

Herstellung von Silizium-Nanostrukturen und Funktionalisierung mit Gold-Nanoteilchen

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rerum naturalium)

vorgelegt dem
Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen

von
MATTHIAS KRUSE
aus Gelsenkirchen

Essen im Dezember 2003

Alle experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von August 2000 bis Dezember 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen mit der Unterstützung der in der Danksagung angegebenen Personen durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2003

Vorsitzender: Prof. Dr. Paul Rademacher

1. Gutachter: Prof. Dr. Günter Schmid

2. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Simon

DANKSAGUNG

Es gab Momente während der Anfertigung dieser Arbeit, in denen ich nicht nur aufgrund fehlgeschlagener Versuche an mir selbst zweifelte. Ich lernte Menschen kennen, die mich beeindruckt haben und mir mittlerweile viel bedeuten, aber auch solche, in denen ich mich getäuscht habe. Allen, die während meiner Doktorarbeit zu mir gestanden, mich unterstützt und mir Mut gemacht haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen:

Herrn Prof. Dr. G. SCHMID danke ich nicht nur für die finanzielle Unterstützung, durch die ich alle Apparaturen und Geräte erhielt, die zur Durchführung dieser Arbeit nötig waren. Er hatte immer ein offenes Ohr für mich und meine Probleme, wenn Versuche mal nicht so geklappt haben, wie sie sollten. Ferner hatte er sehr großen Anteil daran, dass ich durch mein interdisziplinäres Thema über den Chemie-Tellerrand hinaus blicken und meine Fähigkeiten in anderen Bereichen entdecken und ausbauen konnte. Überdies bleiben mir auch die durchgeführten Skifreizeiten, Betriebsausflüge und Weihnachtsfeiern, bei denen auch das eine oder andere (Stauder oder Vormann)-Bier getrunken wurde, in guter Erinnerung.

Herrn Prof. Dr. U. SIMON möchte ich für die Übernahme des Koreferates meinen Dank aussprechen. Mir war es sehr wichtig, dass jemand das Zweitgutachten übernimmt, den ich nicht nur aufgrund seiner überragenden fachlichen Fähigkeiten schätze.

Meinen Freunden und (Ex-)Arbeitskollegen T. REUTER, M. LEVERING und J. SCHMITZ möchte ich an dieser Stelle meinen größten Dank aussprechen. Durch sie lernte ich, wie wichtig ein Computerfachmann sein kann. Oder wie wichtig es ist, dass jemand auf dem gleichen Gebiet arbeitet wie man selbst. Oder, dass einfach nur jemand da ist. Aber es war nicht nur das. In ihnen habe ich Freunde gefunden, mit denen es Spaß machte, auch neben der Tätigkeit in der Uni etwas zu unternehmen. Durch ihre z.T. chaotischen, schusseligen und irrwitzigen Handlungen und Kommentare war die Arbeit im Labor stets abwechslungsreich und unterhaltsam.

Großer Dank gebührt Herrn Dr.-Ing. S. FRANZKA. Durch ihn lernte ich, was Grundlagenforschung wirklich heißt. Seine enorm hohen Ansprüche an sich selbst versuchte er des häufigeren auf seine Umwelt (und auch auf mich) zu übertragen. Die entstandenen Meinungsverschiedenheiten wurden allerdings stets nach

kürzeren (oder längeren) Diskussionen oder Vorträgen ausgemerzt. Seine Erfahrungen auf dem Gebiet der Rasterkraftmikroskopie waren von großem Wert für mich und meine Arbeit. Das Engagement, mit der er die unendliche Zahl meiner Proben vermessen hat, war beileibe nicht selbstverständlich. Ferner unterstützte er mich bei dem Aufbau meiner Anlagen und bei der Durchführung so mancher meiner Ideen. Darüber hinaus zeigte er sehr viel Geduld mit der Durchsicht meiner Arbeit.

Großer Dank geht auch an A. TURKOWSKI als einen derjenigen von ALCOVE SURFACES, der mir positiv in Erinnerung bleiben wird. Durch die von ihm erstellten REM-Aufnahmen und sein verblüffendes Wissen über (fast) alles, was mit Chemie zu tun hat, war er mir während meiner Promotion eine große Hilfe.

Unserem Labormechaniker W. SCHOLZ gebührt gleichermaßen mein größter Dank. Er setzte meine manchmal abstrusen Ideen, die ich zu irgendwelchen Apparaturen hatte, in die Tat um. Durch seine stete Motivation und sein enormes handwerkliches Geschick wurden innerhalb kürzester Zeit Rohrleitungen verlegt, Anlagen zusammengebaut und wilde Konstruktionen erschaffen. Darüber hinaus war er jemand, mit dem ich auch mal über "belanglose" Dinge wie die neuesten Fußballergebnisse sprechen konnte.

Dem Rest der Arbeitsgruppe danke ich an dieser Stelle ebenfalls. Allen voran unserer Sekretärin, Frau B. NOTA, die mit einer Engelsgeduld (☺) alle meine zum x-ten Mal falsch ausgefüllten Formulare bearbeitete. Oder auch Frau U. GIEBEL, die nicht nur unsere Sicherheitschefin (Laborduschen!) war und dabei so manche unerlaubte Kaffeetasse im Labor entdeckte, sondern mich auch mit Clustern versorgte. Herrn S. NEUMEIER gebührt für die Unterstützung bei den AFM-Messungen (und für das Beibringen einfachster russischer Worte) mein Dank. Furthermore, I want to thank our Post-Doc Dr. VENUGOPAL SANTHANAM for all his professional and trivial comments (☺). Además quiero decir muchísimas gracias a nuestra Post-Doc Dr. OLIVIA VIDONI. No sólo el trabajo con ella estaba interesante, sino también nuestras conversaciones estaban muy divertidas.

Darüber hinaus danke ich hiermit allen, die mir in irgendeiner Hinsicht geholfen haben. Seien es die Mitarbeiter der Feinmechanik, die meine zahlreichen Aufträge zügig und motiviert abgearbeitet haben, obwohl meine Zeichnungen meist kaum lesbar waren. Oder den Physikern aus der 4. Etage (Arbeitskreise Prof. Dr. BUCK

und Dr. EHRICH), bei denen ich das eine oder andere Gerät leihweise abgreifen konnte. Ebenfalls danke ich den Ingenieuren aus der Werkstoffkunde dafür, dass ich alle benötigten Apparaturen zum Prägen und Polieren ohne Probleme benutzen durfte. Auch Frau Dr. ZHANG vom Arbeitskreis Prof. Dr. HARTMANN in Saarbrücken danke ich dafür, dass sie mit ihrem STM versucht hat, das nahezu Unmögliche möglich zu machen.

Meine Eltern dürfen an dieser Stelle nicht fehlen. Sie haben mich unterstützt, wo es nur ging und mir sämtlichen Freiraum gegeben, den ich als Student brauchte. Ich hoffe, dass ich mit Erlangung des Doktorgrades ein wenig von dem zurückgeben kann, was sie mir gegeben haben, und dass sie ein wenig stolz auf mich sind.

Die wichtigste Person kommt zum Schluss dieser Aufzählung. Sie war da, wenn sonst keiner da war und half mir mit ihrer Geduld und Ausdauer immer wieder auf die Beine. Sie stand zu mir, wenn ich alleine dastand. Bei ihr konnte ich meine Probleme abladen und meine Kräfte, die mich manchmal während meiner Promotion verlassen hatten, neu aufbauen. Ohne sie wäre mein Leben nicht das, was es jetzt ist. Ihr soll diese Arbeit gewidmet werden.

Für Sandra.

INHALTSVERZEICHNIS

A	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
B	GRUNDLAGEN	4
1.	Nanostrukturierte Oberflächen	4
1.1.	Standard-Lithografieverfahren	4
1.2.	Alternative Verfahren zur Nanostrukturierung	8
1.3.	Strukturübertrag durch reaktives Ionenätzen	14
1.3.1.	Grundlagen von Trockenätzverfahren	14
1.3.2.	Nanostrukturierung durch RIE	18
2.	Nanoporöses Aluminiumoxid	20
2.1.	Aufbau und Herstellung von nanoporösem Aluminiumoxid	20
2.2.	Anwendungen von nanoporösem Aluminiumoxid	22
3.	Metall-Nanoteilchen	23
3.1.	Definition, Synthese und physikalische Eigenschaften	24
3.2.	Einsatzmöglichkeiten von Nanoteilchen	26
4.	Charakterisierungsverfahren für Nanostrukturen	28
C	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	32
1.	Nanostrukturiertes Silizium	32
1.1.	Beschichtungsverfahren	32
1.2.	Prägeverfahren	37
1.2.1.	Spincoating mit PMMA	38
1.2.2.	Herstellung der Prägmasken	40
1.2.3.	Abformung der Maskenstruktur in PMMA	42
1.2.3.1.	Optimierung des Abformungsprozesses	44
1.2.3.2.	Abformungsprozesse unter optimierten Bedingungen	49
1.2.3.3.	Bestimmung von Höhe und Durchmesser der Nanostrukturen	51
1.2.4.	Strukturübertrag mittels RIE	56
1.2.4.1.	Vorversuche	56
1.2.4.2.	Entfernung der PMMA-Restschicht	59
1.2.4.3.	Strukturübertrag in Silizium	65
1.3.	Zusammenfassung der Strukturierungsergebnisse	75

2. Funktionalisierung mit Gold-Nanoteilchen	78
2.1. Lift-Off Verfahren mittels Chrom	78
2.2. Lift-Off Verfahren mittels PMMA	81
2.2.1. Beschichten mit PMMA	82
2.2.2. Ätzen mit Sauerstoffplasma	86
2.2.3. Silanisierung und Fixierung von Gold-Nanoteilchen	89
2.2.3.1. Vorversuche an unstrukturierten Siliziumoberflächen	89
2.2.3.2. Funktionalisierung der Silizium-Nanostrukturen	107
2.3. Zusammenfassung der Funktionalisierungsergebnisse	113
D ZUSAMMENFASSUNG	116
E EXPERIMENTELLER TEIL	119
1. Nanostrukturiertes Silizium	119
1.1. Beschichtungsverfahren	119
1.2. Prägeverfahren	122
1.3. Strukturübertrag	126
2. Funktionalisierung der Silizium-Nanostrukturen	128
3. Charakterisierungsmethoden	129
4. Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte	131
5. Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole	133
F LITERATURVERZEICHNIS	135

A Einleitung und Aufgabenstellung

Die Nanotechnologie wird als eine der Schlüsseltechnologien der nächsten Dekaden angesehen. Laut einer umfassenden Definition beschäftigt sich die Nanotechnologie mit funktionellen Systemen, die auf der Verwendung von Einheiten mit spezifischen, größenabhängigen Eigenschaften der einzelnen Einheiten oder von aus diesen Einheiten aufgebauten Systemen basieren [1].

