit [µm/s]
A	Kreuz	20,3	58,4	2,9
B	Kreis	20,3	47,9	2,4
C	Kreis	39,6	47,9	1,2
D	Kreuz	47,5	58,4	1,2

Die Länge der Figur entspricht dem von der SNOM-Spitze innerhalb der Schreibdauer zurückgelegten Weg. Die Länge der belichteten Struktur beträgt für das Kreuz 43,2 µm

Mit diesen Parametern wurden durch die Apertur der SNOM-Spitze vier Figuren belichtet. Die Figuren A und B wurden mit etwa gleicher Schreibgeschwindigkeit erzeugt, um die Vergleichbarkeit der resultierenden Linienbreite zu prüfen. Für die Figuren C und D wurde durch Halbierung der Schreibgeschwindigkeit die Lichtdosis, die auf das Polymer einwirkt, verdoppelt. Um zu prüfen, ob die Strukturierung eine Folge möglicher mechanischer Interaktionen zwischen der SNOM-Spitze und dem Polymerfilm ist, wurde eine der Linien (von links oben nach rechts unten) der Figur D ohne Scherkraftreglung erzeugt und die Spitze dabei einige hundert Nanometer über der Polymeroberfläche gehalten.

Im Anschluß an die Belichtung wurde die gesamte Probe mit dem Fluoreszenzfarbstoff FITC markiert. Die Abbildung 4.30 zeigt das mit einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (Leica TCS SP Confocal Laser Scanning Microscope, KLM) aufgezeichnete Fluoreszenzbild.

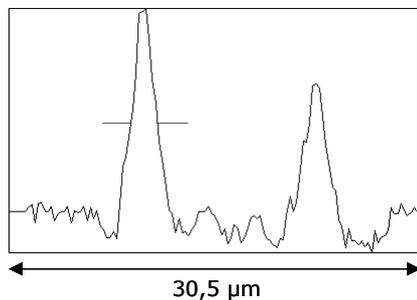
a)

**Abbildung 4.30:**

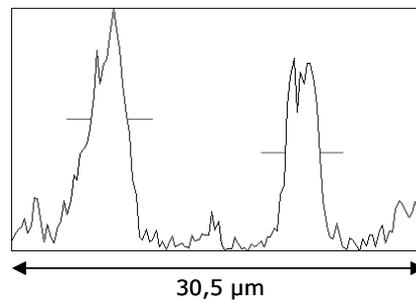
Fluoreszenzbild der Probe 06 der Probenserie 14-03

a) KLM – Fluoreszenzbild (Bildgröße  $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ )b) Profillinie durch A – Linienbreite =  $2 \mu\text{m}$ c) Profillinie durch C – Linienbreite =  $2,5 \dots 3 \mu\text{m}$ 

b)



c)

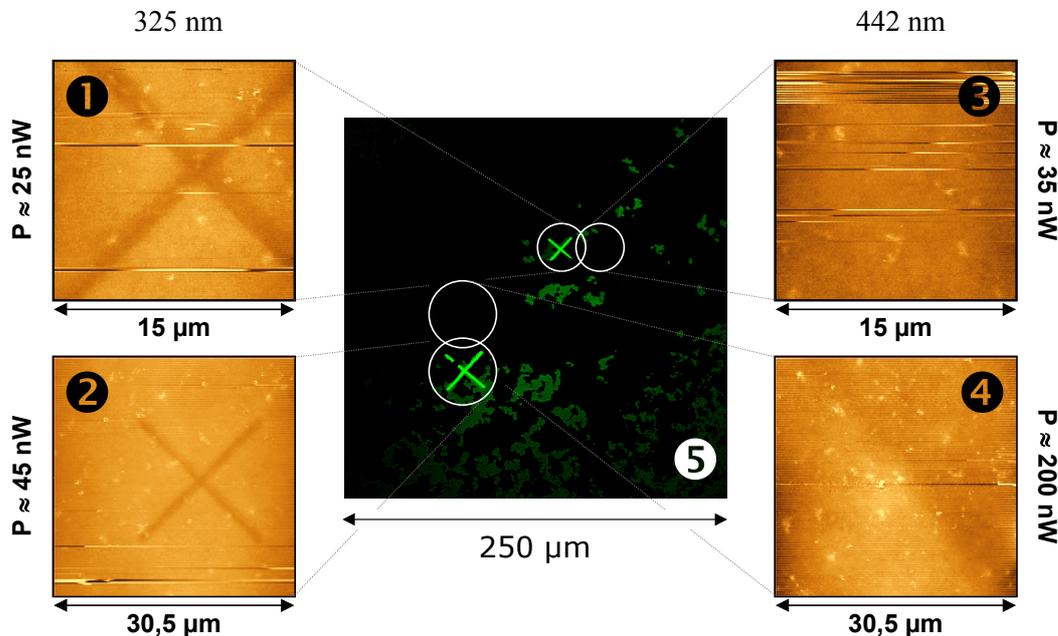


In Abbildung 4.30 a) sind die vier Figuren (A bis D) klar zu erkennen. Das Fluoreszenzsignal ist exakt an den Stellen vorhanden, die zuvor belichtet wurden. Entlang der Strecken, die die SNOM-Spitze ohne Lichtemission zurückgelegt hat, wurde kein Farbstoff an das Polymer gebunden. Es kann somit ausgeschlossen werden, daß die Aminfunktionalitäten durch eine Interaktion mit der „dunklen“ SNOM-Spitze freigesetzt werden. Das bestätigt auch die Struktur D in Abbildung 4.30 a). Die Belichtung der zweiten Linie (von links oben nach rechts unten) erfolgte mit zurückgezogener Spitze (einige hundert Nanometer) und somit ohne „mechanische“ Interaktion zwischen Spitze und Probe. Dieser Teil der Struktur zeigt dennoch ein Fluoreszenzsignal. Somit kann eine „mechanische“ Interaktion als Ursache für eine erfolgreiche Strukturierung mit der SNOM-Spitze ausgeschlossen werden.

Die SNOM-Spitze wird durch die Scherkraftregelung in einem Abstand von wenigen Nanometern über die Probenoberfläche geführt. Durch die Einstrahlung von Laserlicht in die Spitze erwärmt sich diese nachweislich (vgl. Abbildung 3.12). Somit stellt sich die Frage, ob die Strukturen durch die heiße SNOM-Spitze induziert werden. Bereits die Figur D aus Abbildung 4.30 a) stellt ein erstes Indiz dar, daß dies nicht der Fall ist.

Alle bisher in diesem Abschnitt gezeigten Strukturen wurden mit der 325-nm-Laserlinie geschrieben. Um zu klären, ob die Strukturierung durch die heiße SNOM-Spitze induziert werden kann, wurde für die Belichtung zusätzlich eine andere Wellenlänge benutzt. Die Messungen im Abschnitt 3.2.3 verdeutlichten bereits, daß die SNOM-Spitze sowohl bei der

Einstrahlung von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 325 nm als auch bei 442 nm eine vergleichbare Erwärmung zeigt. Deshalb wurde in diesem Experiment zusätzlich die 442-nm-Linie des HeCd-Lasers für die Belichtung eingesetzt.



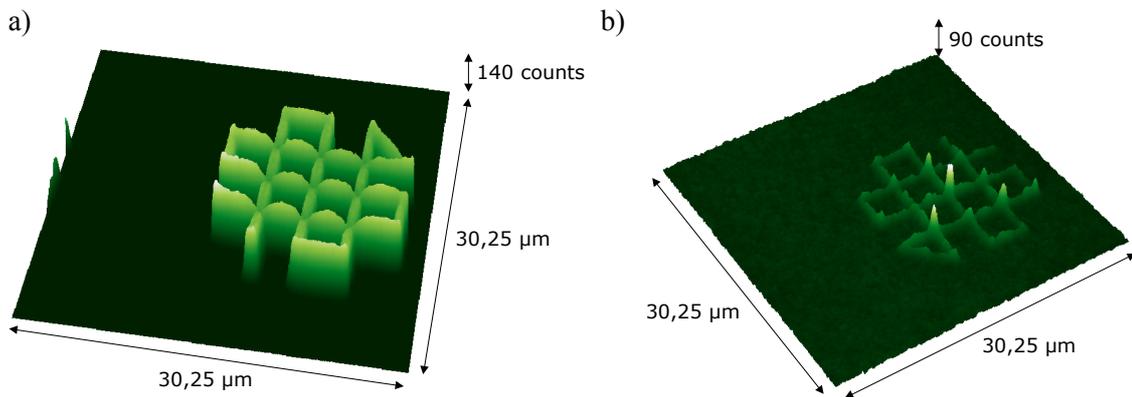
**Abbildung 4.31:** SNOM-Topographiebilder (❶... ❹) und zugehöriges Fluoreszenzbild (❺) der Aminoterpolymerfilmprobe 23-10:04 nach der Strukturierung mit 325-nm- (❶, ❷) und 442-nm-Laserlicht (❸, ❹)

#### Höhenunterschiede zwischen Polymeroberfläche und Struktur

- |   |  |
|---|--|
| ❶): $\Delta z = (2,7 \pm 0,3) \text{ nm}$ | ❷) $\Delta z = (2,8 \pm 0,3) \text{ nm}$ |
| ❸) $\Delta z < 1 \text{ nm}$              | ❹) $\Delta z < 0,7 \text{ nm}$           |

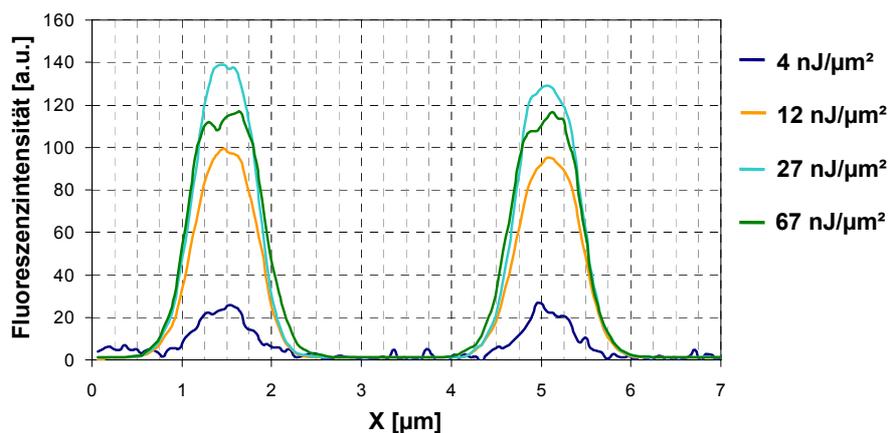
Die Abbildung 4.31 zeigt für beide untersuchten Lichtleistungen der 325-nm-Laserlinie klare Topographiebilder der belichteten Strukturen. Im Fluoreszenzbild heben sich die beiden Kreuze deutlich vom Hintergrund ab. In den Bereichen, in denen Strukturen mit 442-nm-Laserlicht belichtet wurden, ist keines der Muster in der Topographie erkennbar. Das Fluoreszenzbild bestätigt den Negativ-Test – auch dort sind die gesuchten Muster nicht detektierbar. Da für beide untersuchten Wellenlängen die SNOM-Spitze vergleichbar heiß wird und nur mit der 325-nm-Laserlinie erfolgreich Strukturen erzeugt werden können, ist die von der Spitze abgestrahlte Wärme nicht die Ursache für das Freilegen der Aminfunktionalitäten.

Die folgenden Ergebnisse zeigen den Einfluß der bei der Belichtung ins Polymer eingetragenen Energie auf die resultierende Strukturbreite im Fluoreszenzbild. Die verwendete Lichtleistung wurde konstant gehalten und nur die Schreibgeschwindigkeit variiert. Das heißt, für geringere Schreibgeschwindigkeiten verweilt die SNOM-Spitze länger über einem Flächenelement und somit wird trotz konstanter Leistung mehr Energie pro Fläche in den Polymerfilm eingetragen.



**Abbildung 4.32:** Fluoreszenzbilder der Aminoterpolymerfilmprobe 09-07:14 nach der Strukturierung mit 325-nm-Laserlicht (ca. 15 nW) für die beiden Schreibgeschwindigkeiten 0,3  $\mu\text{m/s}$  (a) und 4,94  $\mu\text{m/s}$  (b)

In Abbildung 4.32 b) ist das Gitter-Muster klar zu erkennen. Die Kreuzungspunkte der Linien weisen dabei ein größeres Fluoreszenzsignal als die Linien selbst auf, d.h., durch die zweifache Belichtung konnten mehr Aminofunktionalitäten freigelegt werden. Im Gegensatz dazu zeigt das mit deutlich geringerer Geschwindigkeit geschriebene Muster in Abbildung 4.32 a) entlang der Linien ein stärkeres Fluoreszenzsignal als Abbildung 4.32 b). In den Kreuzungspunkten der Linien ist aber die Fluoreszenz reduziert, und entlang der Linien erscheint ein dunkler „Mittelstreifen“. Beide Effekte deuten auf die bei hohen Belichtungsenergien auftretende Kontrastumkehr hin.



**Abbildung 4.33:** Intensitätsprofile der Fluoreszenzbilder der mit unterschiedlichen Schreibgeschwindigkeiten belichteten Strukturen

Die Intensitätsprofile in Abbildung 4.33 machen die Entwicklung der Fluoreszenzintensität als Funktion der eingestrahlten Energie anschaulich. Die kleinste Energie erzeugt das geringste Fluoreszenzsignal. Mit steigender eingetragener Dosis nimmt das Signal zu. Die höchste untersuchte Energiedichte ( $67 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2$ ) führt wiederum zu einer geringeren Fluoreszenzintensität. Der linke Peak zeigt zudem zwei Maxima und bestätigt damit die in Abbildung 4.32 a) sichtbare dunkle Linie innerhalb der hell fluoreszierenden Linie. Die Auswertung aller Intensitätsprofile liefert die folgenden Linienbreiten.

**Tabelle 28:** Zusammenstellung der Belichtungsleistungen, Schreibgeschwindigkeiten und der daraus resultierenden Linienbreiten im Fluoreszenzbild für die Probe 09-07:14

Muster	Belichtungsleistung** [nW]	Schreibgeschw. [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]	mittlere Dosis** [ $\text{nJ}/\mu\text{m}^2$ ]	Linienbreite [nm]	
				horizontal	vertikal
D2	$75 \pm 5$	0,59	128	$1205 \pm 43$	$1086 \pm 24$
D3	$145 \pm 75$	5,24	47	$1019 \pm 48$	$805 \pm 38$
D5 - ①	$15 \pm 5$	1,69	8,9	$872 \pm 39$	$779 \pm 38$
D5 - ②	$15 \pm 5$	0,73	20,6	$958 \pm 40$	$818 \pm 22$
D5 - ③	$15 \pm 5$	0,30	50,0	$1066 \pm 32$	$892 \pm 37$
D5 - ④	$15 \pm 5$	4,94	3,0	$655 \pm 89$	$588 \pm 44$
A1*	$< 50$	0,74	$< 67,2$	$583 \pm 26$	$487 \pm 35$
* dieses Muster wurde mit einer anderen SNOM-Spitze geschrieben					
** im Halbraum vor der SNOM-Spitze gemessen und aus dieser Fernfeldmessung berechnet					

Diese Zusammenstellung liefert für die vertikalen Linien signifikant kleinere Linienbreiten. Das Verhältnis zwischen den Breiten vertikaler und horizontaler Linien beträgt dabei  $0,86 \pm 0,04$ . Da dieses Verhältnis sowohl für unterschiedliche SNOM-Spitzen als auch über eine Vielzahl von Optimierungsschritten beim Faser-Faser-Koppeln hinweg konstant blieb, können Effekte wie Polarisationsabhängigkeiten und Spitzengeometrie nahezu ausgeschlossen werden.<sup>iv</sup> Als mögliche Ursachen kommen die X-Y-Kalibrierung des Scan-Tisches und die X-Y-Kalibrierung des konfokalen Laser-Scanning Mikroskops in Betracht, die mit Referenzproben eingehender geprüft werden sollten.

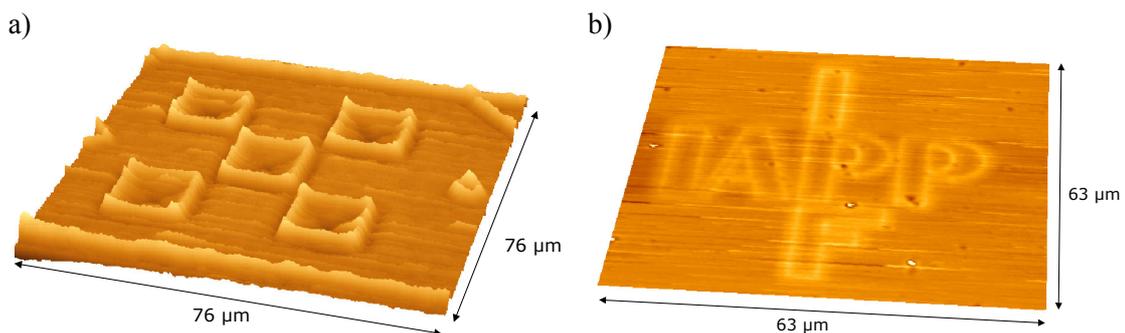
<sup>iv</sup> Das Licht des HeCd-Lasers wurde in ein Glasfaserstück eingekoppelt und das andere Ende über einen Faser-Faser-Koppler (Firma Siecor) mit der Faser verbunden, die zur SNOM-Spitze führte. Dabei können die beiden Glasfasern leicht gegeneinander verdreht werden, so daß eine Erhaltung der Polarisationsrichtung über mehrere Kopplungsversuche nahezu ausgeschlossen werden kann.

## 4.4 Lithographie

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß die untersuchten Strukturierungsmethoden nicht nur für einfache geometrische Formen, wie Linien und Kreise, geeignet sind, sondern damit auch recht komplexe Muster generiert werden können.

### 4.4.1 Mikrometer-Skala

Für die Lithographie auf der Mikrometer-Skala kam der in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebene experimentelle Aufbau zum Einsatz. Das UV-Licht des HeCd-Lasers wurde mit dem Objektiv auf die Polymerprobe fokussiert. Durch die Scangeschwindigkeit konnte die Belichtungsdosis variiert werden. Die beiden folgenden Grafiken veranschaulichen anhand zweier ausgewählter Muster das Potential dieser Belichtungsmethode. Der Nachweis der erfolgreichen Strukturierung erfolgte durch die Messung von Transmissionsbildern für ausgewählte Wellenlängenbereiche.

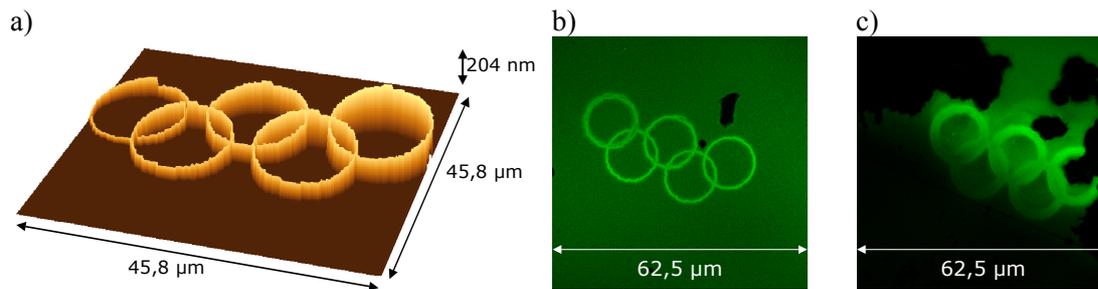


**Abbildung 4.34:** Transmissionsbilder eines strukturierten Aminoterpolymers (13-02:03) (a) und eines Diazosulfonat-Terpolymerfilmes (06-11:18) (b) im Wellenlängenintervall 310 nm bis 390 nm

In Abbildung 4.34 a) sind fünf quadratische Bereiche strukturiert worden, die jeweils eine gegenüber dem unbelichteten Aminoterpolymer erhöhte Transmission aufweisen. Durch die Variation der Schreibgeschwindigkeit zur Mitte der Quadrate hin konnte gezielt ein Transmissionsprofil erzeugt werden. Das Diazosulfonat-Terpolymer in Abbildung 4.34 b) wurde mit den Initialen der beiden am Projekt beteiligten Institute (IAPP ... Institut für Angewandte Photophysik, IPF ... Institut für Polymerforschung e.V.) versehen. Dabei wurden die Umriss der Buchstaben belichtet. Diese erscheinen im Transmissionsbild hell, da durch die Belichtung die UV-Absorptionsbande zerstört wurde.

#### 4.4.2 Nanometer-Skala

Die Lithographie auf der Nanometer-Skala ist mit der klassischen Belichtung durch ein Objektiv nicht realisierbar. Die folgenden Ergebnisse wurden ausschließlich mit dem SNOM erzeugt, d.h., es wurde durch die Apertur der SNOM-Spitze belichtet. Damit sind die Abmessungen der Apertur und die Qualität der Metallisierung (zur Unterdrückung von Streulicht) maßgeblich für die Größe der entstehenden Strukturen verantwortlich.



**Abbildung 4.35:** 3D-Topographie entlang der Ringe während der Belichtung gemessen (a) und Fluoreszenzbild (b, c) der mit FITC markierten Aminoterpolymer-Probe 09-07:14

Die in Abbildung 4.35 gezeigten olympischen Ringe wurden in eine ca. 90 nm dicke Aminoterpolymer-Schicht geschrieben. Der linke obere Ring wurde mit verringerter Schreibgeschwindigkeit erzeugt und erscheint somit breiter als die anderen Ringe. Die hierbei verwendete SNOM-Spitze wurde nach der ersten Belichtung beschädigt, was sich in einer wesentlich dickeren Linienstärke der Ringe äußert, die anschließend belichtet wurden (vgl. Abbildung 4.35 c)).

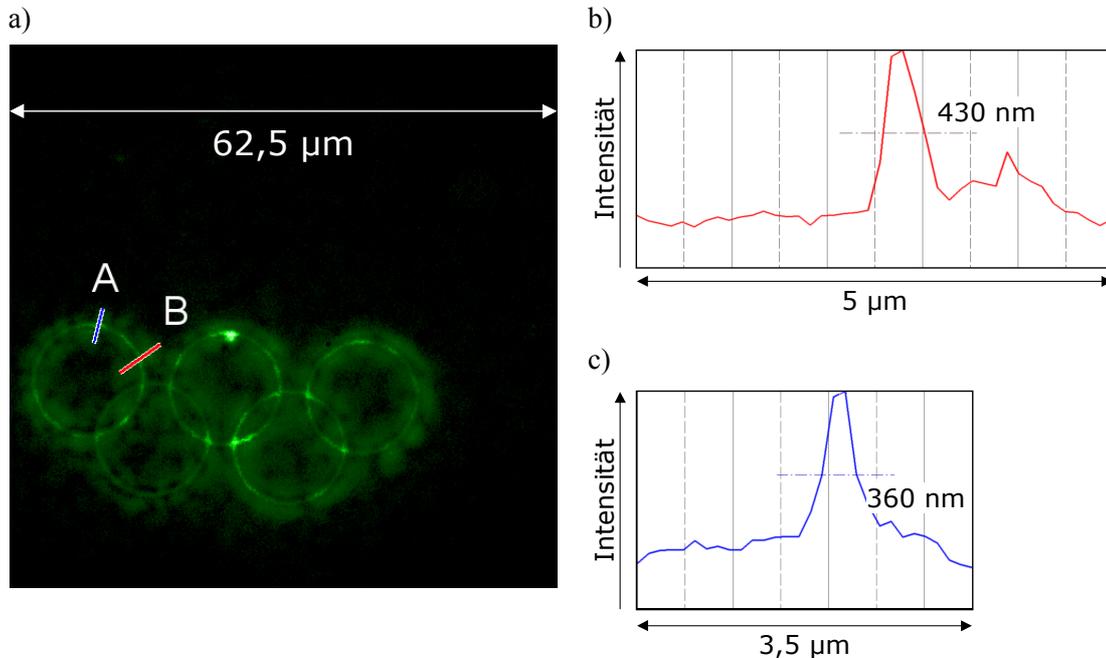
Mit einer SNOM-Spitze, die einerseits eine recht kleine Apertur aufwies, aber andererseits keine geschlossene Metallisierung hatte, wurde die folgende Messung durchgeführt.

**Tabelle 29:** Belichtungszeiten und Schreibgeschwindigkeiten während der Strukturierung der Probenstelle 6 der Probe 06 aus der Probenserie 14-03

Figur	Schreibdauer [s]	Länge der Figur [µm]	Mittlere Schreibgeschwindigkeit [µm/s]
Olympische Ringe	331	295	0,9

Die Länge der Figur entspricht dem von der SNOM-Spitze zurückgelegten Weg innerhalb der Schreibdauer. Die Länge der belichteten Struktur beträgt 205 µm.

In Abbildung 4.36 sind deutlich die dünnen hellen Ringe auf dem strukturierten und mit FITC markierten Aminoterpolymerfilm zu erkennen. Die exemplarische Auswertung zweier Profile durch die dünnen Linien des Fluoreszenzbildes ergibt eine Linienbreite von 360 nm bzw. 430 nm. Der leuchtende Saum entsteht durch das noch mit ausreichender Leistung vorhandene Streulicht.



**Abbildung 4.36:** Fluoreszenzbild (a) der Probenstelle 4 der Probe 14-03:07 und zwei Intensitätsprofile (b, c) durch einen der fünf olympischen Ringe

Obwohl die Leistung (ca.  $1,4 \mu\text{W}$  im Halbraum vor der Spitze) deutlich höher als bei der Strukturierung der Figures in Abbildung 4.30 war, ist keine Kontrastumkehr im Fluoreszenzsignal zu erkennen. Dafür müssten dunklere Linien innerhalb der hellen zu sehen sein oder zumindest an den Schnittpunkten der Kreise dunkle Punkte, da in diesen Bereichen die doppelte Energie pro Flächeneinheit eingetragen wurde. Es kann davon ausgegangen werden, daß der größte Teil der Leistung weit oberhalb der Probe von der SNOM-Spitze durch den nicht vollständig geschlossenen Metallmantel abgestrahlt wurde und somit an der eigentlichen Apertur nur eine weit geringere Leistung zur Verfügung stand. Das erklärt die fehlende Kontrastumkehr.