Die vielleicht bedeutendste Anwendung von Nanostrukturen liegt im Bereich der Elektronik. Das Präfix „Nano“ wird hier nur im Zusammenhang mit Strukturgrößen von 1 - 100 nm verstanden [2], wobei keine Aussage über die Funktionalität getroffen wird. In der Elektronik ist eine Verringerung der Strukturgröße gleichbedeutend mit der Möglichkeit, dichter gepackte, schnellere und leistungsfähigere Computer-Chips herzustellen. Nach dem MOORESchen Gesetz verdoppelt sich die Anzahl an Bauelementen in integrierten Schaltkreisen etwa alle 18 Monate. Zur Zeit beträgt die Strukturbreite in diesen Schaltkreisen etwa 130 nm, so dass vorauszusehen ist, dass sich in etwa 1,5 Jahren die Größe auf 65 nm reduziert. Mit zunehmender Miniaturisierung treten allerdings zahlreiche Schwierigkeiten auf. So kommt es z.B. aufgrund von Wechselwirkungen unter den dichtgepackten Leiterbahnen zu einem Übersprechen zwischen den Bahnen durch elektrostatische Entladung. Dadurch wird der Stromfluss und die damit transportierte Information verfälscht. Die große Zahl an Leitungen, Transistoren und Dioden auf kleinstem Raum stellt aufgrund der zunehmenden Wärmeentwicklung die Mikrostruktur- bzw. Nanostrukturtechnik vor große Probleme [3].

Vor der Lösung der Probleme durch die Verwendung von Nanostrukturen steht deren Herstellung als größte Herausforderung. Generell können Nanostrukturen durch zwei Ansätze erzeugt werden. Bei dem physikalisch geprägten *Top-down*-Verfahren werden vorhandene Strukturen bis in den Nanometer-Bereich stetig verkleinert. Im Gegensatz dazu geht das chemisch geprägte *Bottom-up*-Verfahren von einzelnen Atomen oder Molekülen aus, welche zu größeren Verbänden zusammengesetzt werden [4]. Alle lithografischen Prozesse gehören zu den *Top-down*-Methoden. Der Anwendung von herkömmlichen lithografischen Prozessen zur Nanostrukturierung von Oberflächen stehen zum Teil gravierende

Schwierigkeiten entgegen. So stoßen konventionelle fotolithografische Prozesse, durch die lichtempfindliche Materialien strukturiert werden, an die Grenzen ihres Auflösungsvermögens. Die Bestrahlung mit Licht geringer Wellenlänge (<100 nm) ist derzeit im Entwicklungsstadium. Solche Lithografie-Techniken sind jedoch kompliziert und damit kostenaufwändig. Partikelstrahl-Lithografien, bei denen Elektronen- oder Ionenstrahlen eingesetzt werden, zeichnen sich durch geringe Fertigungsgeschwindigkeiten aus, die eine breite Anwendung verhindern. Daher müssen alternative Techniken entwickelt werden, um mit der geforderten Miniaturisierung Schritt halten zu können [5].

Mit Strukturgrößen im Nanometerbereich stößt man an die Grenzen der klassischen Physik. Nehmen die lateralen Ausmaße von Metallteilchen wenige Nanometer an, so verändern sich physikalische Eigenschaften und Größenquantisierungseffekte treten auf. Eine Größenabhängigkeit von Gold-Nanoteilchen wurde z.B. hinsichtlich des Schmelzpunkts [6], der spezifischen Wärmekapazität [7,8] und der Bindungsenergie [9] festgestellt. Die beobachteten Effekte haben ihre Ursache in der eingeschränkten Beweglichkeit und in der geringen Anzahl der Elektronen. Die elektronische Bandstruktur in makroskopischen Metallen wird in einzelne diskrete Energieniveaus aufgespalten, wodurch ein Übergang von leitendem zu nichtleitendem Verhalten auftritt.

Durch den Größenquantisierungseffekt treten in Nanostrukturen faszinierende Phänomene wie das Tunneln von einzelnen Elektronen (*Single Electron Tunneling*) und Coulomb-Blockaden auf [10,11]. Durch Bauelemente, die auf *Single Electron Tunneling* beruhen, könnte der Stromfluss und damit der Transport von Informationen von einzelnen Elektronen übernommen werden. Damit würden der Stromverbrauch und die Wärmeentwicklung im Vergleich zu herkömmlichen Schaltungen drastisch reduziert werden. Bei Metall-Nanoteilchen, wie z.B. dem Au_{55} -Cluster, wurde *Single Electron Tunneling* bei Raumtemperatur beobachtet [9,12]. Mit dem Einsatz solcher Quantenpunkte in Bauelementen integrierter Schaltkreise könnte die Miniaturisierung in den Bereich <5 nm vordringen.

In dieser Arbeit sollen Silizium-Nanostrukturen mit einzelnen Au_{55} -Clustern als Quantenpunkte kombiniert werden, wie dies in Abb. 1 dargestellt ist.

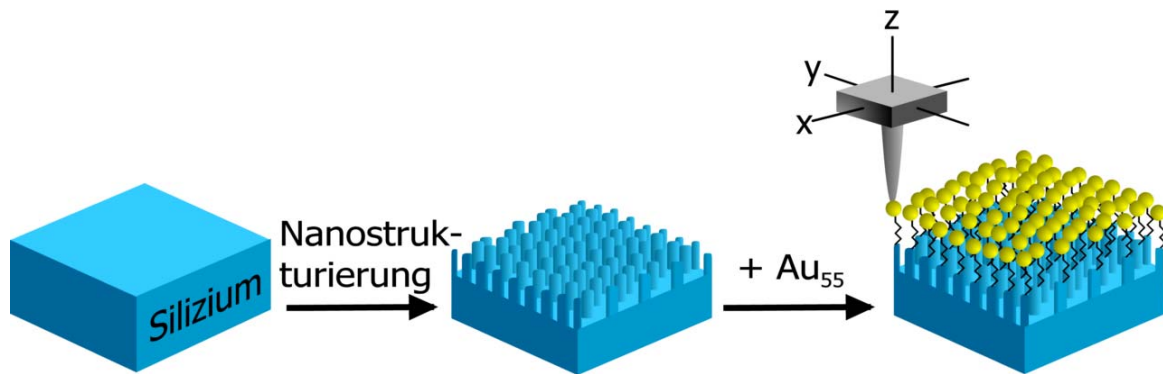


Abb. 1: Nanostrukturierung von Silizium und Anbindung von Au₅₅-Clustern als Quantenpunkte.

Zur Nanostrukturierung von Siliziumoberflächen sollte ein alternatives Verfahren entwickelt werden, mit dem die benötigte Strukturgröße im Bereich von wenigen Nanometern erzeugt werden kann. Als strukturgebende Maske wurde nanoporöses Aluminiumoxid verwendet, welches sich durch eine teilweise hochgeordnete Porenstruktur mit Porendurchmessern von <10 nm bis >200 nm auszeichnet. Der Strukturübertrag von der Maske in das Substrat sollte mittels Ätzprozessen (*Top-down*-Verfahren) stattfinden. Auf diese Nanostrukturen sollen durch *Bottom-up*-Verfahren hergestellte Au₅₅-Cluster abgeschieden werden. Dadurch könnten in einer späteren Anwendung einzelne Quantenpunkte auf den Nanostrukturen messtechnisch angesteuert werden, ohne dass störende Wechselwirkungen der Quantenpunkte untereinander auftreten.

B Grundlagen

1. Nanostrukturierte Oberflächen

Die Herstellung nanostrukturierter Oberflächen stellt eine der größten Herausforderungen in der Nanotechnologie dar. Es müssen bestehende Standard-Lithografieverfahren zur Strukturierung von Oberflächen weiterentwickelt oder völlig neue Wege beschritten werden, um Strukturen im Nanometer-Bereich herstellen zu können.

Im Folgenden werden Standard-Lithografieverfahren beschrieben, die zur Zeit in der Mikrostrukturtechnik angewendet werden oder in der Entwicklung sind. Daneben wird auf alternative Verfahren eingegangen, die Gegenstand der aktuellen Forschung sind und die eine Anwendung in der Nanostrukturtechnik erhoffen lassen. Im letzten Teil wird erläutert, wie Nanostrukturen, die auf einem Substrat erzeugt wurden, durch Ätzverfahren in das Substrat übertragen werden können [2,5,13,14].

1.1. Standard-Lithografieverfahren

Lithografie-Verfahren, die mit elektromagnetischer Strahlung arbeiten, sind in der Mikrostrukturtechnik am weitesten verbreitet. Dabei wird durch die Einwirkung der Strahlung die Struktur einer Maske in ein lichtempfindliches Polymer (Resist) übertragen. Bei genügend hoher Energie werden in den belichteten Bereichen chemische Reaktionen ausgelöst, so dass eine selektive Auflösung des Resists in nachfolgenden Entwicklungsschritten möglich ist. Dabei wird zwischen Positiv- und Negativresists unterschieden. Bei Positivresists werden in den belichteten Bereichen Bindungen in den Molekülen gebrochen oder aktiviert, wodurch das belichtete Material mit geeigneten Lösungsmittel selektiv entfernt werden kann. Bei Negativresists hingegen führt die Bestrahlung zu einer Aushärtung des Materials und damit zu einer geringeren Löslichkeit. Dadurch können die nicht bestrahlten Bereiche aufgelöst werden.

Bei der Behandlung mit elektromagnetischer Strahlung treten wellenlängenabhängige Beugungseffekte im Resist auf, die Auswirkungen auf die Energieverteilung haben. Die eingestrahlte Dosis ändert sich nicht sprunghaft von den belichteten zu den unbelichteten Bereichen, sondern nimmt kontinuierlich ab.

Dies hat zur Folge, dass auch in der Nähe der belichteten Bereiche unerwünschte chemische Reaktionen stattfinden. Diese sog. *proximity*-Effekte bewirken, dass in späteren Ätzprozessen keine scharfen sondern langsam auslaufende Kanten erzeugt werden. Vor allem im Hinblick auf die Erzeugung von Strukturen, die nur wenige Nanometer groß sind, sind diese Beugungseffekte störend. Die *proximity*-Effekte können vermindert werden, wenn im optischen Nahfeld belichtet wird. Bei direktem Kontakt zwischen Maske und Resist wird der Lichtweg derart kurz gehalten, dass auch Strukturen erzeugt werden können, die sehr viel kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Lichts sind. Dieses Kontaktmaskenverfahren (*contact printing*) funktioniert allerdings nur bei extrem planen, ultradünnen Resistschichten, weshalb es in der Technik kaum Verwendung findet.