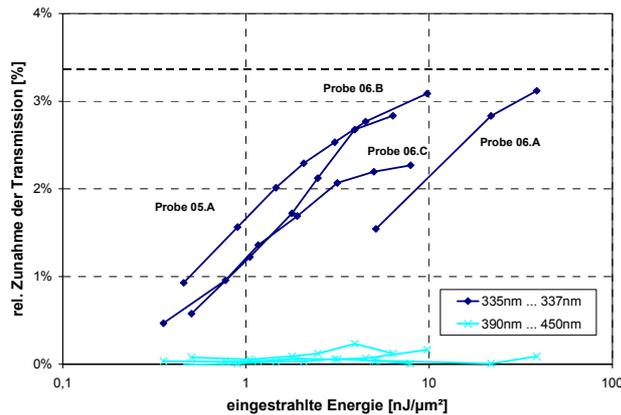
# Kapitel 5

## Diskussion und Ausblick

*Nachdem das vorangegangene Kapitel die einzelnen Ergebnisse der Messungen vorgestellt hat, sollen diese im folgenden nun zusammengefaßt und diskutiert werden sowie künftige Entwicklungen skizziert werden. Ausgehend von den Ergebnissen der optischen Transmissionsänderungen wird die für die Strukturierung notwendige Energie berechnet und eine Abschätzung der Quanteneffizienz durchgeführt. Die Leistungsfähigkeit der untersuchten Methoden zum Nachweis der erfolgten Strukturierung werden ebenso diskutiert wie das Anwendungspotential der optischen Nahfeldlithographie.*

In bisher veröffentlichten Arbeiten wurden Diazosulfonat-Terpolymere in Lösungen betrachtet und die Auswirkung der Belichtung anhand von Absorptions- und NMR-Spektren untersucht ([77]-[79]). Im Rahmen der nun vorliegenden Arbeit wurde erstmals die photoinduzierte Modifikation von ultradünnen Schichten dieser Polymere studiert.

Ausgehend von Messungen an makroskopischen Probenbereichen konnten photoinduzierte Veränderungen im optischen Absorptionsverhalten nachgewiesen werden. Sowohl der verwendete experimentelle Aufbau für die Belichtung als auch die Detektion mit dem 2-Strahl-Spektralphotometer erwiesen sich als geeignet. Es konnte deutlich der Abbau der UV-Absorptionsbande der Diazosulfonat-Terpolymerfilme gezeigt und quantitativ untersucht werden. Dabei kamen Belichtungsleistungen zum Einsatz, die um mehr als eine Größenordnung (0,26 ... 7,8 mW) variierten. Durch eine geeignete Wahl der Belichtungszeiten konnten Lichtdosen von 0,35 ... 38,7 nJ/µm<sup>2</sup> eingebracht und deren Auswirkung auf die Absorptionsänderung der Polymerfilme direkt festgestellt werden.



**Abbildung 5.1:**

relative Änderung der opt. Transmission eines ultradünnen Diazosulfonat-Terpolymerfilmes in ausgewählten Wellenlängenbereichen als Funktion der eingestrahlten Energie (vgl. Abbildung 4.3)

Diese Messungen deuten darauf hin, daß die eingebrachte Energie und nicht die Leistung (sofern diese unterhalb 2,5 mW liegt) entscheidend für die Modifikation der optischen Eigenschaften dieser Diazosulfonat-Terpolymeren ist. Die weiter unten diskutierten Ergebnisse der Belichtung durch die SNOM-Spitze zeigen ein ähnliches Verhalten für die Aminoterpolymerfilme. Das Verhalten ist konsistent mit der Annahme, daß die Absorption eines Photons mit einer festen Wahrscheinlichkeit  $\eta$  (Quantenausbeute) zum Bindungsbruch führt. Für das Diazosulfonat-Terpolymer wurde eine Abschätzung der Quantenausbeute für den photoinduzierten Bindungsbruch durchgeführt (vgl. Anhang A), die für die untersuchten Proben einen Wert  $\eta = (12 \pm 6) \%$  ergab. Entsprechende Messungen sind an den Aminoterpolymeren noch durchzuführen, um auch hier eine Abschätzung der Quantenausbeute geben zu können. Dies ist eine wichtige Grundlage für eine Reduktion der bei der Belichtung erreichbaren Strukturweiten, da somit alternative Strukturierungsmöglichkeiten (z.B. Feldüberhöhung an Metallspitzen, Zwei-Photonenabsorption) auf ihren möglichen Einsatz hin überprüft werden können.

Um auf mikroskopischer Skala Strukturen, nachzuweisen wurden verschiedene Ansätze verfolgt:

(i) *Nachweis einer optischen Modifikation (analog zu den obigen Messungen)*

Diese Methode wurde nur zur Untersuchung der Wirkung von hohen Lichtdosen (2 ... 150  $\mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ ) eingesetzt, da sie sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht mit der sonst erforderlichen Empfindlichkeit realisieren ließ.

Für eine aussagekräftige Messung ist eine ausreichende Intensität des durch die Probe transmittierten Lichtes notwendig. Diese sollte dabei aber das Polymer nicht modifizieren. Das heißt, die Detektion des transmittierten Lichtes muß sehr effektiv erfolgen, was im verwendeten Aufbau nicht realisierbar war. Als größter Mangel stellte sich die ineffiziente Einkopplung des Lichtes in die Detektionsfaser heraus, die ihre Ursache in den stark unterschiedlichen numerischen Aperturen von Objektiv und Glasfaser hat. Durch Ersetzung der Faser durch ein zweites (an die NA der Belichtungsoptik angepaßtes) Objektiv zum Sammeln des transmittierten Lichtes könnte die Empfindlichkeit um mindestens zwei Größenordnungen gesteigert werden. Zusätzlich könnten eine bessere Einkopplung in den Monochromator sowie eine sensitivere, rauschärmere CCD-Kamera die Detektionsempfindlichkeit nochmals um etwa den Faktor 10 verbessern. Mit diesen

Verbesserungen am Meßaufbau könnten auch weit geringere Unterschiede als bisher in der Transmission spektral, örtlich und zeitlich untersucht werden.

(ii) *Nachweis der Modifikation von Aminoterpolymeren durch Fluoreszenzmarkierung*

Diese Methode erwies sich als sehr sensitiv, wenn auch in der Anwendung etwa umständlich, da immer mindestens drei Schritte notwendig sind: erstens die Strukturierung, zweitens die Fluoreszenzmarkierung und drittens der Nachweis des Fluoreszenzfarbstoffes. Die gewählten Farbstoffkonzentrationen und Einwirkzeiten wurden aus der Literatur übernommen und sind nur mit Einschränkungen auf andere Polymersysteme übertragbar. Die eingesetzten Konzentrationen erwiesen sich als brauchbar, auch wenn teilweise größere zusammenhängende Bereiche des unbelichteten Aminoterpolymers eine Bindung mit dem Farbstoff eingingen. Durch gründliche Anwendung der Wasch- und Reinigungsschritte können diese Nebeneffekte minimiert werden.

Die gemessene Fluoreszenzintensität steigt zunächst mit der eingestrahnten Energie an, um dann aber schließlich wieder abzunehmen. Der Grund für diese Kontrastumkehr ist vermutlich eine zu hohe lokale Dichte der Farbstoffmoleküle. Die Beobachtung, daß bei der Verwendung höherer Konzentrationen der FITC-Lösung die Kontrastumkehr bereits bei geringeren Belichtungsenergien einsetzt, bestätigt, daß der Effekt nicht durch eine photothermische Zerstörung des Polymers bedingt ist. Der Fluoreszenznachweis wurde in einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop durchgeführt, dessen beugungsbegrenzte Auflösung für die untersuchten Strukturen ausreichend war. Alternativ könnte das SNOM verwendet werden, indem durch die Apertur der Spitze nur der zu messende Bildpunkt lokal beleuchtet wird. Das Fluoreszenzsignal kann dann im Fernfeld detektiert werden [55]. Diese Methode verringert einerseits das großflächige Ausbleichen des Farbstoffes, ermöglicht auf der anderen Seite (z.B. bei Einsatz einer Durchflußzelle für den Farbstoff) aber auch den Nachweis ohne Ausbau der Probe aus dem Gerät. Für transparente Proben ist die STED-4Pi-Mikroskopie (engl.: stimulated emission depletion, STED) eine weitere, wenn auch sehr aufwendige Alternative, um das Beugungslimit zu überwinden ([80]-[82]).

(iii) *Nachweis der topographischen Veränderungen mit einer AFM- oder SNOM-Spitze*

Mit dem AFM können topographische Modifikationen der Polymeroberfläche mit hoher Auflösung abgebildet werden. Das kann nur im Anschluß an die Belichtung erfolgen. Im Gegensatz dazu ermöglicht das SNOM die Untersuchung der Probentopographie simultan zur Belichtung.

(iv) *Raman-Spektroskopie*

Die Raman-Spektroskopie war weder selektiv noch sensitiv genug, um die Strukturen in den untersuchten Aminoterpolymerfilmen nachzuweisen.

(v) *Röntgen-Photoelektronenspektroskopie*

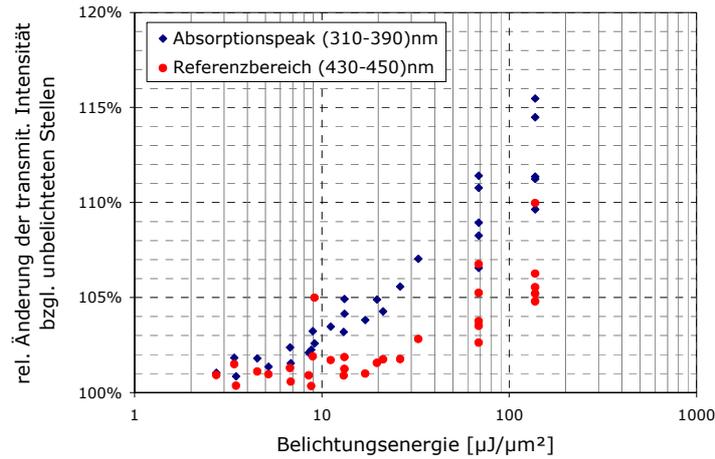
Für die Diazosulfonat-Terpolymere wurde selektive Metallisierung und anschließende Analyse mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie getestet. Auch in der Literatur wurde bereits berichtet, daß die Bestrahlung mit Licht Einfluß auf die Metallisierung von Oberflächen hat ([83], [84]). Die Metallisierung zeigte am untersuchten Polymer-system nicht den gewünschten Erfolg, da die Markierung mit Silber-Ionen an den Diazosulfonat-Terpolymerfilmen nicht selektiv genug auf die unbelichteten Stellen beschränkt bleibt, sondern Silber, wie durch XPS nachgewiesen wurde, auch an belichtete Filme bindet [67].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen betrafen die Strukturierung in zwei weit getrennten Dosisbereichen:

(i) *Strukturen in Diazosulfonat-Terpolymerfilmen durch Fernfeldbelichtung hoher Dosen*

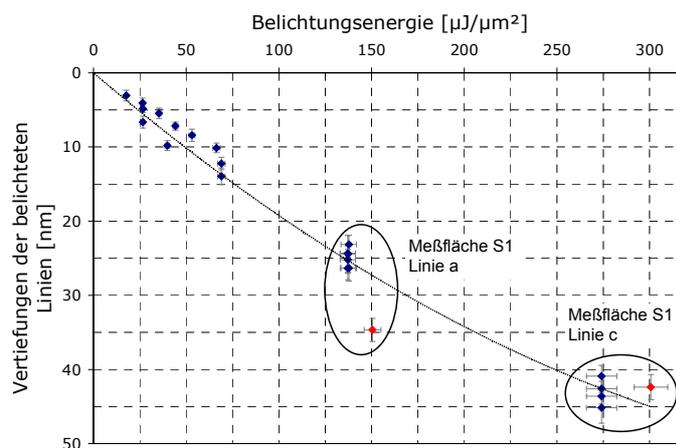
In Diazosulfonat-Terpolymerfilmen wurden Strukturen durch Fernfeldbelichtung mit hohen Dosen von 2 ... 300  $\mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  erzeugt. Untersucht wurde dabei sowohl die Veränderung der Topographie als auch die Auswirkungen auf die optischen Transmissions-eigenschaften.

Die folgende Grafik zeigt die Zunahme der Transmission sowohl im Wellenlängeninter-vall des Absorptionspeaks als auch für größere Wellenlängen.



**Abbildung 5.2:** relative Änderung der Transmission als Funktion der eingestrahnten Energie für einen Diazosulfonat-Terpolymerfilm (vgl. Abbildung 4.11)

Die Ergebnisse dieses Experimentes lieferten die wichtige Information, daß es Energiedichten gibt, oberhalb derer die Veränderungen des Polymers nicht mehr ausschließlich zum Abbau des Absorptionspeaks führen. Welcher Art diese Veränderungen sind, konnte anhand der Topographiemessungen verdeutlicht werden. Dafür wurden Energiedosen im Bereich von 10 ... 300  $\mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  auf Diazosulfonat-Terpolymerfilme eingestrahlt und die Auswirkungen mit dem AFM untersucht. Die folgende Abbildung zeigt deutlich das Schrumpfen des Polymerfilms, das für höhere Energien sogar einer teilweisen Entzersetzung des Substrats entspricht.