Das am häufigstem eingesetzte Verfahren ist der Strukturübertrag durch optische Abbildung (*projection printing*) mit Strahlung der Wellenlänge von sichtbarem Licht und von UV-Licht. Die theoretische laterale Auflösung R ist dabei von der Wellenlänge λ des eingestrahlt Lichts abhängig, wie nachstehende Gl. 1 verdeutlicht.

$$R = k \frac{\lambda}{NA} \quad \text{Gl. 1}$$

Der Faktor k ist eine Konstante mit einem Wert von ungefähr 0,5 bis 0,7, abhängig von dem verwendeten Prozess. Die Numerische Apertur NA des Linsensystems wird u.a. von dem Radius der Objektivblende und der Brennweite beeinflusst und kann maximale Werte von etwa 1 annehmen. Nimmt man einen Wert für k von 0,5 und für NA von 1 an, so kann die Auflösung R nach Gl. 1 maximal dem Wert der halben Wellenlänge entsprechen. Um die laterale Auflösung zu verringern, wird in der Praxis demnach die Wellenlänge herabgesetzt. Zur Zeit befinden sich in der Mikrostrukturtechnik ArF-Laser mit Wellenlängen von 193 nm im Einsatz, wodurch Strukturen von etwa 100 nm gerade noch auflösbar sind.

Wird die Wellenlänge in den mittleren (<10 nm) bzw. sub-Nanometerbereich (<1 nm) verringert, ist die Wellenlänge für die Auflösung von Strukturen im Nanometerbereich nicht mehr limitierend. Die Lithografieverfahren finden mit EUV (extremer UV)-Strahlung oder mit Röntgen (X-Ray)-Strahlung statt. Lichtquellen mit einer Wellenlänge von 13,4 nm sind derzeit in der Entwicklung. Allerdings

treten hierbei technische Probleme auf, die sich vor allem in der Herstellung von durchstrahlbaren, mechanisch stabilen Masken begründen. Daneben ist der Aufbau solcher hochauflösender Optiken weitaus komplizierter als dies für Optiken im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts der Fall ist. Hohe Anforderungen werden auch an die verwendeten Resists gestellt. Diese müssen in immer kleineren Bereichen durch chemische Reaktionen lokal begrenzt ihre Löslichkeit verändern. Dies ist mit sinkender Strukturbreite immer schwieriger zu realisieren. Ferner ist die Energie des eingestrahlt Lichts sehr hoch, wodurch es zu unerwünschten Reaktionen im Resist kommen kann. Daher hat es bisher noch keinen technologischen Durchbruch für die EUV- oder *X-Ray*-Lithografie gegeben. Neben den in der Fotolithografie eingesetzten Photonen können auch energetische, massebehaftete Partikel, wie Elektronen, Ionen oder neutrale Atome zur Strukturierung eingesetzt werden. Diese zeichnen sich durch geringe DE-BROGLIE Wellenlängen λ_P aus, die durch die Masse m_P und die Geschwindigkeit v_P der Partikel vorgegeben sind (Gl. 2).

$$\lambda_P = \frac{h}{m_P \cdot v_P} \quad \text{Gl. 2}$$

$$\text{wobei } v_P = \sqrt{\frac{2E}{m_P}} \quad \text{Gl. 3}$$

Die Wellenlänge sinkt mit zunehmender Masse und mit zunehmender Geschwindigkeit. Für Energiewerte von 1 eV ergeben sich Wellenlängen von Elektronen und Ar^+ -Ionen von 1,2 nm bzw. 5 fm. Dadurch kann die Auflösung auf Strukturgrößen verringert werden, die für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen in naher Zukunft geeignet sind. Daneben sind Beugungseffekte, die im Fall der Fotolithografie störend wirken, vernachlässigbar gering. Aufgrund ihrer elektrischen Ladung können Strahlen aus Elektronen und Ionen beschleunigt und abgelenkt werden, wodurch fokussierte Strahlen erzeugt werden können.

Andere Faktoren hemmen allerdings den Einsatz von Elektronenstrahl- und Ionenstrahl-Lithografie. Da es sich bei der Lithografie mit Partikelstrahlen um serielle Verfahren handelt, steigt der Zeitaufwand zum Strukturübertrag stark an. Die Zeit, um einen Wafer mit 4 Zoll Durchmesser vollständig zu beschreiben, beträgt dann 1 h. Zwar kann die Geschwindigkeit bei der Verwendung bestimmter

Optiken oder mehrerer Strahlquellen erhöht werden, wodurch größere Bereiche gleichzeitig beschrieben werden können [15,16]. Allerdings reichen die Geschwindigkeiten nicht an diejenigen in der Fotolithografie heran. Ferner ist die Verwendung von mehreren Strahlungsquellen mit einem hohen Aufwand und damit mit höheren Kosten verbunden.

Neben diesem Nachteil, der eine breite industrielle Anwendung von Strukturierungsprozessen durch Elektronen- und Ionenstrahlen hemmt, existieren prinzipielle Schwierigkeiten. Für die erreichbare Auflösung ist im Fall der Elektronenstrahl-Lithografie (*Electron Beam Lithography*, EBL) vor allem die Wechselwirkung der Elektronen mit den Molekülen bzw. Atomen im Resist verantwortlich. Die beschleunigten Elektronen treffen auf die Moleküle des zu beschreibenden Targetmaterials und verursachen eine Reihe von Reaktionen (Abb. 2, vgl. auch Kap. B4, S. 28).

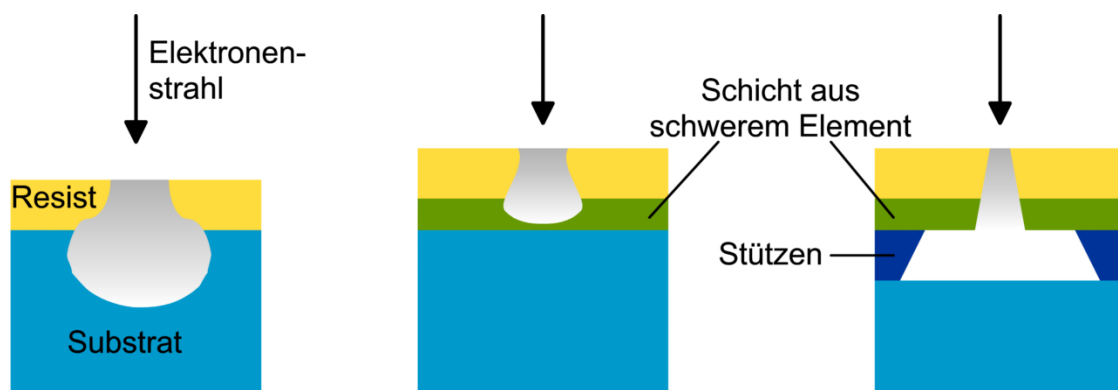


Abb. 2: Auftreten eines *proximity*-Effekts bei der Behandlung mit Elektronenstrahlung. Links: Entstehung der Anregungsbirne im Targetmaterial. Reduzierung des *proximity*-Effekts durch eine Schicht aus einem schweren Element (Mitte) und durch freitragende Schichten (rechts).

Durch verschiedene Stoß- und Ionisationsprozesse der eintreffenden Elektronen entsteht ein Anregungsgebiet, das sich nach unten in das Substrat aufweitet und eine birnenförmige Geometrie aufweist (linke Seite in Abb. 2). Dieser *proximity*-Effekt ist bei der Einwirkung des Elektronenstrahls in Targetmaterialien wie z.B. Resists, die aus leichten Elementen bestehen, sehr groß. Es genügen geringe Energien, um Elektronen aus den inneren Schalen herauszuschlagen, wodurch Primär- und Sekundärprozesse eine hohe Reichweite erhalten. Dadurch wird die Auflösung bei der EBL erheblich beeinträchtigt. In Elementen höherer Ordnungszahl werden diese Prozesse minimiert. Eine Möglichkeit, die Ausbildung

der Anregungsbirne zu vermindern besteht darin, das Resist nicht direkt auf das Substrat aufzubringen. Vielmehr beschichtet man die Substrat-Oberfläche vor Aufbringen des Resists mit einer Schicht eines schweren Elements (Abb. 2, Mitte). Dadurch wird die Anregungsbirne verkleinert und somit die Auflösung erhöht. Eine weitere Verbesserung wird erzielt, wenn die Schichten aus Resist und schwererem Element freitragend auf das Substrat aufgebracht werden. Sind die Schichtdicken dünner als der Durchmesser der Anregungsbirne, kann im Hals der Birne gearbeitet werden, wodurch die laterale Auflösung stark zunimmt (Abb. 2, rechts).

In der Ionenstrahl-Lithografie (*Focused Ion Beam Lithography*, FIB) treten die Wechselwirkungen der Ionenstrahlen mit dem Targetmaterial im Vergleich zur EBL nicht so deutlich auf, da Ionenstrahlen Sekundärelektronen und Röntgenstrahlung in geringerem Maße auslösen. Allerdings können die bestrahlten Oberflächen durch den Einfluss des Ionenstrahls in Mitleidenschaft gezogen werden. Zur Zeit werden EBL und FIB vor allem eingesetzt, um Masken für fotolithografische Prozesse zu generieren. Eine generelle Schwierigkeit aller bisher beschriebenen Standard-Lithografie Prozesse besteht darin, dass keine 3-D Strukturen abgebildet werden können.

1.2. Alternative Verfahren zur Nanostrukturierung

Die Einschränkungen bei der Verwendung von konventionellen fotolithografischen Prozessen und Partikelstrahl-Lithografien machen es nötig, alternative Wege zur Nanostrukturierung von Oberflächen zu suchen. Zahlreiche Möglichkeiten wurden in den letzten Jahren beschrieben und diskutiert. Aufgrund der Fülle der Verfahren wird im Folgenden nur auf einige der zahlreichen Techniken näher eingegangen, die eine spätere Anwendung im kommerziellen Rahmen erhoffen lassen. Eine umfassende Übersicht über sämtliche alternative Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen finden sich in der Literatur [2,5,13].

Eine vielversprechende Methode zur Nanostrukturierung liegt in der Verwendung von Rastersonden-Verfahren (Rastersonden-Lithografie, *Scanning Probe Lithography* SPL). Durch die Wechselwirkung einer Spitze (<50 nm) mit der Substrat-Oberfläche können Strukturen im Nanometer-Maßstab erzeugt werden. Vor allem die Rasterkraft- (*Atomic Force Microscopy*, AFM) und die Rastertunnel-

Mikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) versprechen eine Anwendung in der Nanostrukturtechnik.

Mit Hilfe des AFM können nanometergroße Vertiefungen in weiche Oberflächen [17] und lokale Oxidationen von H-terminierten Siliziumoberflächen [18] durchgeführt werden. Ferner können Moleküle auf Oberflächen durch die sog. *Dip-Pen*-Lithografie geschrieben werden [19,20] sowie Nanoteilchen [21] und Kohlenstoffnanoröhren (Carbon-Nanotubes, CNT) [22] auf Oberflächen verschoben werden. Außerdem eignet sich das AFM dazu, Kopfgruppen von organischen Molekülen lokal zu funktionalisieren [23]. Mittels STM können Nanoteilchen manipuliert [24] sowie H-terminierte Siliziumoberflächen [25], Metalloberflächen [26] und Kopfgruppen von Molekülen organischer Monolagen lokal oxidiert werden [27]. Weiterhin können Gruppen von Atomen durch elektrische Spannungspulse von der Sondenspitze auf Substrat-Oberflächen übertragen werden [28]. Die Reduktion von gasförmigen Metallorganyle zu Metallen an der STM-Spitze führt zu Metall-Nanostrukturen an der Oberfläche des Substrats [29].