**Abbildung 5.3:** Schichtdickenänderung der Diazosulfonat-Terpolymerschichten als Funktion der eingestrahnten Lichtenergie (vgl. Abbildung 4.18)

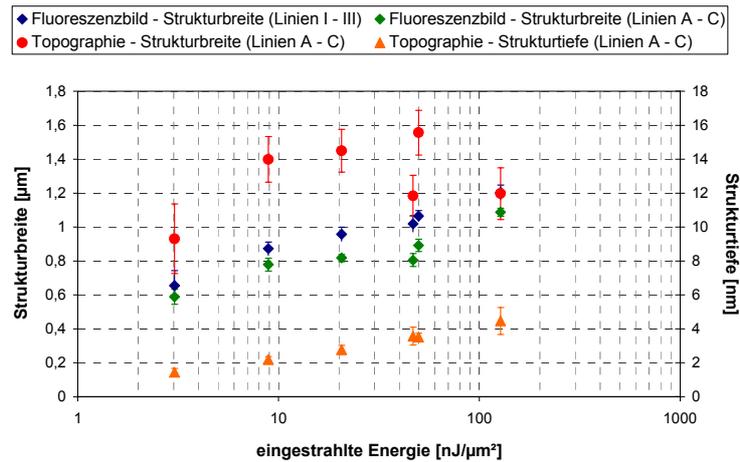
Die Messungen zeigen, daß es ab einer Schwellenenergie von etwa  $275 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  zur Ausbildung von Polymerclustern kommt (vgl. Abbildung 4.22), deren Größe mit weiter steigender Energie zunimmt. Andere Arbeitsgruppen berichteten ebenfalls über Entnetzungserscheinungen bei der Bestrahlung mit hohen Lichtenergien aus einer Xe-Lampe, wobei die Dosen nicht exakt quantifiziert werden konnten [85]. Lichtinduzierte Topographieänderungen wurden ebenso für Photolacke und photoaktive Polymere auf mikroskopischer Skala beobachtet und gezielt eingesetzt (z.B. Erzeugung von Gitterstrukturen) ([86]-[89]). Die mit dem SNOM in einem Photolack erzeugten Strukturen ließen sich in der Topographie bereits vor dem notwendigen Entwicklungsschritt nachweisen [90]. Die leistungsabhängige Topographieänderung eines photosensitiven Polymers wurde als eine weitere Methode zur Charakterisierung von Nahfeldsonden vorgeschlagen ([91], [92]). Für Azobenzene-Polymerfilme konnte die trans-cis-Photoisomerisierung direkt anhand der Topographieänderung nachgewiesen werden [93].

(ii) *Strukturen in Aminoterpolymerfilmen durch Nahfeldbelichtung geringer Dosen*

Aminoterpolymerfilme wurden durch die Apertur einer SNOM-Spitze mit Dosen von  $3 \dots 100 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2$  belichtet. Das SNOM bietet nicht nur den Vorteil einer über die Beugungsgrenze hinausgehenden Auflösung, sondern erlaubt auch die unmittelbare Erfassung der Proben-topographie. Anschließend wurden die erzeugten Strukturen durch Fluoreszenzmarkierung sichtbar gemacht.

Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß die entstandenen Strukturen weder eine Folge der mechanischen Interaktion der Spitze mit dem Polymer noch der Erwärmung der Spitze durch das eingestrahlte Licht waren.

Die Messungen an den Aminoterpolymer-Schichten ermöglichten den direkten Vergleich der Linienbreiten im Fluoreszenzbild und jener in der Topographie. Die folgende Abbildung faßt dazu die Meßergebnisse aus den Tabellen 24 und 28 zusammen und stellt die resultierende Strukturbreite als Funktion der eingestrahnten Energie dar. Zusätzlich ist die durch die Belichtung hervorgerufene "Schrumpfung" des Polymerfilmes eingetragen.



**Abbildung 5.4:** *Strukturweiten im Fluoreszenz- und Topographiebild sowie die Schichtdickenänderung der Aminoterpolymerfilme als Funktion der eingestrahlten Lichtenergie (vgl. Tabelle 24 u. Tabelle 28)*

Diese Abbildung verdeutlicht den signifikanten Zusammenhang zwischen der Strukturweite und der eingestrahlten Energie. Über nahezu zwei Größenordnungen der Energiedosen nehmen die Strukturweite und -tiefe näherungsweise mit dem Logarithmus der eingestrahlten Energie zu. Der qualitative Verlauf der Strukturverbreiterung läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß zuerst in der Mitte der Struktur die vollständige Freilegung der Aminfunktionalitäten erfolgt und durch den weiteren Energieeintrag die Struktur über die Randbereiche hinaus wächst. Demzufolge sollte in künftigen Messungen der Einfluß kleinerer Energiedosen genauer untersucht werden.

Die Messungen zeigten, daß bei detektierbarer Topographieänderung anschließend die Strukturen auch stets durch Fluoreszenzmarkierung sichtbar gemacht werden können. Mit der Topographiemessung steht also eine einfache Möglichkeit zum indirekten Nachweis der Freilegung der Aminfunktionalitäten zur Verfügung. Die für die Regelung eingesetzte Detektion der Scherkraft ist dabei nicht nur auf reine Topographieänderungen, sondern auch auf andere Änderungen der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe sensitiv. Ob es sich bei der gemessenen "Topographieänderung" um ein wirkliches Schrumpfen des Polymers oder eine Veränderung der Wechselwirkung zwischen Spitze und Polymer handelt, muß genauer untersucht werden [94]. In diesem Zusammenhang seien exemplarisch die Anziehungskräfte zwischen Probe und Spitze [95] sowie das Oberflächenpotential erwähnt, das durch eine sogenannte Kelvin-Messung bestimmt werden kann ([96]-[98]).

Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch die Verwendung einer Nahfeldsonde Strukturen mit einer Linienbreite von weniger als 400 nm erzeugt und durch Fluoreszenzmarkierung gezeigt werden.

Die Verringerung der Strukturbreiten durch die Verwendung optischer Nahfeldsonden wurde schon in einigen anderen Beispielen erfolgreich demonstriert ([99], [100]). Ein wichtiger Vorteil der optischen Nahfeld-Lithographie besteht darin, daß die Auflösung fast ausschließlich durch die Apertur bestimmt wird. Für die Serienanwendung ist der verwendete Aufbau aufgrund der seriellen Erzeugung der Strukturen nicht praktikabel. Es gibt jedoch Ansätze für die Fertigung ganzer Arrays von Nahfeldsonden [101], die dann die parallele Belichtung gleicher Strukturen ermöglichen können. Weitere nicht zu vernachlässigende Punkte, die das Erreichen der minimalen Strukturbreite behindern, sind Streulicht und Rückreflexionen. So kommt es durch Streuprozesse innerhalb der Polymerschicht zu einer Verbreiterung der belichteten Zone, welche wiederum größere Strukturen zur Folge hat. Ebenso kann an optischen Grenzschichten Licht reflektiert werden und somit erneut zur Belichtung beitragen.

Die Erzeugung von Strukturen mit Linienbreite kleiner als 100 nm stellt sehr hohe Anforderungen an die Größe der SNOM-Spitzenapertur. Die reproduzierbare Herstellung von Aperturen mit einem Durchmesser um 100 nm und kleiner bereitet nach wie vor erhebliche Probleme. Deshalb sollten auch alternative Methoden der Nahfeld-Lithographie untersucht werden. Als eine Möglichkeit kommt dabei die Ausnutzung der Feldüberhöhung an metallischen Nano-Partikeln in Frage. Diese Cluster konzentrieren die eingestrahlte Energie auf einem räumlich stark eingegrenzten Bereich und sollten damit lokal Energiedichten erzeugen können, die für die Strukturierung ausreichen. Da auch zwangsläufig Bereiche um den Nano-Partikel herum belichtet werden, muß die Verstärkung so groß sein, daß ein hinreichend hoher Kontrast in den Energiedosen entsteht. Erste Strukturierungsversuche dazu zeigten jedoch keinen Erfolg. Dies könnte einerseits an einer nicht ausreichenden Verstärkung bei der genutzten Wellenlänge (325 nm) liegen. Es ist ebenso möglich, daß durch die inhomogene Intensitätsverteilung des eingestrahlt Lichtes an einigen Stellen Energiedosen erreicht wurden, die allein schon zur Strukturierung ausreichen.

Diese Probleme würden nicht auftreten, wenn man den Effekt der Zwei-Photonen-Absorption ausnutzen könnte. Für hohe Intensitäten besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß in einem Molekül gleichzeitig zwei Photonen absorbiert werden. Das bedeutet, daß bei der doppelten Wellenlänge der Absorptionsbande eingestrahlt werden muß. In diesem Wellenlängenbereich ist die lineare Absorption der Diazosulfonat-Terpolymere und die der Aminoterpolymere vernachlässigbar, so daß eine direkte Strukturierung ausgeschlossen werden kann. Da die Wahrscheinlichkeit des Zwei-Photonen-Prozesses quadratisch mit der Intensität zunimmt, findet auch eine effektivere Fokussierung statt. Gleichzeitig ist die Fokustiefe stark reduziert. Dadurch könnten sogar dreidimensionale Strukturen in der Polymerschicht erzeugt werden.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Die letzten Jahrzehnte brachten eine rasante Entwicklung in allen Bereichen der Technik, die immer mehr Informationen liefert, welche es zu verwalten und vor allem zu speichern gilt. Die steigende Informationsdichte erfordert die Suche nach immer neuen Möglichkeiten und Materialien, um diese Datenmengen bewältigen zu können. Besondere Bedeutung haben dabei Polymere gewonnen, da sie einerseits sehr flexibel an die verschiedenen technologischen Randbedingungen angepaßt werden können und andererseits ihre preisgünstige Herstellung für den Einsatz im Massenmarkt spricht.

Für die gezielte Optimierung der Polymereigenschaften werden immer höhere Anforderungen an die Nachweismethoden gestellt. Gleichzeitig gilt es, sowohl die bekannten Strukturierungsmethoden zu verbessern als auch neuartige Wege zu erforschen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Strukturierbarkeit ultradünner, funktioneller Polymerfilme anhand von Diazosulfonat-Terpolymer- und Aminoterpolymer-Schichten untersucht. Beide Polymersysteme enthalten eine photoaktive Gruppe in der Seitenkette, die sich durch gezielte UV-Bestrahlung verändern läßt. In den Diazosulfonat-Terpolymeren wird durch die Belichtung die Funktionalität zerstört, während bei den Aminoterpolymeren die Funktionalität durch die Belichtung erst freigelegt wird. Dafür wurden Strukturierungsmethoden für verschiedene Längenskalen erarbeitet und auf ihre Eignung geprüft. Der Nachweis der erfolgreichen Strukturierung wurde durch an die Längenskala angepaßte Methoden geführt und damit die erzeugten Strukturen sichtbar gemacht.

Die Veränderungen im optischen Absorptionsverhalten konnten an makroskopischen Probenbereichen nachgewiesen werden. Sowohl der verwendete Aufbau für die Strukturierung (Belichtung) als auch die Detektion mit dem 2-Stahl-Spektrometer erwies sich als geeignet. Es konnte deutlich der Abbau der UV-Absorptionsbande der Diazosulfonat-Terpolymerfilme gezeigt und quantitativ untersucht werden. Dafür wurden Lichtdosen von etwa  $0,35 \dots 39 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2$  eingebracht und deren Auswirkungen auf die Absorptionsänderung des Polymers direkt festgestellt. Diese Messungen zeigen, daß die eingebrachte Energie und nicht die Leistung (sofern diese unterhalb  $2,5 \text{ mW}$  liegt) entscheidend für die Modifikation der optischen Eigenschaften dieser Polymere ist. Anhand der Meßergebnisse konnte eine Abschätzung der Quantenausbeute durchgeführt werden, die für die Diazosulfonat-Terpolymerfilme einen Wert von  $(12 \pm 6) \%$  ergab.

Auf der Mikrometer-Skala wurden unterschiedliche Ansätze zum Nachweis der optischen Strukturierung verfolgt. Der Nachweis optischer Modifikationen der Diazosulfonat-Terpolymerfilme wurde nach Belichtung mit hohen Lichtdosen geführt, da er sich nur in diesem Energiebereich mit der erforderlichen Empfindlichkeit realisieren ließ. Für die Aminoterpolymerfilme wurden Strukturen durch Fluoreszenzmarkierung nachgewiesen, was sich als sehr sensitiv herausstellte. Im Anschluß an die Belichtung konnten topographische Modifikationen mit dem AFM gemessen werden. Mit dem SNOM konnten diese Modifikationen bereits während der Belichtung direkt analysiert werden. Die getesteten Methoden der Raman-Spektroskopie und der Metallisierung mit anschließender Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zeigten weder die benötigte Sensitivität noch Selektivität.

Die Möglichkeit der Strukturierung wurde in zwei weit getrennten Dosisbereichen untersucht. In beiden Polymersystemen wurden durch Fernfeldbelichtung mit hohen Dosen ( $2 \dots 300 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ ) Strukturen erzeugt. Nachgewiesen wurden dabei sowohl Veränderungen der Polymertopographie als auch die Auswirkung auf die optischen Transmissionseigenschaften. Die Messungen verdeutlichen, daß die betrachteten Energiedichten nicht ausschließlich zum Abbau des Absorptionspeaks führen, sondern auch ein Schrumpfen des Polymerfilms induzieren. Ab einer Schwellwertenergiedichte von etwa  $275 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  konnten Partikel in den Diazosulfonat-Terpolymerfilmen erzeugt werden. Mittels Nahfeldbelichtung durch die Apertur einer SNOM-Spitze mit geringen Dosen ( $3 \dots 100 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2$ ) konnten Strukturen in Aminoterpolymerfilmen generiert werden. Das SNOM bietet dabei nicht nur den Vorteil einer über die Beugungsgrenze hinausgehende Auflösung, sondern gestattet auch die unmittelbare Erfassung der Probentopographie. Es konnte eindeutig demonstriert werden, daß die entstandenen Strukturen weder eine Folge der mechanischen Interaktion zwischen Spitze und Polymer waren noch in der Erwärmung der Spitze durch das eingestrahlte Licht begründet sind. Die gezeigten Messungen verdeutlichen den signifikanten Zusammenhang zwischen der Strukturbreite und der in die Aminoterpolymerfilme eingestrahlten Energie. Wenn die erzeugten Strukturen anhand der Topographieänderung detektierbar waren, so konnten diese stest auch durch Fluoreszenzmarkierung sichtbar gemacht werden. Für die Freilegung der Aminofunktionalitäten steht somit ein leicht zu handhabender, indirekter Nachweis über eine Topographiemessung zur Verfügung.