Dieser Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten der SPL steht die Tatsache entgegen, dass es sich, wie bei den Partikelstrahl-Lithografien, um ein serielles Verfahren handelt. Daher können nur sehr kleine Bereiche nacheinander beschrieben werden, wodurch der Prozess sehr zeitaufwändig wird. Eine Möglichkeit, die Geschwindigkeit zu erhöhen, liegt in der gleichzeitigen Verwendung mehrerer Spitzen. Damit können viele kleine Bereiche parallel beschrieben werden. Mit Anordnungen tausender Spitzen können innerhalb kurzer Zeit Polymere lokal strukturiert werden [30,31]. Zwar wird die Fertigungsgeschwindigkeit durch diese Vielzahl an Spitzen erhöht, allerdings wird das System teurer und zudem sehr kompliziert und störanfällig.

Eine weitere Alternative zur lithografischen Herstellung von Nanostrukturen liegt in Verfahren, bei denen ebenfalls auf Bestrahlungs- und Entwicklungsschritte verzichtet wird. Bei der sog. Soft-Lithografie [32,33] wird eine Maske in ein weiches Material eingeprägt, wobei im weichen Material die inverse Maskenstruktur abgeformt wird. Bei diesen Verfahren kann zwischen umformenden Verfahren, wie der *Nano Imprint Lithography* (NIL), und druckenden Verfahren, wie z.B. dem Mikrokontakt-Drucken (*Micro Contact Printing*, μ CP), unterschieden werden.

Das Prinzip der umformenden Verfahren zur Nanostrukturierung von Oberflächen wird an nachfolgender Abb. 3 erläutert (vgl. auch Kap. 1.2, S. 37).

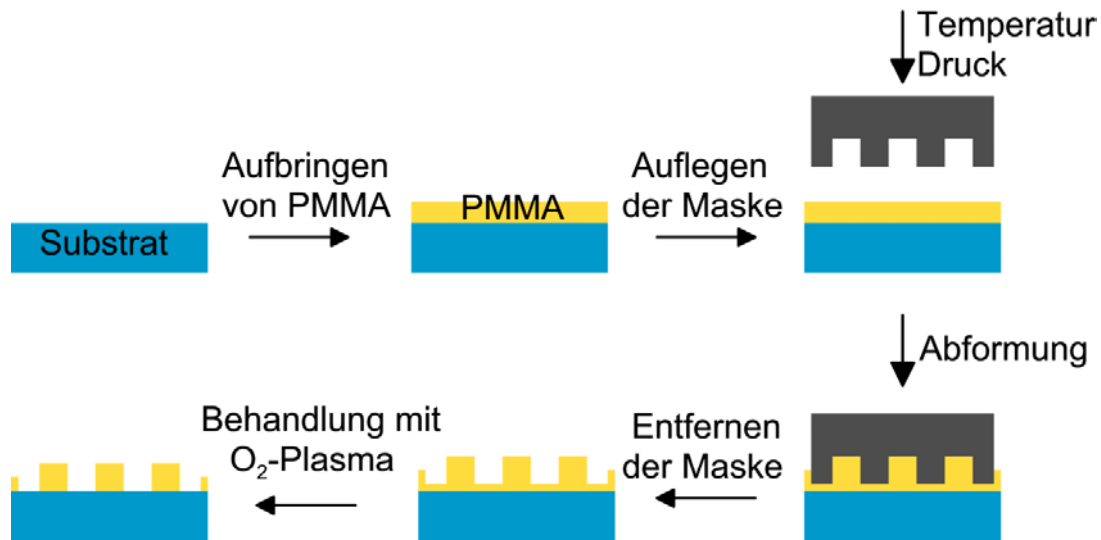


Abb. 3: Schematische Darstellung zur Nanostrukturierung von Oberflächen durch NIL.

Zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema NIL sind z.B. von CHOU et al. in den letzten Jahren erschienen, welche unterschiedliche Möglichkeiten in Bezug auf Nanostrukturierung von Oberflächen aufzeigen [34-39]. Demnach wird auf einem Substrat ein dünner Film eines Thermoplasts aufgebracht und über seinen Erweichungspunkt (Glaspunkt, T_g) erhitzt. In den meisten Fällen wird Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt, da es zahlreiche Vorteile bietet, wie z.B. gute Haftung zu SiO_2 -Oberflächen und eine geringe Schrumpfung beim Erstarren (vgl. Kap. 1.2.1, S. 38). Daneben finden auch andere Thermoplaste Anwendung, die ähnliche Eigenschaften wie PMMA aufweisen und sich durch eine höhere Widerstandsfähigkeit in Ätzverfahren auszeichnen [40,41]. Mittels EBL gefertigte Masken werden unter Druck- und Temperatureinfluss in die PMMA-Schicht eingepreßt, wobei sich die inverse Struktur der Maske in das Polymer abformt. Nach Abkühlung unterhalb von T_g wird die Maske entfernt (Entformung), und man erhält nanostrukturierte Polymer-Oberflächen auf verschiedenen Substraten. Eventuell verbleibende PMMA-Reste zwischen den Strukturen werden durch die Behandlung mit einem Sauerstoffplasma entfernt, so dass die Substratoberfläche freigelegt wird. Diese freigeätzten Strukturen dienen entweder als Maske zur Strukturierung des Substrats oder als Templat zur Abscheidung von verschiedenen Materialien, wie z.B. von Gold. Unterschiedlich große Strukturen

bis unterhalb von 10 nm können mit dieser Technik in einem Schritt und mit hoher Qualität abgeformt werden.

Dieses Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen in Bezug auf die Herstellung von Nanostrukturen im kommerziellen Bereich auf. Heißprägetechniken von Kunststoffen haben sich im Mikrometerbereich bereits bewährt, so dass sowohl Know-how als auch entsprechende Apparaturen vorhanden sind. Der Abformprozess dauert nur wenige Sekunden und das zumeist lithografisch hergestellte Abformwerkzeug ist vielfach anwendbar, so dass Kosten gesenkt werden können. Im Gegensatz zu konventionellen lithografischen Methoden ist es leichter, 3 D-Strukturen zu übertragen und eine Vielzahl von Materialien kann strukturiert werden. Ferner können mit Hilfe dieser Technik Strukturen, die sich in ihrer Größe stark voneinander unterscheiden, in einem Schritt hergestellt werden, was mit projizierenden lithografischen Verfahren nicht ohne weiteres möglich ist. Auch gekrümmte Oberflächen können auf diese Weise strukturiert werden. Standardmäßig werden mit diesem Verfahren bereits u.a. Compact Discs (CD) aus Polycarbonat beschrieben. Es existieren auch einige Nachteile des Verfahrens, die vor allem in der größeren Defekthäufigkeit und in der Gefahr einer Verzerrung bei der Entformung zu sehen sind.

Anhand des Mikrokontakt-Druckens wird das Prinzip von druckenden Techniken erläutert (Abb. 4).

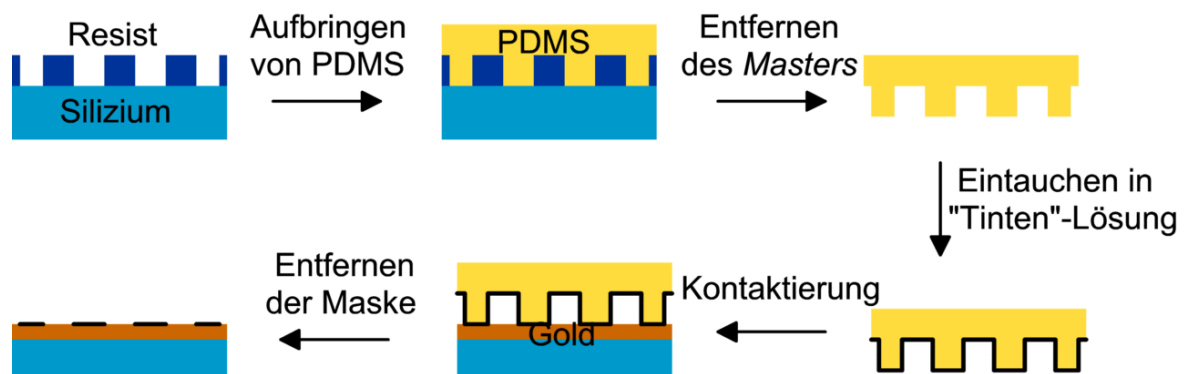


Abb. 4: Schematische Darstellung zur Nanostrukturierung von Oberflächen durch Mikrokontakt-Drucken.

Als Maskenmaterial dient ein Elastomer (hier: Polydimethylsiloxan (PDMS)). Dieses wird in flüssiger Form auf eine zuvor hergestellte nanostrukturierte Oberfläche (Urform, *Master*) aufgebracht, ausgehärtet und abgezogen. Der *Master* wird zumeist durch Lithografie-Verfahren hergestellt. Die auf diese Weise

strukturierte Maske aus PDMS wird in eine "Tinten"-Lösung aus Alkanthiolen getaucht und in Kontakt mit der Oberfläche des Substrats (hier: Gold) gebracht. An den Stellen, an denen die imprägnierte Maske die Substrat-Oberfläche berührt, werden die Moleküle auf das Substrat übertragen. Diese Moleküle bilden selbstorganisierte Monolagen (*Self-assembled Monolayers*, SAMs) auf der Gold-Oberfläche aus. Dadurch entstehen Masken aus SAMs auf der Substrat-oberfläche, die in nachfolgenden Schritten weiter eingesetzt werden können.

Vor allem WHITESIDES et al. haben in den letzten Jahren zahlreiche Artikel publiziert, in denen Techniken wie das Mikrokontakt-Drucken und mögliche Anwendungen in der Mikrostrukturtechnik ausführlich beschrieben werden [42-47]. Dabei wird gezeigt, dass Abformungen von Masken mit unterschiedlichen Strukturgrößen (<100 nm bis zu mehreren 100 nm) in PDMS möglich sind. Durch die Verwendung von PDMS mit höheren Elastizitätsmodulen können auch kleinere Strukturen (<50 nm) mit höherer Auflösung abgebildet werden [48]. Ebenfalls können sphärische Oberflächen und komplexe 3-D Strukturen abgeformt werden [49,50]. Das Mikrokontakt-Drucken zeichnet sich durch schnelle Ausbildung hochgeordneter Monolagen mittels Selbstorganisation aus. Die "Tinte" aus Alkanthiolen spreitet nicht auf der Oberfläche, sondern bildet kovalente Bindungen zum Substrat aus. Die SAMs können sowohl als Ätzmaske dienen, um die Struktur in das Substrat zu übertragen, als auch als Templat zur selektiven Abscheidung von unterschiedlichen Stoffen, wie z.B. von Metallen [51]. Weitere Funktionalisierungen der SAMs führen zu Multilagen, die ebenfalls als Ätzmaske dienen können [52]. Wie bei der NIL sind auch hier Verzerrungen in der Abformung der PDMS Maske möglich, die zu Störungen in den nachfolgenden Übertragungsschritten führen können. Defekte in der Ausbildung der Monolagen wirken sich ebenfalls negativ aus. Nichtsdestotrotz versprechen die umformenden Verfahren aufgrund ihrer Vielzahl an Vorteilen eine breite Anwendung in der Nanostrukturtechnik.

Mit den bislang vorgestellten Lithografie-Techniken können eine Vielzahl von Strukturen unterschiedlicher Größe im Bereich von wenigen Nanometern bis zu mehreren 100 nm auf mehr oder weniger aufwändige Weise hergestellt werden. Daneben existiert eine große Anzahl an Techniken, mit denen einfache und hochgeordnete Strukturen ohne aufwändige Lithografie-Verfahren hergestellt

werden können. Dazu zählen u.a. der Einsatz von nanoporösem Aluminiumoxid (Kap. B2, S. 20) sowie von Block- bzw. Diblock-Copolymeren als Masken zur Nanostrukturierung.

Bei Block-Copolymeren handelt es sich um zwei chemisch unterschiedliche Monomere, die unter bestimmten Voraussetzungen erst miteinander reagieren und dann polymerisieren. Durch die relative Länge und die Wechselwirkung der zwei Monomereinheiten untereinander wird die Geometrie (sphärisch, zylindrisch, lamellar) des Block-Copolymers bestimmt [53,54]. Da sich verschiedene Monomereinheiten in ihrem Ätzverhalten unterscheiden, können sie als Ätzmaske dienen. Eine Weiterentwicklung ist in der Verwendung von Diblock-Copolymeren anstatt von einfachen Block-Copolymeren zu sehen. Dabei werden zwei Einheiten aus Polymeren in einem Lösungsmittel unter Bildung von Mizellen gelöst. Ein Block bildet den Kern der Mizellen, während sich der andere Block als Hülle um den Kern legt. Auch hier können unterschiedliche Morphologien erhalten werden. Diese Mizellen können mit einem Goldsalz beladen und auf ein Substrat aufgebracht werden. Dabei ordnen sich die Mizellen selbständig auf der Oberfläche an, wobei Abstand und Geometrie durch die Polymere vorgegeben wird. In einem H_2 -Plasma werden die organischen Bestandteile der Mizellen entfernt und gleichzeitig Au^{3+} zu elementarem Gold reduziert. Auf diese Weise können Nanodrähte und einzelne Nanoteilchen auf unterschiedlichen Substrat-Oberflächen erhalten werden, die in späteren Ätzschritten als Maske dienen können [55-61].

Die aufgezeigten alternativen Techniken zeigen, dass es zahlreiche Möglichkeiten zur Nanostrukturierung von Oberflächen unterhalb der 100 nm Grenze gibt. Durch völlig unterschiedliche Ansätze können Strukturen erzeugt werden, die durch fotolithografische Prozesse nicht oder nur sehr aufwändig erzeugt werden können. 3-D Strukturen können sehr viel einfacher hergestellt werden, als dies bei Standard-Lithografie-Prozessen der Fall ist. Sollte es möglich sein, die beschriebenen Nachteile zu minimieren, könnten diese alternativen Verfahren zu einem herausragenden Werkzeug zur Nanostrukturierung von Oberflächen im industriellen Maßstab werden.

1.3. Strukturübertrag durch reaktives Ionenätzen

In vielen der beschriebenen Prozessen soll eine auf einer Substrat-Oberfläche erzeugte Maskenstruktur in das Substrat übertragen werden. Dazu sind häufig trockenchemische Ätzprozesse unentbehrlich. Dies ist sowohl in der Mikrosystemtechnik zur Darstellung integrierter Schaltkreise [62,63] und von *microelectrical-mechanical systems* (MEMS) [64-66], als auch zur Nanostrukturierung von Oberflächen unterschiedlichster Materialien der Fall (vgl. Kap. 1.3.2, S. 18). Im Folgenden wird kurz auf die Grundlagen trockenchemischer Ätzverfahren im Allgemeinen sowie auf das reaktive Ionenätzen (Reactive Ion Etching, RIE) im Besonderen eingegangen. Ferner werden Anwendungen von RIE-Prozessen zur Bildung nanostrukturierter Oberflächen vorgestellt.

1.3.1. Grundlagen von Trockenätzverfahren

Bei Trockenätzverfahren wird das Material von der Oberfläche eines Festkörpers in den Gasraum überführt. Dabei müssen drei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen müssen beim Angriff des Ätzgases auf das zu ätzende Material leicht desorbierbare Spezies mit möglichst hohem Dampfdruck gebildet werden. Ferner muss das Ätzgas reaktiv genug sein, damit das zu ätzende Material in vertretbaren Zeiten abgetragen werden kann. Dabei ist die Selektivität von besonderem Interesse, da häufig nur ein Material geätzt werden soll, während andere nicht angegriffen werden dürfen. Darüber hinaus dürfen sich keine Nebenprodukte bilden, die fest auf der Oberfläche resorbieren und somit den Ätzangriff unterbinden können [67-69].

Die Ätzgase werden abhängig vom zu ätzenden Substrat und von der verwendeten Maske eingesetzt. Durch Zünden eines Plasmas aus den Ätzgasen im Reaktionsraum entstehen Spezies, die reaktiv genug sind, das abzutragende Material zu entfernen. Bei allen Ätzverfahren spielt Fluor eine herausragende Rolle, da es aufgrund seiner hohen Elektronegativität alle Elemente aus ihren Verbindungen verdrängen kann. Die gebräuchlichsten Fluorverbindungen sind niedermolekulare Verbindungen wie CF_4 , CHF_3 , SF_6 und XeF_2 . Im Fall von CF_4 entstehen im Plasma zahlreiche reaktive Spezies wie z.B. $\text{CF}_3\cdot$, $\text{CF}_2\cdot$ und CF_3^+ , die das Ätzverhalten beeinflussen können [70]. So können durch elastische und unelastische Stoßreaktionen von Elektronen mit den CF_4 -Molekülen sowie von

Elektronen mit im Plasma gebildeten Radikalen unterschiedliche Molekülfragmente (z.B. CF_2^+ , CF^+ , F^- , $\text{F}\cdot$) entstehen. Diese hochreaktiven Spezies können ihrerseits weiterreagieren, wodurch eine Vielzahl von Teilchen entstehen, die das Ätzverhalten beeinflussen. Werden z.B. Si- und SiO_2 -Oberflächen unter dem Einfluss fluorhaltiger Gase geätzt, geschieht der Abtrag durch die Bildung des leichtflüchtigen SiF_4 . Die Bildung dieses Endprodukts findet über zahlreiche Zwischenprodukte statt, welche durch Reaktionen von Si bzw. SiO_2 mit den reaktiven Spezies des Plasmas entstehen. Durch Beimengungen von H_2 zu einem fluorhaltigen Ätzgas entsteht HF, dessen Bildung von der Konzentration des beigemengten Wasserstoffs abhängig ist. Dadurch wird die Ätzrate von SiO_2 erhöht und gleichzeitig die Ätzrate von Si gesenkt. Dabei wird eine hohe Selektivität zwischen Si und SiO_2 erreicht.

Neben den fluorhaltigen Ätzgasen sind Chlorverbindungen, wie Chlorkohlenwasserstoffe, oder elementares Chlor zum Ätzen von Silizium üblich. Die Ätzraten sowie die Selektivitäten gegenüber Masken verschiedener Materialien sind in der Regel günstig [66,67]. Vor allem in Verbindung mit BCl_3 als Medium zum Entfernen von Nebenprodukten zeigen Ätzprozesse mit Chlor hohe Ätzraten [66]. Allerdings haben beide Gase den Nachteil der hohen Toxizität und Korrosionsfähigkeit.

Es existieren zahlreiche Trockenätzverfahren, die sich im Aufbau des Reaktors, im Gesamtgasdruck, in der Energie und der chemischen Reaktionsfähigkeit der reaktiven Teilchen sowie in den verwendeten Hochfrequenz (HF)-Quellen zur Erzeugung des Plasmas unterscheiden. Im Folgenden wird kurz auf das RIE eingegangen. Dabei handelt es sich um ein spezielles Trockenätzverfahren, welches in der Industrie und in der Forschung weit verbreitet ist und auch in dieser Arbeit zur Strukturierung von Silizium angewandt wurde. Eine schematische Darstellung eines Reaktors zur Durchführung von RIE-Prozessen zeigt Abb. 5 (vgl. auch Kap. E1.3, S. 126).

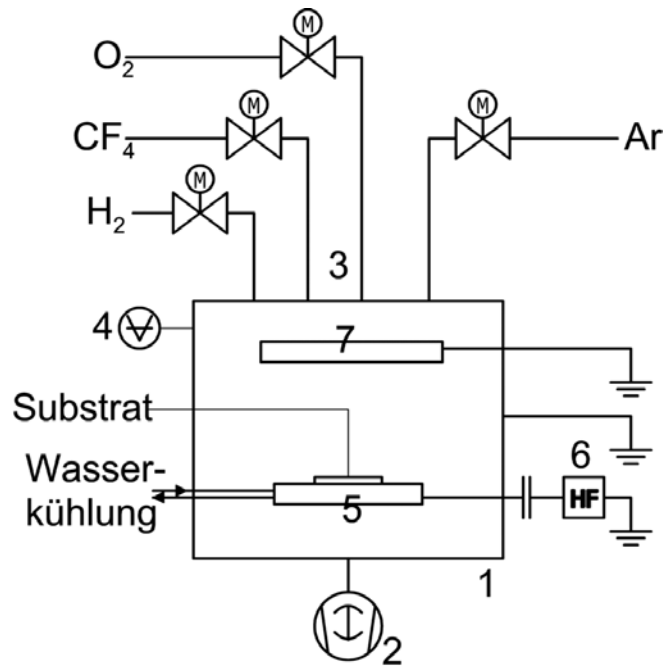


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Reaktors zur Durchführung von RIE-Prozessen.

Der Reaktor besteht im Wesentlichen aus einer Kammer (1), einem Pumpensystem (2), der Gasversorgung (3), einer Druckmesseinheit (4), einer wassergekühlten Ätzkathode (5), der Hochspannungsquelle (6) und der Gegenelektrode (7), die, wie die gesamte Kammer, geerdet ist.