In den Aminoterpolymer-Schichten konnten durch die Nahfeld-Lithographie (SNOL) Strukturen erzeugt und durch Fluoreszenzmarkierung sichtbar gemacht werden, deren Linienbreite weniger als 400 nm betrug. Diese Strukturbreite stellt keinesfalls das untere Limit der Nahfeld-Lithographie dar. Einerseits wird die minimale Strukturbreite hauptsächlich durch die Größe der Apertur in der SNOM-Spitze bestimmt, welche durchaus mit Durchmessern von weniger als 100 nm hergestellt werden können, und andererseits trugen bei den gezeigten Ergebnissen Streulicht und Reflexionen an optischen Grenzflächen zu der Verbreiterung der Strukturen bei.

Die untersuchten Polymersysteme können in Form ultradünner Filme auf unterschiedliche Substrate aufgebracht werden. In diesen Polymerfilmen wurden Strukturen von der Millimeter-Skala bis Nanometer-Skala erzeugt. Anhand von an die Größenskala angepaßten direkten und indirekten Nachweismethoden konnten Veränderungen der optischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften der Polymere analysiert werden.

# Anhang A - Berechnung der Quantenausbeute

Im folgenden Abschnitt wird eine Abschätzung der Quantenausbeute für den photoinduzierten Bindungsbruch der Diazo-Gruppe in den Diazosulfonat-Terpolymerfilmen durchgeführt. Dafür ist es notwendig, die zu Beginn vorhandene Zahl der funktionellen Gruppen zu kennen. Diese kann aus der Filmdicke, Dichte und chemischen Zusammensetzung des Polymers berechnet werden. Dafür werden die Meßergebnisse aus 4.1.1 (optische Transmissionsänderungen auf der Millimeter-Skala), 4.2.1 (Schichtdickenbestimmung) und Abbildung 4.7 (Absorptionsspektrum der Probe 06-11:13) verwendet. Unter der Annahme, daß Gleichung 2.1 auch bei derart dünnen Filmen gilt, kann die Dicke  $d$  des Polymerfilmes für die Probe 27-07:05 und 06 wie folgt abgeschätzt werden:

$$d_{\text{Probe 05}} = \frac{\text{O.D. Probe 05}}{\text{O.D. Probe 13}} \cdot d_{\text{Probe 13}} = \frac{0.018}{0.9} \cdot 340 \text{ nm} \approx 6,8 \text{ nm} \quad (\text{A.1})$$

Für die Dichte des Diazosulfonat-Terpolymer liegen keine exakten Daten vor. Die meisten Polymere haben eine Dichte  $\rho$  zwischen 0,9 und 1,2 g/cm<sup>3</sup>, wobei das Polymethylmethacrylat (PMMA) mit etwa 1,22 g/cm<sup>3</sup> am oberen Ende liegt [102]. Da etwa ein Drittel des Terpolymers aus Methylmethacrylat besteht, wird für das Diazosulfonat-Terpolymer eine Dichte  $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Aus der grob (nach oben) abgeschätzten Dichte und einer nominellen Fläche  $A = 1 \text{ mm}^2$  kann die im betrachteten Volumenelement befindliche Polymermasse berechnet werden.

$$m_{\text{Diazo}} = \rho \cdot A \cdot d_{\text{Probe 05}} = 1,2 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot 6,8 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 8,16 \cdot 10^{-9} \text{ g} \quad (\text{A.2})$$

Aus dieser Masse  $m_{\text{Diazo}}$  und der molaren Masse (bezogen auf die Monomereinheiten), die sich aus der Summenformel  $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2) / (\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}) / (\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si})]_n$  zu  $M_{\text{Diazo}} = 625 \text{ g/mol}$  ergibt, läßt sich die Zahl der funktionellen Gruppen pro Fläche (1 mm<sup>2</sup>) berechnen.

$$N_0 = \frac{m_{\text{Diazo}}}{M_{\text{Diazo}}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \frac{8,16 \cdot 10^{-9} \text{ g}}{625 \text{ g/mol}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 7,86 \cdot 10^{12} \quad (\text{A.3})$$

Diese Anzahl  $N_0$  der funktionellen Gruppen ist zu Beginn der Messung im betrachteten Volumen des Polymerfilms vorhanden. Durch die Belichtung werden die funktionellen Gruppen zerstört, so daß gilt

$$dN = -\eta \cdot dn \quad (\text{A.4})$$

wobei  $N(t)$  die Zahl der funktionellen Gruppen pro nomineller Fläche,  $n(t)$  die Anzahl der absorbierten Photonen bis zum Zeitpunkt  $t$  und  $\eta$  die Quantenausbeute ist.

Setzt man  $n_0(t)$  als die Anzahl der einfallenden Photonen an, so gilt die folgende Beziehung:

$$dn = \alpha \cdot N \cdot dn_0 \quad (\text{A.5})$$

mit einer Konstante  $\alpha$ . Für die Änderung der hinter der Probe gemessenen Intensität  $\Delta I$  kann demgemäß die folgende Gleichung angesetzt werden:

$$\Delta I = -\alpha \cdot N \cdot I_0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta I}{I_0} = -\alpha \cdot N \quad (\text{A.6})$$

Es wurde bei den Gleichungen A.5 und A.6 vorausgesetzt, daß die Absorption so gering ist, daß jede funktionelle Gruppe der gleichen Intensität ausgesetzt ist. Aus der Definition der optischen Dichte O.D. lässt sich für kleine O.D. die folgende Beziehung entwickeln:

$$\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\text{O.D.} \quad (\text{A.7})$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-\text{O.D.}} = I_0 \cdot e^{-\ln(10) \cdot \text{O.D.}} \approx I_0 \cdot (1 - \ln(10) \cdot \text{O.D.}) \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\Delta I}{I_0} = -\ln(10) \cdot \text{O.D.} \quad (\text{A.9})$$

Der Vergleich von A.6 und A.9 liefert:

$$\alpha \cdot N = \ln(10) \cdot \text{O.D.} \quad (\text{A.10})$$

Unter Verwendung von A.5 lässt sich Gleichung A.4 nun wie folgt schreiben:

$$dN = -\eta \cdot \alpha \cdot N \cdot dn_0 = -\eta \cdot \frac{\alpha \cdot N_0}{N_0} \cdot N \cdot dn_0 = -\eta \cdot \ln(10) \cdot \text{O.D.}_0 \cdot \frac{1}{N_0} \cdot N \cdot dn_0 \quad (\text{A.11})$$

wobei  $\text{O.D.}_0$  die anfängliche durch die funktionellen Gruppen verursachte optische Dichte der noch unbelichteten Probe ist. Daraus folgt, daß für die Zahl der funktionellen Gruppen pro nomineller Fläche gilt:

$$N = N_0 \cdot e^{-\eta \cdot \ln(10) \cdot \text{O.D.}_0 \cdot n_0 / N_0} \quad (\text{A.12})$$

Diese Gleichung kann durch die Beziehung A.10 auch für die experimentell meßbare optische Dichte umgeformt werden, so daß gilt

$$O.D. = O.D._0 \cdot e^{-n_0/\nu} \quad (A.13)$$

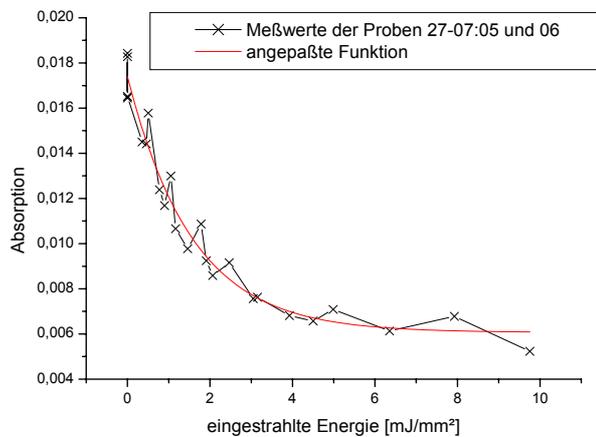
Dabei wurde für die charakteristische Abklingkonstante  $\nu$  folgende Ersetzung gemacht

$$\nu = \frac{N_0}{\eta \cdot \ln(10) \cdot O.D._0} \quad (A.14)$$

die sich so umformen läßt, daß für die zu berechnende Quantenausbeute  $\eta$  nur noch experimentell zugängliche Größen benötigt werden

$$\eta = \frac{N_0}{\nu \cdot \ln(10) \cdot O.D._0} \quad (A.15)$$

Die charakteristische Abklingkonstante  $\nu$  kann aus den Meßwerten ermittelt werden. Dafür wurden die Ergebnisse der Messungen mit dem 2-Strahl-Spektralphotometer (Abschnitt 4.1.1 - optische Transmissionsänderungen auf der Millimeter-Skala) genutzt und eine Funktion  $f(E)$  der Form  $f(E) = y_0 + O.D._0 \cdot e^{-E/\tau}$  daran angepaßt. Die folgende Abbildung zeigt die Meßwerte der Proben 27-07:05 und 06 sowie den Verlauf der angepaßten Funktion.



**Abbildung A.1:**

*Änderung der Absorption ultradünner Diazosulfonat-Terpolymerfilme im Wellenlängenbereich 335 nm bis 337 nm als Funktion der eingestrahnten Energie (vgl. Abbildung 4.3) und die angepaßte Funktion  $f(E) = y_0 + O.D._0 \cdot e^{-E/\tau}$*

Die Anpassung der Funktion  $f(E)$  an die Meßwert liefert die folgende Parameter:

$$y_0 = (61 \pm 4) \cdot 10^{-4} \quad O.D._0 = (113 \pm 5) \cdot 10^{-4} \quad \tau = (1,57 \pm 0,17) \text{ mJ/mm}^2$$

Die Energiedichte  $\tau = 1,57 \text{ mJ/mm}^2$  entspricht bei der verwendeten Laser-Wellenlänge  $\lambda = 325 \text{ nm}$  einer Photonendichte  $\nu = 2,57 \cdot 10^{15}$  Photonen pro  $\text{mm}^2$ .

Damit sind alle Werte für die Abschätzung der Quantenausbeute bekannt und nach Gleichung A.15 berechnet sich diese zu:

$$\eta = \frac{N_0}{\nu \cdot \ln(10) \cdot \text{O.D.}_0} = \frac{7.86 \cdot 10^{12}}{2.57 \cdot 10^{15} \cdot \ln(10) \cdot 0.0113} = 0,1175 \approx 12\%. \quad (\text{A.16})$$

Dieser Abschätzung der Quantenausbeute liegen sowohl fehlerbehaftete Meßwerte als auch eine angenommene Dichte für das Diazosulfonat-Terpolymer zu Grunde. Die Unsicherheit für die Dichte kann mit 20% nach oben hin abgeschätzt werden. Wird der relative Fehler für die Schichtdicke ebenfalls mit 20% nach oben hin abgegrenzt und der relative Fehler von  $\tau$  mit etwa 10% angesetzt, dann beträgt der relative Fehler maximal  $\Delta\eta/\eta = 50\%$ .

## Anhang B - Liste aller Proben

<b>Probenserie:</b>	<b>27-07</b>
Polymerzusammensetzung:	Diazosulfonat-Polymer 50 Mol% APAS 0 Mol% MMA 50 Mol% TMSPMA
Konzentration/Lösungsmittel:	ca. 1 Masse%ige DMSO- Reaktionslösung
Spin-Coaten:	Probe 01 bis 03: Raumtemperatur Probe 04 bis 07: mit Heatgun erhitzt (70-100°C) Spincoaten mit 3000 U/min

<b>Probenserie:</b>	<b>20-09</b>
Polymerzusammensetzung:	Diazosulfonat-Terpolymer (Br17c) 20 Mol% APAS 75 Mol% MMA 5 Mol% TMSPMA
Konzentration/Lösungsmittel:	1 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung
Spin-Coaten:	

<b>Probenserie:</b>	<b>06-11</b>
Polymerzusammensetzung:	Diazosulfonat-Terpolymer (Br30b) (APAS / MMA / TMSPMA = 1 / 1 / 1)
Konzentration/Lösungsmittel:	ca. 10 Masse%ige DMSO-Reaktionslösung
Spin-Coaten:	Polymer auf das stehende Substrat aufgetragen, Geschwindigkeit von 0 auf 2000 U/min langsam erhöht

<b>Probenserie:</b>	<b>06-12</b>																																	
Polymerzusammensetzung:	Diazosulfonat-Terpolymer (Br30b) (APAS / MMA / TMSPMA = 1 / 1 / 1)																																	
Konzentration/Lösungsmittel:	ca. 5 Masse%ige DMSO-Reaktionslösung																																	
Spin-Coaten:	<p>Probe 01 bis 07 auf Glas:</p> <table> <tr> <td>Probe 01:</td> <td>auf stehendes Substrat</td> <td>400 - 2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 02:</td> <td>auf rotierendes Substrat</td> <td>400 - 2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 03:</td> <td>"</td> <td>400 - 1500 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 04:</td> <td>"</td> <td>400 - 2500 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 05:</td> <td>"</td> <td>1000 - 2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 06:</td> <td>"</td> <td>400 - 2500 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 07:</td> <td>"</td> <td>400 - 1500 U/min</td> </tr> </table> <p>Probe 01Si bis 04Si auf Si-Wafer:</p> <table> <tr> <td>Probe 01Si:</td> <td>auf stehendes Substrat</td> <td>400 - 1500 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 02Si:</td> <td>auf rotierendes Substrat</td> <td>400 - 1500 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 03Si:</td> <td>"</td> <td>400 - 2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 04Si:</td> <td>"</td> <td>400 - 2500 U/min</td> </tr> </table>	Probe 01:	auf stehendes Substrat	400 - 2000 U/min	Probe 02:	auf rotierendes Substrat	400 - 2000 U/min	Probe 03:	"	400 - 1500 U/min	Probe 04:	"	400 - 2500 U/min	Probe 05:	"	1000 - 2000 U/min	Probe 06:	"	400 - 2500 U/min	Probe 07:	"	400 - 1500 U/min	Probe 01Si:	auf stehendes Substrat	400 - 1500 U/min	Probe 02Si:	auf rotierendes Substrat	400 - 1500 U/min	Probe 03Si:	"	400 - 2000 U/min	Probe 04Si:	"	400 - 2500 U/min
Probe 01:	auf stehendes Substrat	400 - 2000 U/min																																
Probe 02:	auf rotierendes Substrat	400 - 2000 U/min																																
Probe 03:	"	400 - 1500 U/min																																
Probe 04:	"	400 - 2500 U/min																																
Probe 05:	"	1000 - 2000 U/min																																
Probe 06:	"	400 - 2500 U/min																																
Probe 07:	"	400 - 1500 U/min																																
Probe 01Si:	auf stehendes Substrat	400 - 1500 U/min																																
Probe 02Si:	auf rotierendes Substrat	400 - 1500 U/min																																
Probe 03Si:	"	400 - 2000 U/min																																
Probe 04Si:	"	400 - 2500 U/min																																

<b>Probenserie:</b>	<b>13-02</b>																											
Polymerzusammensetzung:	<p>Probe 01 bis 09 auf Glas</p> <p>Aminoterpolymer (Br 47)</p> <p>20 Mol% NVOC-APMA (N-NVOC-Aminopropylmethacrylamid)</p> <p>75 Mol% MMA</p> <p>5 Mol% TMSPMA</p>																											
Konzentration/Lösungsmittel:	<p>Proben 05 bis 08: 1 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung</p> <p>Proben 01 bis 04, 09: 10 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung</p>																											
Spin-Coaten:	<table> <tr> <td>Probe 01:</td> <td>auf rotierendes Substrat</td> <td>3000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 03:</td> <td>"</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 04:</td> <td>"</td> <td>4000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 05:</td> <td>"</td> <td>4000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 06:</td> <td>"</td> <td>3000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 08:</td> <td>"</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 02:</td> <td>auf stehendes Substrat</td> <td>3000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 07:</td> <td>"</td> <td>"</td> </tr> <tr> <td>Probe 09:</td> <td>"</td> <td>"</td> </tr> </table>	Probe 01:	auf rotierendes Substrat	3000 U/min	Probe 03:	"	2000 U/min	Probe 04:	"	4000 U/min	Probe 05:	"	4000 U/min	Probe 06:	"	3000 U/min	Probe 08:	"	2000 U/min	Probe 02:	auf stehendes Substrat	3000 U/min	Probe 07:	"	"	Probe 09:	"	"
Probe 01:	auf rotierendes Substrat	3000 U/min																										
Probe 03:	"	2000 U/min																										
Probe 04:	"	4000 U/min																										
Probe 05:	"	4000 U/min																										
Probe 06:	"	3000 U/min																										
Probe 08:	"	2000 U/min																										
Probe 02:	auf stehendes Substrat	3000 U/min																										
Probe 07:	"	"																										
Probe 09:	"	"																										

<b>Probenserie:</b>	<b>14-03</b>																														
Polymerzusammensetzung:	Probe 04 bis 10 auf Glas Probe 01Si bis 05Si auf Si-Wafer Aminoterpolymer (Br50) (APMA / MMA / TMSPMA = 1 / 1 / 1)																														
Konzentration/Lösungsmittel:	lt. Spektrum: 2 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung																														
Spin-Coaten:	<table> <tr> <td>Probe 04:</td> <td>"</td> <td>2000 U/min schnell hochgedreht</td> </tr> <tr> <td>Probe 05:</td> <td>auf rotierendes Substrat</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 06/07:</td> <td>auf stehendes Substrat</td> <td>2000 U/min schnell hochgedreht</td> </tr> <tr> <td>Probe 08/09:</td> <td>auf rotierendes Substrat</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 10:</td> <td>"</td> <td>3000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 01Si:</td> <td>auf rotierendes Substrat</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 02Si:</td> <td>"</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 03Si:</td> <td>auf stehendes Substrat</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 04Si:</td> <td>"</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 05Si:</td> <td>auf rotierendes Substrat</td> <td>3000 U/min</td> </tr> </table>	Probe 04:	"	2000 U/min schnell hochgedreht	Probe 05:	auf rotierendes Substrat	2000 U/min	Probe 06/07:	auf stehendes Substrat	2000 U/min schnell hochgedreht	Probe 08/09:	auf rotierendes Substrat	2000 U/min	Probe 10:	"	3000 U/min	Probe 01Si:	auf rotierendes Substrat	2000 U/min	Probe 02Si:	"	2000 U/min	Probe 03Si:	auf stehendes Substrat	2000 U/min	Probe 04Si:	"	2000 U/min	Probe 05Si:	auf rotierendes Substrat	3000 U/min
Probe 04:	"	2000 U/min schnell hochgedreht																													
Probe 05:	auf rotierendes Substrat	2000 U/min																													
Probe 06/07:	auf stehendes Substrat	2000 U/min schnell hochgedreht																													
Probe 08/09:	auf rotierendes Substrat	2000 U/min																													
Probe 10:	"	3000 U/min																													
Probe 01Si:	auf rotierendes Substrat	2000 U/min																													
Probe 02Si:	"	2000 U/min																													
Probe 03Si:	auf stehendes Substrat	2000 U/min																													
Probe 04Si:	"	2000 U/min																													
Probe 05Si:	auf rotierendes Substrat	3000 U/min																													

<b>Probenserie:</b>	<b>09-07</b>																
Polymerzusammensetzung:	Probe 01 bis 06, 11 bis 20 auf Glas Probe 07Si bis 10Si, 21Si bis 28Si auf Si-Wafer Aminoterpolymer (Br50) (APMA / MMA / TMSPMA = 1 / 1 / 1)																
Konzentration/Lösungsmittel:	2 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung: Probe 01-06, 07Si-10Si 5 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung: Probe 16-20, 25Si-28Si 10 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung: Probe 11-15, 21Si-24Si																
Spin-Coaten:	<table> <tr> <td>Probe 01 bis 04:</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 05, 06:</td> <td>3000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 07Si:</td> <td>3000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 08Si bis 10Si:</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 11 bis 15:</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 16 bis 20:</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 21Si bis 24Si:</td> <td>2000 U/min</td> </tr> <tr> <td>Probe 25Si bis 28Si:</td> <td>2000 U/min</td> </tr> </table>	Probe 01 bis 04:	2000 U/min	Probe 05, 06:	3000 U/min	Probe 07Si:	3000 U/min	Probe 08Si bis 10Si:	2000 U/min	Probe 11 bis 15:	2000 U/min	Probe 16 bis 20:	2000 U/min	Probe 21Si bis 24Si:	2000 U/min	Probe 25Si bis 28Si:	2000 U/min
Probe 01 bis 04:	2000 U/min																
Probe 05, 06:	3000 U/min																
Probe 07Si:	3000 U/min																
Probe 08Si bis 10Si:	2000 U/min																
Probe 11 bis 15:	2000 U/min																
Probe 16 bis 20:	2000 U/min																
Probe 21Si bis 24Si:	2000 U/min																
Probe 25Si bis 28Si:	2000 U/min																

<b>Probenserie:</b>	<b>23-10</b>
Polymerzusammensetzung:	alle Proben auf Glas Aminoterpolymer (Br50) (APMA / MMA / TMSPMA = 1 / 1 / 1)
Konzentration/Lösungsmittel:	5 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung: Probe 01 ... 10 2 Masse%ig DMSO-Reaktionslösung: Probe 11 ... 20
Spin-Coaten:	Probe 01 bis 05: 2000 U/min Probe 06 bis 10: 3000 U/min Probe 11 bis 15: 2000 U/min Probe 16 bis 20: 3000 U/min

# Anhang C - Verzeichnis der Abkürzungen

a.u.	arbitrary units
AD / DA	Analog-Digital / Digital-Analog
AFC	antiferromagnetically coupled
AFM	atomic force microscope - Rasterkraftmikroskop
APAS	Natrium-4-acrylamidphenyldiazosulfonat
CCD	Charge Coupled Device
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNQ	diazo-naphtho-quinone
DUV	deep UV
EUV	extreme UV
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
HAMR	heat-assisted magnetic recording
HeCd-Laser	Helium - Cadmium - Laser
HF	Flußsäure
IAPP	Institut für Angewandte Photophysik
IPF	Institut für Polymerforschung e.V.
KLM	konfokales Laser-Scanning-Mikroskop
Laser	light amplification by stimulated emission of radiation
(P)MMA	(Poly) Methylmethacrylat
NA	numerische Apertur
nc-AFM	non-contact AFM
N-NVOC-APMA	N-(N-NVOC-aminopropyl) -methacrylamid
NVOC	6-Nitroveratryloxycarbonyl
O.D.	optische Dichte
OPC	optical proximity correction
PAG	photoacid generator
SNOL	scanning near-field optical lithography
SNOM/NSOM	scanning near-field microscope - optisches Nahfeldmikroskop
SPM	scanning probe microscopy
STED	stimulated emission depletion
STM	scanning tunneling microscope - Rastertunnelmikroskop
TMSPMA	(3-Trimethoxysilylpropyl)-methacrylat
UV	ultraviolett
XBO	Xe-Lampe
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie



# Literaturverzeichnis

- [1] G.E. Moore, "*Cramming more components onto integrated circuits*", *Electronics* **38**(8), (1965).
- [2] D.A. Thompson, J.S. Best, "*The future of magnetic data storage technology*", *IBM J. Res. Develop.* **44**(3), 311 (2000).
- [3] G.M. Wallraff, W.D. Hinsberg, "*Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features*", *Chem. Rev.* **99**, 1801 (1999).
- [4] M. Schrader, S.W. Hell, "*4Pi-confocal images with axial superresolution*", *J. Microsc.* **183**, 189 (1996).
- [5] S.W. Hell, E.H.K. Stelzer, "*Fundamental improvement of resolution with a 4Pi-confocal fluorescence microscope using two-photon excitation*", *Opt. Commun.* **93**, 277 (1992).
- [6] G.C. Willson, "*Introduction to Microlithography*", 2nd ed. ACS Professional Reference book, American Chemical Society, Washington, DC (1994), Chapter 3.
- [7] Integratio Ingenieurgesellschaft für Kunststoff- und Alu-Technik mbH, <http://www.fensterberater.de/Page411.htm>
- [8] R. Dammel, "*Diazonaphthoquinone-based Resists*", *Tutorial Texts in Optical Engineering*, v. TT 11, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA (1993), p15.
- [9] W.M. Moreau, "*Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials*", Plenum Press, New York (1988), p199.
- [10] H. Ito, Y. Maekawa in "*Polymeric Materials for Microelectronic Applications*", ACS Symposium Series **529**, American Chemical Society, Washington, DC (1994), p70.
- [11] M.J. Bowden, "*Introduction to Microlithography*", 2nd ed. ACS Professional Reference book, American Chemical Society, Washington, DC (1994), Chapter 2.
- [12] M.D. Levenson, "*Extending the lifetime of optical lithography technologies with wavefront engineering*", *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6765 (1994)
- [13] P.F. Carcia, R.H. French, M.H. Reilly, M.F. Lemon, D.J. Jones, "*Optical superlattices - a strategy for designing phase-shift masks for photolithography at 248 and 193 nm: Application to AlN/CrN*", *Appl. Phys. Lett.* **70**(18), 2371 (1997).