Das RIE beruht auf der Bildung von hochreaktiven Radikalen und positiven Ionen im Plasma eines Ätzgases, die über eine aufgebaute Spannung auf die Oberfläche des abzutragenden Materials beschleunigt werden. Das Plasma wird zwischen zwei Elektroden durch die Einkopplung einer hochfrequenten Wechselspannung in einem Ätzgas bestimmten Drucks gezündet. Die Einkopplung geschieht über die Ätzkathode (auch getriebene Elektrode genannt), auf der sich das zu ätzende Substrat befindet. Im Plasma des HF-Feldes existieren Elektronen, positive Ionen, Radikale und neutrale Teilchen, wobei die geladenen Teilchen in ihrer Bewegung dem elektrischen Wechselfeld folgen. Die Elektronen können aufgrund ihrer im Verhältnis zur Ladung geringen Masse innerhalb der Halbwellen des Wechselfeldes die Elektroden und die Wänden der Kammer erreichen. Die schwereren Ionen hingegen wandern nur langsam durch das HF-Feld, was einen Ladungsüberschuss an positiven Ionen im Inneren des Plasmas zur Folge hat. Dadurch herrscht an den Elektroden ein Überschuss an Elektronen. Zwischen den Elektroden und dem Plasma bauen sich somit Gleichspannungspotentiale auf,

deren Feldstärken stark von den Flächenverhältnissen der Elektroden abhängen. Der negative Zustand auf der getriebenen Elektrode dauert bedeutend länger an als der positive Zustand. Dadurch können die positiven Ionen auf das zu ätzende Substrat beschleunigt werden. Der Ätzprozess wird also durch eine der HF-Spannung überlagerten Gleichspannung beeinflusst, wodurch gegenüber anderen Ätzverfahren Vorteile hinsichtlich des Ätzverhaltens resultieren. RIE-Prozesse vereinen die charakteristischen Eigenschaften des Sputterplasmas (Teilchen hoher kinetischer Energie) mit denen des Plasmaätzens (Teilchen hoher Reaktivität). Dadurch können die Vorzüge des Sputterätzens (hoher Anisotropiegrad) und des Plasmaätzens (hohe Selektivität) miteinander kombiniert werden.

Das Ätzverhalten, einschließlich der Ätzraten, Ätzselektivitäten und der Ätzprofile, wird durch zahlreiche Faktoren beeinflusst. Zu den Kontrollparametern gehören die Frequenz und die Leistung der HF-Entladung, der Gesamtgasdruck, die Gasarten, der Gasfluss, die Temperatur und die relative Größe der Ätzkathode zur Gegenelektrode. Diese Parameter beeinflussen die Plasmaeigenschaften, wie Plasmadichte, Elektronen- und Ionenenergie, Gastemperatur sowie die Anzahl der reaktiven Spezies, die auf die Kathode treffen.

Ein Frequenzgenerator erzeugt die eingekoppelte Wechselspannung, wobei die am häufigsten verwendete Frequenz bei 13,56 MHz liegt. Daneben werden auch Mikrowellen-Generatoren mit Frequenzbereichen von einigen GHz eingesetzt. Durch die Leistung des HF-Feldes und die Größe der aufgebauten Gleichspannung wird die Anzahl der reaktiven Teilchen im Plasma sowie die kinetische Energie der Ionen vorgegeben. Dies hat direkten Einfluss auf die Ätzrate. Bei höherer Leistung besitzen die Teilchen eine höhere Energie, wodurch die Ätzraten steigen. Allerdings treten durch hohe kinetische Energien Sputtereffekte auf, wodurch die Selektivität sinkt.

Gasdruck und Gasfluss haben ebenfalls Einfluss auf die Ätzraten. Bei hohem Gesamtgasdruck steigt die Ätzrate, da mehr Teilchen vorhanden sind, die auf die Oberfläche treffen können. Umgekehrt sinkt die Ätzrate bei geringem Druck. Ferner hat der Gasdruck direkten Einfluss auf die Ätzprofile (Abb. 6).

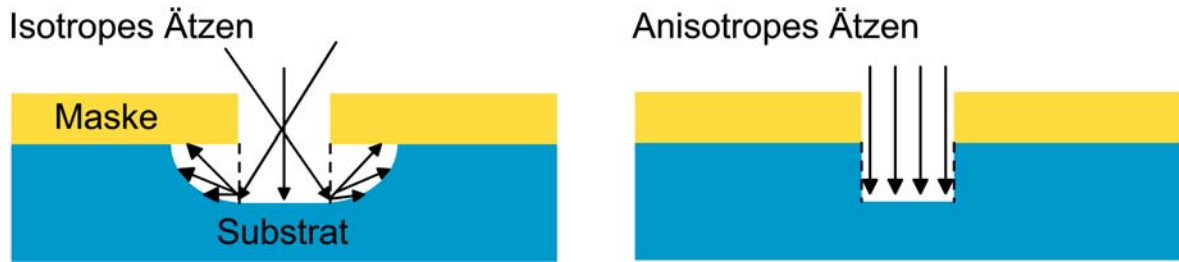


Abb. 6: Isotropes (links) und anisotropes Ätzen (rechts).

Bei hohem Gasdruck können die Teilchen durch zahlreiche Stöße untereinander ihre Richtung ändern, wodurch nur noch wenige Teilchen senkrecht auf die Oberfläche treffen (linke Seite in Abb. 6). Man spricht von ideal isotropem Ätzen, wenn die Ätzraten in lateraler und vertikaler Richtung gleich sind. Dies hat das Unterätzen der Maske zur Folge. Bei niedrigem Druck treffen die Teilchen verstärkt senkrecht auf die Oberfläche, wodurch die Anisotropie hoch wird (rechte Seite in Abb. 6). Gemäß Gl. 4 wächst der Anisotropiegrad A_f mit sinkendem Verhältnis aus lateraler und vertikaler Ätzrate $r_{\text{lat}}/r_{\text{ver}}$.

$$A_f = 1 - \frac{r_{\text{lat}}}{r_{\text{ver}}} \quad \text{Gl. 4}$$

Durch den Gasfluss wird die Verweilzeit τ der Teilchen in dem Reaktor über den Druck p , das Volumen V und den Massenstrom \dot{m} beeinflusst.

$$\tau = pV/RT\dot{m} \quad \text{Gl. 5}$$

Bei kleinen Gasflüssen kann die Verweilzeit wesentlich größer als die Lebensdauer der Teilchen sein, wodurch die Ätzrate proportional zum Gasfluss wird. Bei hohen Gasflüssen hingegen ist die Verweilzeit gering. Die Ätzrate ist dann dem Gasfluss reziprok proportional und proportional der Verweilzeit.

Gasdruck, Gasfluss, Gasart sowie die Leistung des eingekoppelten Feldes müssen so eingestellt werden, dass Ätzraten, Selektivitäten und Anisotropiegrad in einem sinnvollen Verhältnis zueinander stehen.

1.3.2. Nanostrukturierung durch RIE

Auf Substrat-Oberflächen erzeugte Nanostrukturen werden häufig durch RIE-Prozesse in das Substrat übertragen.

So können durch einen Übertrag der Porenstruktur oder der inversen Porenstruktur von nanoporösen Aluminiumoxidmasken, z.B. nanostrukturierte Diamant- [71], Silizium- [72-75] und GaAs-Oberflächen [76] erhalten werden. Als Masken zur Strukturierung können ebenso Nanoteilchen dienen, die auf der zu strukturierenden Oberfläche statistisch abgeschieden werden (Abb. 7).

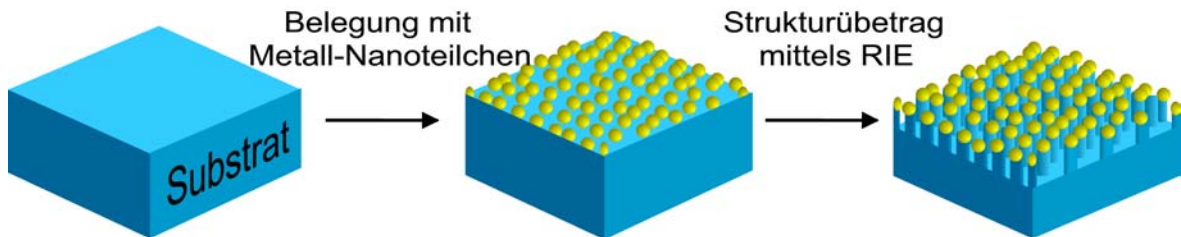


Abb. 7: Nanostrukturierung von Oberflächen durch Abscheidung von Metall-Nanoteilchen und anschließendem Ätzen.

Die durch die Teilchen vorgegebene Struktur wird anschließend in die Oberflächen übertragen. Durch die Verwendung von Metall-Nanoteilchen unterschiedlicher Größe (>10 nm) entstehen Siliziumsäulen, deren Durchmesser von der Größe der verwendeten Metallkolloide abhängig sind [77,78]. Werden Metallkolloide in Mizellen gebildet und diese dann auf einer Oberfläche abgeschieden, können hochgeordnete Anordnungen von Metallkolloiden dargestellt werden [60]. Die Größe der Metallteilchen und ihr Abstand voneinander wird durch die Größe der Mizellen beeinflusst. Nach Entfernen der organischen Tensidmoleküle der Mizelle in einem Plasma können die freigelegten Metallteilchen als Maske zur Strukturierung von Oberflächen, wie z.B. von GaAs [56,59], dienen. Abscheidungen von Gold oder Silber zwischen Polymerkugeln, die auf verschiedene Oberflächen aufgebracht werden, führen ebenfalls zu Masken, mit denen Strukturierung durchgeführt werden können. Nach Auflösen des Polymers bleiben zwischen den Kugeln Metallstrukturen auf der Oberfläche haften, deren Größe durch die Hohlräume zwischen den Polymerkugeln vorgegeben ist. Durch RIE kann die Struktur der beschichteten Bereiche in das Substrat übertragen werden [79-82]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Abscheidung von rauen Silberschichten auf Silizium [83]. Durch Behandlung mit einem Plasma aus SF_6/CF_4 wird die Silberschicht gedünnt und die Struktur in das Substrat übertragen. Es entstehen Siliziumsäulen, deren Geometrie durch die Rauheit der Silbermaske vorgegeben wird. Strukturen, die durch Mikrokontakt-Drucken

erzeugt wurden, können ebenfalls durch RIE in das Substrat (hier: Silizium) übertragen werden [84].

2. Nanoporöses Aluminiumoxid

In dieser Arbeit wird nanoporöses Aluminiumoxid als Maske verwendet, um Nanostrukturen im Silizium zu erzeugen. Nanoporöses Aluminiumoxid ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Aufbau, Wachstum und Eigenschaften sind eingehend untersucht worden [85-88]. Im Folgenden wird kurz auf diese Aspekte eingegangen. Ferner werden mögliche Anwendungen im Bereich der Nanotechnologie diskutiert.

2.1. Aufbau und Herstellung von nanoporösem Aluminiumoxid

Nanoporöses Aluminiumoxid entsteht durch anodische Oxidation von Aluminium in Elektrolyten mit pH-Werten ungleich 7 und bei tiefen Temperaturen.

Es zeichnet sich durch eine hexagonale Zellstruktur aus (Abb. 8). In den einzelnen Zellen befinden sich senkrecht auf dem Aluminiumsubstrat stehende Poren, welche vom Aluminium durch eine Barrierschicht aus kompaktem Aluminiumoxid getrennt sind. Die Zellgröße d_c und der Porendurchmesser d_p sind vorwiegend von der Anodisierspannung U_A abhängig.