- [14] J.S. Petersen, R.J. Socha, A.R. Naderi, C.A. Baker, S.A. Rizvi, D. Van Den Broeke, N. Kachwala, F. Chen, T. Laidig, K.E. Wampler, R.F. Caldwell, S. Takeuchi, Y. Yamada, T. Senoh, M. McCallum, *"Designing dual-trench alternating phase-shift masks for 140-nm and smaller features using 248-nm KrF and 193-nm ArF lithography"*, SPIE Proceedings **3412**, 503 (1998).
- [15] K. Patterson, U. Okoroanyanwu, T. Shimokawa, S. Cho, J.D. Byers, C.G. Willson, *"Improving the performance of 193-nm photoresists based on alicyclic polymers"*, SPIE Proceedings **3333**, 425 (1998).
- [16] St.Y. Chou, Ch. Keimel, J. Gu, *"Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon"*, Nature **417**, 835 (2002).
- [17] St.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, *"Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers"*, Appl. Phys. Lett. **67**(21), 3114 (1995).
- [18] H. Bögeholz, *"Neue Speichertechnik für größere Festplatten"*, Verlag Heinz Heise, <http://www.heise.de/newsticker/data/bo-18.05.01-000/> (2001).
- [19] L. Bremer, *"50 Terabit pro Quadratzoll"*, Verlag Heinz Heise, <http://www.heise.de/newsticker/data/lab-22.08.02-000/> (2002).
- [20] S. Lecomte, U. Gubler, M. Jäger, Ch. Bosshard, G. Montemezzani, G. Günter, L. Gobbi, F. Diederich, *"Reversible optical structuring of polymer waveguides doped with photochromic molecules"*, Appl. Phys. Lett. **77**(7), 921 (2000).
- [21] T. Nakano, A. Sato, H. Fuji, J. Tominaga, N. Atoda, *"Transmitted signal detection of optical disks with superresolution near-field structure"*, Appl. Phys. Lett. **75**(2), 151 (1999).
- [22] M. Hamano, M. Irie, *"Rewritable Near-Field Optical Recording on Photochromic Thin Films"*, Jpn. J. Appl. Phys. **35**(3), 1764 (1996).
- [23] W. Stieler, *"Wissenschaftler will Super-CD vorstellen"*, Verlag Heinz Heise, <http://www.heise.de/newsticker/data/wst-11.10.00-002/> (2000).
- [24] A.A. Gorbunov, A. Mertig, R. Kirsch, H. Eichler, W. Pompe, H. Engelhardt, *"Nanopatterning by biological templating and laser direct writing in thin laser deposited films"*, Appl. Surf. Sci. **109**, 621 (1997).
- [25] J.P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, R.G. Winkler, P. Reineker, O. Marti, *"Tapping Scanning Force Microscopy in Air – Theory and Experiment"*, Langmuir **13**(17), 4699 (1997).

- [26] M. Meincken, S. Graef, K. Mueller-Nedebock, R.D. Sanderson, "*Thermal transitions of polymers measured by atomic force microscopy*", Appl. Phys. A **74**, 371 (2002)
- [27] M. Motomatsu, H.Y. Nie, W. Mizutani, H. Tokumoto, "*Scanning force microscopy application to polymer surfaces for novel nanoscale surface characterization*", Thin Solid Films **273**, 304 (1996).
- [28] N. Kramer, J. Jorritsma, H. Birk, C. Schönenberger, "*Nanometer lithography on silicon and hydrogenated amorphous silicon with low energy electrons*", J. Vac. Sci. Technol. B **13**(3), 805 (1995).
- [29] A.A. Gorbunov, W. Pompe, "*Thin film nanoprocessing by laser/STM combination*", Phys. Stat. Sol. A **145**, 333 (1994).
- [30] M.I. Shtokman, "*Possibility of laser nanomodification of surfaces by means of a scanning tunneling microscope*", Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing **3**, 27 (1989).
- [31] K. Dickmann, J. Jersch, "*Nanostructuring with laser radiation by field enhancement in the nearfield of a STM tip*", Laser Optoelektronik **27**, 76 (1995).
- [32] J. Jersch, K. Dickmann, "*Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip*", Appl. Phys. Lett. **68**, 868 (1996).
- [33] J. Jersch, K. Demming, K. Dickmann, "*Nanostructuring with laser radiation in the nearfield of a tip from a scanning force microscope*", Appl. Phys. A **64**, 29 (1997)
- [34] J. Jersch, K. Demming, L.J. Hildenhagen, K. Dickmann, "*Field enhancement of optical radiation in the nearfield of scanning probe microscope tips*", Appl. Phys. A **66**, 29 (1998).
- [35] V.A. Ukraintsev, J. Yates, Jr., "*Nanosecond laser induced single atom deposition with nanometer spatial resolution using a STM*", J. Appl. Phys. **80**, 2561 (1996).
- [36] I. Lyubitnitsky, Z. Dohnalek, V.A. Ukraintsev, J.T. Yates, Jr., "*Transient tunneling current in laser-assisted scanning tunneling microscopy*", J. Appl. Phys. **82**, 4115 (1997).
- [37] J. Boneberg, M. Tresp, M. Ochmann, H.J. Münzer, P. Leiderer, "*Time-resolved measurements of the response of a STM tip upon illumination with a nanosecond laser pulse*", Appl. Phys. A **66**, 615 (1998).
- [38] T.L. Albrecht, M.M. Dovek, C.A. Lang, P. Grütter, C.F. Quate, S.W.J. Kuan, C.W. Frank, R.F.W. Pease, "*Imaging and modification of polymers by scanning tunneling force microscopy*", J. Appl. Phys. **64**(3), 1178 (1988).

- [39] E.A. Dobisz, C.R.K. Marrian, "*Sub-30nm lithography in a negative electron beam resist with a vacuum scanning tunneling microscope*", Appl. Phys. Lett. **58**(22), 2526 (1991).
- [40] F. H'dhili, R. Bachelot, G. Lerondel, D. Barchiesi, "*Near-field optics: Direct observation of the field enhancement below an apertureless probe using a photosensitive polymer*", Appl. Phys. Lett. **79**(24), 4019 (2001).
- [41] X. Jin, W.N. Unertl, "*Submicrometer modification of polymer surfaces with a surface force microscope*", Appl. Phys. Lett. **61**(6), 657 (1992).
- [42] A. Majumdar, P.I. Oden, J.P. Carejjo, L.A. Nagahara, J.J. Graham, J. Alexander, "*Nanometer-scale lithography using the atomic force microscope*", Appl. Phys. Lett. **61**(19), 2293 (1992).
- [43] C.R.K. Marrian, E.A. Dobisz, R.J. Colton, "*Lithographic studies of an e-beam resist in a vacuum scanning tunneling microscope*", J. Vac. Sci. Technol. A **8**(4), 3563 (1990).
- [44] C.R.K. Marrian, R.J. Colton, "*Low-voltage electron beam lithography with a scanning tunneling microscope*", Appl. Phys. Lett. **56**(8), 755 (1990).
- [45] H. Zhang, L.S. Hordon, S.W.J. Kuan, P. Maccagno, R.F.W. Pease, "*Exposure of ultrathin polymer resists with the scanning tunneling microscope*", J. Vac. Sci. Technol. B **7**(6), 1717 (1989).
- [46] P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, M.I. Lutwyche, H.E. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G.K. Binnig, "*The 'Millipede' - More than one thousand tips for future AFM data storage*", IBM J. Res. Dev. **44**, 323 (2000).
- [47] A. Stiller, "*Revival der Lochkarte im Terabit-Bereich*", Verlag Heinz Heise, <http://www.heise.de/newsticker/data/as-11.06.02-000/> (2000).
- [48] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, "*Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$* ", Appl. Phys. Lett. **44**, 651 (1984).
- [49] E. Betzig, P.L. Finn, J.S. Weiner, "*Combined shear force and near-field scanning optical microscopy*", Appl. Phys. Lett. **60**, 2484 (1992).
- [50] M.A. Paesler, P.J. Moyer, "*Near-Field Optics: Theory, Instrumentation, and Applications*", Wiley, New York (1996).
- [51] J.K. Trautmann, J.J. Macklin, L.E. Brus, E. Betzig, "*Near-field spectroscopy of single molecules at room temperature*", Nature **369**, 40 (1994).

- [52] M. Rücker, P. Vanoppen, F. C. De Schryver, J. J. Ter Horst, J. Hotta, H. Masuhara, "*Fluorescence Mapping and Photobleaching of Dye-Labeled Latex Particles Dispersed in Poly(vinyl alcohol) Matrixes with a Near-Field Optical Microscope*", *Macromolecules* **28**, 7530 (1995).
- [53] S. Wegscheider, A. Kirsch, J. Mlynek, G. Krausch, "*Scanning Near-Field Optical Lithography (SNOL)*", *Thin Solid Films* **264**, 264 (1995).
- [54] M. Bopp, A. J. Meixner, G. Tarrach, J. Zschokke-Gränacher, L. Nowotny, "*Direct Imaging Single Molecule Diffusion in a Solid Polymer Host*", *Chem. Phys. Lett.* **263**, 721 (1996).
- [55] J.A. Veerman, St.A. Levi, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, N.F. van Hulst, "*Near-Field Scanning Optical Microscopy of Single Fluorescent Dendritic Molecules*", *J. Phys. Chem. A* **103**(51), 11264 (1999).
- [56] C. Philipona, Y. Chevolot, D. Léonard, H.J. Mathieu, H. Sigrist, F. Marquis-Weible, "*A Scanning Near-Field Optical Microscope Approach to Biomolecule Patterning*", *Bioconjugate Chem.* **12**(3), 332 (2001).
- [57] P.J. Moyer, K. Walzer, M. Hietschold, "*Modification of the optical properties of liquid crystals using near-field optical microscopy*", *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2129 (1995).
- [58] N. Garcia, A. Correia, M. Sharonov, J. Przeslawski, *NATO ASI Ser.* **E319**, 182 (1996).
- [59] K.E. Geckeler, O. Nuyken, U. Schnöller, A. Thünemann, B. Voit, "*Complexation behavior of diazosulfonate polymers*", in *Tailored Polymers & Applications in Tailored Polymers and Application*, Eds. Y. Yagci, M.K. Mishra, O. Nuyken, K. Ito and G. Winek, VSP, International Science Publishers, Utrecht (2000), p287.
- [60] E. Bartholomé, E. Bickert, H. Hellmann, H. Leys, M. Wickert, E. Weise, "*Ionenaustauscher*" in *Ulmans Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie, Weinheim (1979), p281.
- [61] A. Akelah, A. Moet, "*Functionalized polymers and their applications*", Chapman & Hill, London (1990).
- [62] A. Antonietti, R. Kublickas, O. Nuyken, B. Voit, "*Polyelectrolyte-surfactant complexes containing photolabile diazosulfonate chromophores*", *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 287 (1997).
- [63] A.F. Thünemann, U. Schnöller, O. Nuyken, B. Voit, "*Self-Assembled Complexes of Azosulfonate Containing Polymers with Low Surface Energies*", *Macromolecules* **32**, 7414 (1999).

- [64] M. Antonietti, J. Conrad, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 1869 (1994)
- [65] M. Antonietti, D. Radloff, U. Wiesner, H.W. Spiess, *"Structure and Dynamics of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes as Revealed by Solid State NMR"*, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2713 (1996).
- [66] Felix Braun, *"UV-sensitive ultradünne funktionelle Filme"*, Dissertation, TU Dresden, (2002).
- [67] Ch. Loppacher, S. Trogisch, F. Braun, A. Zharebov, S. Grafström, L.M. Eng, B. Voit, *"Metal Salt Complexation of Spin-coated Ultrathin Diazosulfonate Terpolymer Films"*, *Macromolecules* **35**(5), 1936 (2002).
- [68] G. Genolet, M. Despont, P. Vettiger, U. Staufer, W. Noell, N.F. de Rooij, T. Cueni, M.P. Bernal, F. Marquis-Weible, *"Micromachined photoplastic probe for scanning near-field optical microscopy"*, *Rev. Sci. Instrum.* **72**(10), 3877 (2001).
- [69] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht, U.P. Wild, *"High-quality near-field optical probes by tube etching"*, *Appl. Phys. Lett.* **75**(2), 160 (1999).
- [70] K. Karrai, R.D. Grober, *"Piezoelectric Tip-sample distance control for near-field scanning optical microscopes"*, *Appl. Phys. Lett.* **66**(14), 1842 (1995).
- [71] A.G.T. Ruiter, K.O. van de Werf, J.A. Veerman, M.F. Garcia-Parajo, W.H.J. Rensen, N.F. van Hulst, *"Tuning fork shear-force feedback"*, *Ultramicroscopy* **71**, 149 (1998).
- [72] H. Böttcher, *"Technical Application of Photochemistry"*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig (1991).
- [73] S. Grafström, P. Schuller, J. Kowalski, R. Neumann, *"Thermal expansion of STM tips under laser illumination"*, *J. Appl. Phys.* **83**(7), 3453 (1998).
- [74] V. Gerstner, A. Thon, W. Pfeiffer, *"Thermal effects in pulsed laser assisted scanning tunneling microscopy"*, *J. Appl. Phys.* **87**(5), 2574 (2000).
- [75] R. Huber, M. Koch, J. Feldmann, *"Laser-induced thermal expansion of a scanning tunneling microscope tip measured with an atomic force microscope cantilever"*, *Appl. Phys. Lett.* **73**(17), 2521 (1998).
- [76] persönliche Mitteilung von Dr. Felix Braun, Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
- [77] O. Nuyken, B. Voit, *"The photoactive diazosulfonate group and its role in polymer chemistry"*, *Macromol. Chem. Phys.* **198**(8), 2337 (1997).

- [78] B. Metzner, K. Meindl, J.C. Panitz, O. Nuyken, T. Mezger, A. Wokaun, "*UV laser photolysis and quantum yield of para-substituted phenyldiazosulfonate surfactants*", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **83**, 129 (1994).
- [79] D. Franzke, B. Voit, O. Nuyken, A. Wokaun, "*Pulsed UV-laser photolysis of substituted phenylazosulfonates Wavelength dependent effects*", Mol. Phys. **77**, 397 (1992).
- [80] M. Dyba, S.W. Hell, "*Focal spots of size  $\lambda/23$  open up far-field fluorescence microscopy at 33 nm axial resolution*", Phys. Rev. Lett. **88**(16), 163901 (2002).
- [81] T.A. Klar, M. Dyba, S.W. Hell, "*Stimulated emission depletion microscopy with an offset depleting beam*", Appl. Phys. Lett. **78**(4), 393 (2001).
- [82] S.W. Hell, E.H.K. Stelzer, "*Properties of a 4Pi-confocal fluorescence microscope*", J. Opt. Soc. Am. A **9**, 2159 (1992).
- [83] I. Lieberwirth, F. Katzenberg, J. Petermann, "*Nanostructured Polymer Films by Electron-Beam Irradiation and Selective Metallization*", Adv. Mater. **10**(13), 997 (1998).
- [84] S. Beil, H. Horn, A. Windisch, C. Hilgers, K. Pochner, "*Photochemical functionalization of polymer surfaces for subsequent metallization*", Surface and Coating Technology **116**, 1195 (1999).
- [85] persönliche Mitteilung von Dr. Jörg Opitz, Institut für Werkstoffwissenschaft an der Technische Universität Dresden
- [86] M. Ozaki, T. Nagata, T. Matsui, K. Yoshino, F. Kajzar, "*Photoinduced Surface Relief Grating on Composite Film of Conduction Polymer and Polyacrylate Containing Azo-Substituent*", Jpn. J. Appl. Phys. **39**(6B), L614 (2000).
- [87] O. Baldus, A. Leopold, R. Hagen, T. Bieringer, S.J. Zilker, "*Surface relief gratings generated by pulsed holography: A simple way to polymer nanostructures without isomerizing side-chains*", J. Chem. Phys. **114**(3), 1344 (2001).
- [88] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, "*Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films*", Appl. Phys. Lett. **66**(2), 136 (1995).
- [89] P.S. Ramanujam, N.C.R. Holme S. Hvilsted, "*Atomic force and optical near-field microscopic investigations of polarization holographic gratings in a liquid crystalline azobenzene side-chain polyester*", Appl. Phys. Lett. **68**(10), 1329 (1996).
- [90] I.I. Smolyaninov, D.L. Mazzoni, Ch.C. Davis, "*Near-field direct-write ultraviolet lithography and shear force microscopic studies of the lithographic process*", Appl. Phys. Lett. **67**(26), 3859 (1995).

- [91] St. Davy, M. Spajer, "*Near field optics: Snapshot of the field emitted by a nanosource using a photosensitive polymer*", Appl. Phys. Lett. **69**(22), 136 (1996).
- [92] T. Ikawa, T. Mitsouka, M. Hasegawa, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Y. Katawa, "*Azobenzene polymer surface defomation due to the gradient force of the optical near field of monodispersed polystyrene spheres*", Phys. Rev. B **64**, 195408 (2001).
- [93] K. Nakayama, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, "*Photo-Induced Structural Transformation on the Surface of Azobenzene Crystals*", Jpn. J. Appl. Phys. **36**(6B), 3898 (1997).
- [94] A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch, "*Tapping Mode Atomic Force Microscopy on Polymers: Where Is the True Sample Surface?*", Macromolecules **34**, 4159 (2001).
- [95] M. Fujihira, Y. Tani, M. Furugori, U. Akiba, Y. Okabe, "*Chemical force microscopy of self-assembled monolayers on sputtered gold films patterned by phase separation*", Ultramicroscopy **86**, 63 (2001).
- [96] Ch. Sommerhalter, Th.W. Matthes, Th. Glatzel, A. Jäger-Waldau, M.Ch. Lux-Steiner, "*High-sensitivity quantitative Kelvin probe microscopy by noncontact ultra-high-vacuum atomic force microscopy*", Appl. Phys. Lett. **75**(2), 286 (1999).
- [97] C. Goletti, A. Sgarlata, N. Motta, P. Chiaradia, R. Paolesse, A. Angelaccio, M. Drago, C. Di Natale, A. D'Amico, M. Cocco, V.I. Troitsky, "*Kelvin probe and scanning tunneling microscope characterization of Langmuir-Blodgett sapphyrin films*", Appl. Phys. Lett. **75**(9), 1237 (1999).
- [98] P. Karageorgiev, B. Stiller, D. Prescher, B. Dietzel, B. Schulz, L. Brehmer, "*Modification of Surface Potential of Azobenzene-Containing Langmuir-Blodgett Films in the Near Field of a Scanning Kelvin Microscope Tip by Irradiation*", Langmuir **16**, 5515 (2000).
- [99] St. Madsen, M. Müllenborn, K. Birkelund, F. Grey, "*Optical near-field lithography on hydrogen-passivated silicon surface*", Appl. Phys. Lett. **69**(4), 544 (1996).
- [100] M.K. Herndon, R.T. Collins, R.E. Hollingsworth, P.R. Larson, M.B. Johnson, "*Near-field scanning optical nanolithography using amorphous silicon photoresists*", Appl. Phys. Lett. **74**(1), 141 (1999).
- [101] Y.J. Kim, K. Suzuki, K. Goto, "*Parallel Recording Array Head of Nano-Aperture Flat-Tip Probes for High-Density Near-Field Optical Data Storage*", Jpn. J. Appl. Phys. **40**(3B), 1783 (2001).
- [102] "*Polymer Handbook*", 4th edition, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (editors), J. Wiley & Sons, New York (1999).

# Publikationen

## Artikel

S. Trogisch, Ch. Loppacher, F. Braun, S. Grafström, B. Voit, L.M. Eng, "*Optical Modification and Metal Complexation of Ultrathin Spin-Coated Polymer Films*", Macromol. Symp. **184**, 261 (2002).

F. Braun, L.M. Eng, Ch. Loppacher, S. Trogisch, B. Voit, "*Novel Diazosulfonate Terpolymers for the Preparation of Structured Functionalized Surfaces: Synthesis and Characterization*", Macromol. Chem. Phys. **203**, 1781 (2002).

Ch. Loppacher, S. Trogisch, F. Braun, A. Zhrebov, S. Grafström, L.M. Eng, B. Voit, "*Metal Salt Complexation of Spin-coated Ultrathin Diazosulfonate Terpolymer Films*", Macromolecules **35** (5), 1936 (2002).

L.M. Eng, F. Schlaphof, S. Trogisch, A. Roelofs, R. Waser, "*Nanoscale Aspects and Experiments of Ferroelectric Domains and Domain Walls Using Scanning Probe Techniques*", Integrated Ferroelectrics, in press (2002).

L. M. Eng, S. Grafström, Ch. Loppacher, F. Schlaphof, S. Trogisch, A. Roelofs, R. Waser, "*3-dimensional Electric Field Distribution Above and Below Dielectric (Ferroelectric) Surfaces: Nanoscale Measurements and Manipulation with Scanning Probe Microscopy*", Adv. Solid State Phys. **41**, 287 (2001).

L.M. Eng, F. Schlaphof, S. Trogisch, A. Roelofs, R. Waser, "*Status and Future Aspects in Nanoscale Surface Inspection of Ferroics by Scanning Probe Microscopy*", Ferroelectrics **251**, 11 (2001).

J. Seidel, S. Grafström, Ch. Loppacher, S. Trogisch, F. Schlaphof, L. M. Eng, "*Near-Field Spectroscopy with White-Light Illumination*", Appl. Phys. Lett. **79**, 2291 (2001).

A. Roelofs, F. Schlaphof, U. Böttger, S. Trogisch, R. Waser, L. M. Eng, "*Differentiating 180° and 90° switching of ferroelectric domains*", Appl. Phys. Lett. **77** (21), 3444 (2000).

## Poster

S. Trogisch, F. Braun, S. Grafström, Ch. Loppacher, B. Voit, L.M. Eng, "*Metal complexation and optical modification of ultra-thin spin-coated polymer films*", DPG Frühjahrstagung Regensburg (2002)

S. Trogisch, F. Braun, S. Grafström, Ch. Loppacher, A. Zherebov, B. Voit, L.M. Eng, "*Metal complexation and optical modification of ultra-thin spin-coated polymer films*", 14th European Symposium on Polymer Spectroscopy Dresden (2001)

S. Trogisch, J.U. Schmidt, F. Braun, B. Voit, L.M. Eng, "*Photochemical and photothermal modification of ultra-thin polymer films*", DPG Frühjahrstagung Regensburg (2000)

## Vorträge

"*Near-field optical structuring of ultra-thin terpolymer films*" Workshop der DFG-Forschergruppe „Nanostrukturierte Funktionselemente in makroskopischen Systemen“, Martin-Luther-Stadt Wittenberg (2003).

"*Near-field optical structuring of ultra-thin terpolymer films*" 2nd Dresden NanoScience Colloquium, Dresden (2003).

"*Near-field Optical Structuring of Ultra-thin Terpolymer Films*", Seminar Condensed Matter – Dept. of Physics & Astronomy, University of Missouri-Columbia, MO (2002).

"*Near-field Optical Structuring of Ultra-thin Terpolymer Films*", The 7th International Conference on Near-Field Optics (NFO 7), Rochester, NY (2002).

"*Structuring and Metallization of thin Diazosulfonate-polymer films*", DPG Frühjahrstagung, Hamburg (2001).

"*Strukturierung und Metallisierung dünner Diazosulfonatpolymerfilme*", Workshop der DFG-Forschergruppe „Nanostrukturierte Funktionselemente in makroskopischen Systemen“, Weissig (2000).

# Danke ...

... möchte ich an dieser Stelle allen sagen, die zum Gelingen dieser Dissertation ihren Teil beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Lukas Eng, der durch die intensive Betreuung, sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit und konstruktive Kritik mich einerseits immer wieder motivieren konnte und mir andererseits genügend Freiheit gab, diese Arbeit nach meinen Ideen und Vorstellung durchzuführen.

In gleichem Maße danke ich ganz herzlich PD Dr. Stefan Grafström für die zahlreichen und sehr fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen, die durch seinen schier unerschöpflichen Informationsfundus und die faszinierende Gründlichkeit extrem hilfreich waren, sowie die unzähligen aufopferungsvollen Stunden bei der kritischen Durchsicht, die maßgeblich zur Entstehung der Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. Voit und Herrn Prof. Meixner danke ich für die bereitwillige Übernahme der Begutachtung der Arbeit.

Besonderer Dank gilt Felix Braun, der während seiner Dissertation bei Frau Prof. Voit die einzigartigen Polymerfilme hergestellt hat, die die schönen Strukturen erst ermöglichten, welche anschließend mit Hilfe von Dr. Tilo Pompe am konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop sichtbar gemacht werden konnten.

Ohne die großartigen SNOM-Spitzen, die Sylke Furkert unermüdlich produzierte und deren Herstellung sie optimierte, wären die Nanostrukturen ein unerfüllter Traum geblieben. In diesem Zusammenhang sei auch Annette Petrich für die Anleitung zur Nutzung des Pumpstandes und dessen liebevolle Pflege gedankt.

Herr Trepte ermöglichte durch die meisterliche Beherrschung seines Maschinenparks die prompte Anfertigung diverser unentbehrlicher Tools.

Mein Dank gilt auch Dr. Hartmut Fröb, der während seiner ständigen Suche nach schlaun Leuten immer wieder die Zeit fand, um mich in die Geheimnisse des Spektrometers und den scheinbar unbegrenzten Fundus an optischen Bauteilen des Institutes einzuweißen.

Gedankt sei allen anderen Mitstreitern der SPM<sup>2</sup>-Gruppe und den Mitgliedern der Kaffeerrunde für die vielfältigen Diskussionen und gemeinsam verbrachten Stunden auf entlegenen Stiegen des Schrammsteingebietes und zahlreichen Partys. Frank Schlaphof konnte mir durch Tricks und Kniffe die Arbeit am AFM erheblich erleichtern und half bei der Suche nach den berühmten letzten Tipfehlern. Durch zahlreiche Spitzen-Aufdampf-Runden und Besuche am ELMI hat Jan Seidel zum Gelingen der Arbeit beigetragen. An dieser Stelle sei Dr. Christian Loppacher für die XPS-Messungen sowie Volker und Tanja Deckert für die Raman-Messungen gedankt. Jan Renger lieh mir zwei Hände bei der Bedienung des Pumpstandes. Ulrich Zerweck und Tobias Otto als Meister des Super-Mario-AFMs dürfen keinesfalls fehlen. Ebenso möchte ich den

Mitgliedern der "alten SNOM-Crew" - Tilo Riemer, Jan U. Schmidt und Lutz Staemmler – danken, die Grundlagen für das SNOM und die universelle Scan-Software gelegt haben.

In dieser Aufzählung darf keinesfalls Kai Schmidt fehlen, der mich mit immer neuen Herausforderungen auf dem Gebiet der Computer und des Netzwerkes fit hielt und durch die beliebte Frage: "Schon gedruckt?" mir die Richtung wies.

Diese Arbeit hat mir viel Spaß gemacht, was vor allem auch an dem guten Klima in der Photo-physik lag.

Ganz innig danke ich Kerstin, die es seit vielen Jahren immer wieder schafft, mir die schönen Seiten des Lebens zu zeigen und trotzdem das Wesentliche nicht aus den Augen zu verlieren. Ganz herzlich danke ich auch meinen Eltern für ihre Unterstützung in allen Dingen des Lebens, die mir die erfolgreiche und unbeschwerte Arbeit möglich machte.

## Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Sven Trogisch