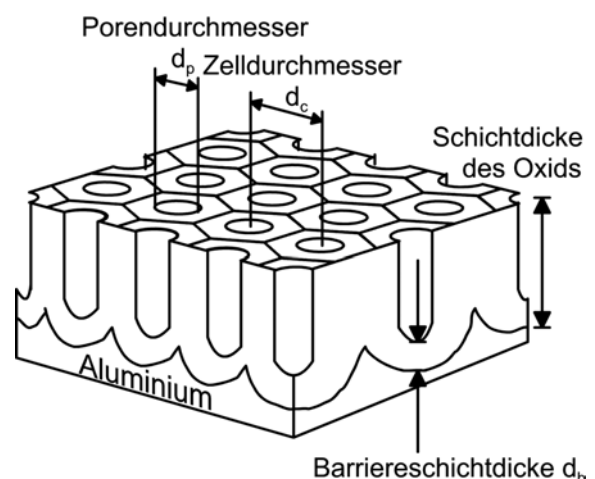


Abb. 8: Schematische Darstellung von nano-porösem Aluminiumoxid [89].

So sind experimentell ermittelte Werte für d_c von $2,5 \text{ nm V}^{-1}$ bis $2,8 \text{ nm V}^{-1}$ [85,88,90] und für d_p von $1,0 \text{ nm V}^{-1}$ bis $1,5 \text{ nm V}^{-1}$ [85,86] bekannt. Für die Dicke der Barrierschicht d_b kann etwa 1 nm V^{-1} angegeben werden, wobei in diesem Fall neben der Spannung auch Art und Konzentration des Elektrolyten sowie die Anodisierstemperatur einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss haben. Die Fläche einer einzelnen Pore ist proportional zum Quadrat der Spannung, wohingegen die Porendichte umgekehrt proportional zu U_A^2 ist. Die Porosität, d.h. die Fläche der Poren im Verhältnis zur Gesamtfläche, ist damit im Idealfall von der

Spannung unabhängig. Die Porosität sollte somit 21,3 % betragen [85], wobei dieser Wert in der Praxis jedoch stark schwanken kann [89,90]

In Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Spannung erhält man Porendurchmesser von 10 – 250 nm und Porendichten von 10^{13} - 10^{15} m⁻². Durch Variation der Anodisierungsdauer können Schichtdicken von mehr als 200 µm erreicht werden [89,91,92].

Als Elektrolyte werden zumeist di- und triprotonige Säuren verwendet. Kleine Poren mit Durchmessern von < 25 nm werden mit Schwefelsäure bei Anodisierungsspannungen von < 20 V erzielt. Größere Poren ($p \approx 50$ nm) erhält man durch eine Anodisierung bei Spannungen von 40 V in Oxalsäure. Sehr große Poren bis zu mehreren 100 nm werden bei einer Anodisierung in Phosphorsäure bei hohen Spannungen erhalten [93-95].

Zahlreiche Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus der Porenstruktur sind auf experimentellem [96-99] und theoretischem Weg [87,100] durchgeführt worden. Gemeinhin geht man davon aus, dass Al³⁺-Ionen unter dem Einfluss des äußeren Feldes aus dem Substrat durch die native Oxidschicht zur Oberfläche wandern. Die Ionen treten bevorzugt an Fehlstellen in der Oberfläche, wie eine lokal dünne Oxidschicht oder Metallgrenzflächen an Kristalliten, in den Elektrolyten über. Hier sind die lokalen Stromdichten und damit die Auflösungsraten des Aluminiums am größten. Es entstehen Löcher in der Oxidschicht, von denen aus die Stromdichte radial abnimmt. Gleichzeitig mit der Auflösung findet eine Bildung von Oxid statt, welche umso stärker ist, je geringer die lokale Feldstärke ist. Ist ein bestimmter, durch die angelegte Spannung definierter Durchmesser der gebildeten Löcher erreicht, treten Auflösung und Bildung des Oxids in ein Gleichgewicht. Es entstehen Poren, die mit zunehmender Anodisierungsdauer tiefer in das Substrat hineinwachsen.

Die Ordnung der Porenstruktur ist vor allem von der Geschwindigkeit der Keimbildung abhängig. Ist die Keimbildung zu schnell, entwickelt sich keine hochgeordnete Porenstruktur mit idealer hexagonaler Zellstruktur. Zahlreiche Verbesserungen zur regelmäßigen Anordnung der Zellen bzw. Poren über einen großen Bereich wurden vor allem von MASUDA unternommen. Er stellte fest, dass bei Erhöhung der Anodisierungsdauer auf bis zu 160 h der Ordnungsgrad wesentlich

verbessert werden kann [101]. Eine zusätzliche Verbesserung kann durch eine zweifache Anodisierung erreicht werden [102]. Dabei wird durch die erste Anodisierung die Aluminiumoberfläche vorstrukturiert. Nach Ablösen der Oxidschicht wird die so erhaltene Oberfläche erneut anodisiert. Durch diese Vorstrukturierung wachsen die Poren mit wesentlich höherer Ordnung. Sehr hohe Ordnungen werden auch durch die Vorprägung mit lithographisch erzeugten Masken erreicht [103-105]. Die Struktur der durch Elektronenstrahl-Lithografie gefertigten Masken mit hexagonal angeordneten Erhebungen wird in das Aluminiummetall gedrückt. Anschließend erfolgt die Anodisierung des Aluminiums bei der Spannung, die Poren mit denselben Abständen erzeugt, wie sie durch die Abstände der Erhebungen in der Maske vorgegeben sind. Durch die Form der eingepprägten Strukturen können sogar dreieckige und quadratische Poren erhalten werden [106].

2.2. Anwendungen von nanoporösem Aluminiumoxid

Neben der Anwendung als Durchflussmembran [107] oder als Speichermedium für unterschiedliche Substanzen [108-110] wird nanoporöses Aluminiumoxid als Templat zur Abscheidung von Materialien oder als Maske zur Strukturierung von Oberflächen eingesetzt. Ausgenutzt wird hierbei die durch einen selbstordnenden Prozess entstehende Porenstruktur, welche ansonsten nur durch aufwändige und teure lithografische Verfahren gebildet werden kann. Durchmesser und Längen der Poren können über große Dimensionen frei eingestellt werden. Ferner zeichnen sich Membranen aus Aluminiumoxid durch thermische sowie chemische Stabilität und durch optische Transparenz über große Wellenlängenbereiche aus.

In die hochgeordnete Porenstruktur des Aluminiumoxids können verschiedene Materialien, wie Metalle und Halbleiter abgeschieden werden [111]. Es entstehen Nanodrähte mit Aspektverhältnissen¹, welche durch die Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membran vorgegeben werden. Dadurch ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten in Gebieten, wie Elektronik, Optoelektronik und Sensorik [112-118]. Im Fall der Abscheidung von ferromagnetischen Metallen, wie Nickel, Cobalt und Eisen, entstehen Metall-Nanodrähte, die eine Anwendung als Speichermedien erhoffen lassen [94,119-123]. Im Hinblick auf eine mögliche

¹ Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Länge zu Durchmesser.

Herstellung von Dioden auf Halbleiterbasis konnten GaN [124,125], CdS [126,127] und ZnO [128] in die Poren abgeschieden werden. Ebenso gelang die Anbindung von Nanoteilchen an die Poreninnenwände [129,130], woraus sich Anwendungen in Bereichen wie Katalyse [131], Optik und Nanoelektronik [132] ergeben könnten.

Neben der beschriebenen Verwendung von porösem Aluminiumoxid als Templat kann es zur Herstellung nanostrukturierter Oberflächen verwendet werden. So können Nanozylinder aus Diamant und DLC (*diamond like carbon*) auf verschiedenen Oberflächen durch die Verwendung von nanoporösem Aluminiumoxid als strukturgebende Maske erzeugt werden [71,133,134]. Nanostrukturierte Metalle können durch eine negative Maske des Aluminiumoxids erhalten werden. Dazu wird die Aluminiumoxidschicht mit einem organischen Polymer (Polymethylmethacrylat, PMMA) gefüllt. Das Aluminium, die Barrierschicht und die poröse Oxidschicht werden aufgelöst, wodurch man eine negative Maske aus PMMA erhält. Eine anschließende stromlose Abscheidung von Palladium [135], Platin oder Gold [101] in diese Negativmaske und Auflösen des Polymers ergeben Metalle in der Struktur des nanoporösen Aluminiumoxids. Strukturierte Goldoberflächen können erhalten werden, indem Golddampf durch die Poren einer beidseitig geöffneten Membran auf ein Substrat abgeschieden wird [136]. Ebenso kann nanostrukturiertes Aluminium entstehen, wenn die Porenstruktur durch Ätzprozesse vom aufgewachsenen Aluminiumoxid in das Aluminiumsubstrat übertragen wird [137]. Durch einen Strukturübertrag mittels RIE wurde die Herstellung von nanostrukturierten Silizium- und GaAs-Oberflächen beschrieben [72-76]. Ferner kann die Porenstruktur von nanoporösem Aluminiumoxid durch Prägeprozesse in unterschiedliche Materialien, wie Polymere oder Metalle, abgeformt werden. Dabei können Eigenschaften von Polymeren, wie Benetzungsverhalten und Lichtdurchlässigkeit verbessert werden [138,139].

3. Metall-Nanoteilchen

Nanometergroße ligandstabilisierte Metallteilchen zeichnen sich im Vergleich zum *bulk*-Material durch besondere physikalische Eigenschaften aus, die eine Anwendung in zukünftigen mikroelektronischen Bauelementen erhoffen lassen. Im Folgenden werden kurz diese Eigenschaften und die möglichen Anwendungen beschrieben. Besonderer Wert wird dabei auf den auch in dieser Arbeit

eingesetzten Au_{55} -Cluster gelegt, der eines der am meisten untersuchten Metall-Nanoteilchen ist. Überblicke über den Stand der Forschung hinsichtlich Synthese, Strukturen, Eigenschaften und Anwendungen sind in einer Reihe von Publikationen veröffentlicht [10,11,140,141].

3.1. Definition, Synthese und physikalische Eigenschaften

Unter Metall-Nanoteilchen wird hier eine Ansammlung von mindestens drei Metall-Atomen verstanden, die untereinander verbunden sind. Dabei werden zwei Gruppen von Metall-Nanoteilchen unterschieden. Cluster zeichnen sich durch eine genau definierte Anzahl an Atomen, wie z.B. Au_{13} , Au_{55} , Pd_{561} aus. Bei Kolloiden hingegen ist die Anzahl der Atome nicht genau festgelegt; es liegt keine Monodispersität vor. In diesem Fall wird der mittlere Durchmesser als charakteristisches Merkmal angegeben, wie z.B. 18-nm Gold, 7-nm Palladium.

Die Synthese solcher Nanoteilchen kann prinzipiell auf zwei Wegen stattfinden. Bei physikalischen Methoden werden, ausgehend vom *bulk*-Material, durch Verdampfungsprozesse gezielt Metall-Nanoteilchen aufgebaut. Dabei resultiert in der Regel eine breite Größenverteilung. Bei chemischen Methoden werden Kolloide und Cluster durch Reduktion von gelösten Metallverbindungen erhalten. Die erhaltenen Nanoteilchen zeichnen sich durch eine enge Größenverteilung aus. So entstehen Gold-Nanoteilchen durch Reduktion von Au-(III)- oder Au-(I)-Salzen. Dabei ist es von essentieller Bedeutung, das Wachstum der Teilchen bei Erreichen der gewünschten Größe zu stoppen. Dies kann durch Einsatz von Liganden erreicht werden. Diese sorgen dafür, dass die gebildeten Metallteilchen geschützt sind und nicht agglomerieren. Es kann eine Vielzahl von Liganden eingesetzt werden, die nicht nur das Teilchen nach außen hin schützen, sondern darüber hinaus dessen Eigenschaften beeinflussen. So kann die Löslichkeit von stabilisierten Metall-Nanoteilchen durch unterschiedlich funktionalisierte Liganden beeinflusst werden. Der in dieser Arbeit verwendete Au_{55} -Cluster wird durch eine Ligandhülle aus 12 Triphenyl-phosphan-Einheiten (PPh_3) und 6 Chloratomen geschützt, wodurch er in CH_2Cl_2 löslich ist. Wird PPh_3 durch $\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ ersetzt, wird der Cluster in Wasser löslich. Bei geeigneter Synthese entstehen sog. *Full-shell*-Cluster, welche sich durch eine dichteste Kugelpackung auszeichnen. Das Zentralatom ist dabei von geschlossenen Schalen weiterer

Atome umgeben. Die n-te Schale enthält $10n^2+2$ Atome. Dadurch ergeben sich sog. magische Anzahlen an Atomen (13, 55, 147,...), bei denen die Cluster besonders stabil sind. Ein zweischaliger Au_{55} -Cluster besteht aus einem Kern mit einem Durchmesser von 1,4 nm; inklusive der Hülle aus PPh_3 -Liganden beträgt der Durchmesser 2,1 nm.

Prinzipiell gilt, dass durch die Verringerung der Teilchengröße auf wenige Nanometer die Zahl der Oberflächenatomen im Vergleich zur Gesamtzahl an Atomen wächst. Verringert sich die Größe der Teilchen bis hin zur Größenordnung der DE-BROGLIE-Wellenlänge von Elektronen (*Quantum-Box*), beginnen sich die elektronischen Strukturen der Nanoteilchen von denen des *bulk*-Materials zu unterscheiden. Die Bandstruktur wird in einzelne diskrete Energieniveaus aufgespalten, wodurch sich die physikalischen Eigenschaften ändern. Dies wird als *Quantum-Size-Effect* (QSE) bezeichnet. Teilchen, bei denen quantenmechanische Prinzipien gelten, werden auch als Quanten-Punkte (*Quantum-dots*, QD) oder künstliche Atome bezeichnet.

Als Untersuchungsmethoden für Eigenschaften solcher Nanoteilchen bieten sich Mikroskopiearten wie die Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) und die Rastertunnelmikroskopie (*Scanning tunneling microscopy*, STM) sowie Spektroskopiearten wie *X-Ray-Induced Photoelectron-* (XPS) und UV/VIS-Spektroskopie sowie Mössbauer-Spektroskopie an. Untersuchungen mit diesen Methoden an verschiedenen Nanoteilchen haben ergeben, dass sich die physikalischen Eigenschaften auf dem Weg vom *bulk*-Material zum molekularen Zustand ändern. So wurde z.B. für Gold-Nanoteilchen eine Größenabhängigkeit des Schmelzpunkts [6], der spezifischen Wärmekapazität [7,8] und der Bindungsenergie [9] festgestellt. Eine zentrale Frage hierbei ist, bei welcher Größe der Nanoteilchen die Ausbildung diskreter Energieniveaus beginnt. Mittels [^{197}Au]Gold-Mössbauer-Spektroskopie und XPS an ligandstabilisierten Au_{55} -Clustern wurde z.B. festgestellt, dass verschiedene Sorten von Goldatomen im Cluster vorliegen. Dabei ist im Innern die elektronische Umgebung ähnlich der im *bulk*-Gold [10]. Allerdings zeigen jüngere Untersuchungen durch XPS, dass die elektronischen Eigenschaften der Cluster auch von den Liganden beeinflusst werden [142]. Nach Entfernen der Chlorliganden durch längere Bestrahlung mit Röntgenstrahlung wurde metallisches Verhalten beobachtet. Untersuchungen bei

Raumtemperatur mittels Rastertunnel-Spektroskopie (*Scanning tunneling spectroscopy*, STS) an Au_{55} -Clustern zeigen im Strom-Spannungsverlauf eine Coulomb-Blockade [143]. Bei tiefen Temperaturen konnten einzelne Cluster an unterschiedlichen Stellen vermessen werden, wodurch gezeigt wurde, dass die Liganden nicht am Stromfluss beteiligt sind. Dadurch konnten diskrete Energieniveaus innerhalb des Au_{55} -Kerns nachgewiesen werden [144,145]. Durch kontrollierte Oxidation von Goldclustern wurde anhand von XPS-Messungen festgestellt, dass Au_{55} -Cluster eine besondere Stabilität gegenüber Sauerstoff aufweisen. Während *bulk*-Gold und Gold-Nanoteilchen, die größer sowie kleiner als Au_{55} -Cluster waren, oxidiert werden konnten, waren die Au_{55} -Cluster oxidationsstabil [146].

3.2. Einsatzmöglichkeiten von Nanoteilchen

Es existieren zahlreiche Möglichkeiten, sich die besonderen Eigenschaften von Nanoteilchen zu Nutze zu machen. Aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Anzahl an Oberflächenatomen können Metall-Nanoteilchen in der Katalyse [146] oder als Sensoren [147,148] eingesetzt werden. In diesem Kapitel wird vor allem auf mögliche Anwendungen in der Mikro- bzw. Nanoelektronik eingegangen [2,149,150].

Im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung in integrierten Schaltkreisen (*integrated circuits*, IC) müssen die eingesetzten Halbleiter-Bauelemente stetig verkleinert werden. Bereits jetzt sind Strukturgrößen von etwa 130 nm Standard, so dass in naher Zukunft Strukturgrößen von wenigen Nanometern notwendig sein werden. Dadurch gewinnen Kombinationen aus besser und geringer leitfähigen Materialien, deren Ausdehnungen nur wenige Nanometer betragen, an Gewicht. In nanostrukturierten Metall/Isolator-Systemen können Elektronen einzeln über Tunnelbarrieren transportiert werden [151]. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Single-Electron-Tunneling* (SET). Der Transport von einzelnen Elektronen hat enorme Vorteile im Hinblick auf elektronische Schaltprozesse. Bei klassischen Schaltvorgängen, bei denen Tausende von Elektronen pro Vorgang beteiligt sind, treten ein hoher Stromverbrauch und eine große Wärmeentwicklung auf. Hingegen sind bei SET-Schaltungen beide Effekte aufgrund des Transports nur

eines Elektrons stark reduziert. Dadurch können deutlich höhere Packungsdichten von logischen Einheiten auf einem Computerchip realisiert werden.

Zahlreiche Untersuchungen wurden in der jüngsten Zeit hinsichtlich des elektronischen Verhaltens unterschiedlichster Nanostrukturen durchgeführt. So zeigen Moleküle, die zwischen zwei Elektroden deponiert werden, abhängig von ihrer Struktur ein spezifisches Strom-/Spannungsverhalten (molekulare Elektronik). DNA-Doppelstränge zeigen ebenfalls einen Stromfluss, wobei einzelne Elektronen durch die Doppelhelix transportiert werden [152]. Die Anbindung von Gold-Nanoteilchen an Moleküle, die sich selbstorganisierend anordnen, kann zur Darstellung von Nanodrähten verwendet werden [153].

Bei allen Tunnelprozessen muss die Tunnelbarriere unterhalb von etwa 2 nm liegen, da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Breite der Barriere abnimmt. Durch eine geeignete Anordnung von Nanoteilchen, welche SET aufweisen, können Einzelelektron-Transistoren hergestellt werden (Abb. 9).

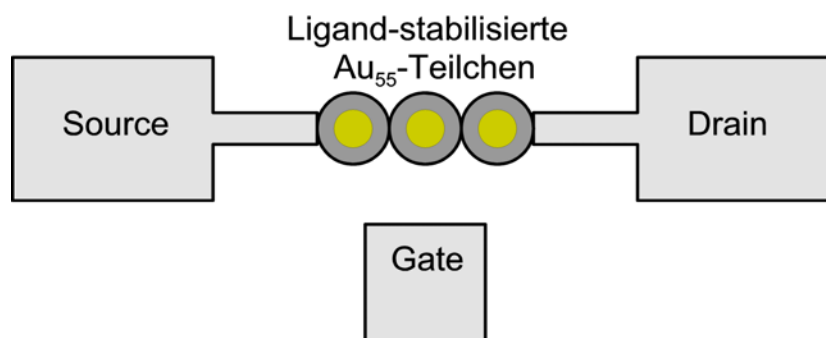


Abb. 9: Ausbildung eines SET-Transistors mit Hilfe eines Cluster-Nanodrahts. Dabei muss der Abstand zwischen *Source* und *Drain* größer als die Tunnelbarriere sein [12].

Der Elektronentransport wird über kleine leitfähige Inseln aus einzelnen Clustern (elektrisches *confinement*) gesteuert. Diese sind durch Tunnelbarrieren (die Ligandhülle der Cluster) voneinander und von zwei anschließenden Leiterbahnen (Quelle und Senke, *Source* und *Drain*) getrennt. Der Abstand zwischen *Source* und *Drain* muss dabei $\gg 2$ nm sein, da sonst direkte Tunnelprozesse zwischen den Elektroden stattfinden können. Der Elektronentransport erfolgt durch SET vom *Source* über die Cluster zum *Drain*. Wenn die Insel genügend klein ist, erhöht die Beladung mit einem einzelnen Elektron die Barriere für den Übergang einer zweiten Ladung signifikant (Coulomb-Blockade). Durch eine Steuerungselektrode (*Gate*) kann aufgrund der Veränderung der Energieniveaus der Blockadeeffekt

aufgehoben werden. Dieses entspricht der Wirkungsweise eines Transistors. Damit der Tunnelprozess nicht unterbrochen wird, muss eine lückenlose Anordnung aus Clustern zwischen *Source* und *Drain* vorhanden sein.

Die Abscheidung von Goldclustern auf Oberflächen kann durch unterschiedliche Methoden erfolgen. So können durch Spincoating von Clusterlösungen auf Silizium Monolagen von Au₅₅ erhalten werden. Diese nicht kovalent gebundenen Cluster können durch STM oder STS untersucht werden [145]. Um festhaftende Lagen aus Goldclustern auf Substraten herzustellen, müssen die Oberflächen funktionalisiert werden. Dazu werden durch einen selbstordnenden Prozess kovalent gebundene Monolagen aus verschiedenen Molekülen, wie Mercaptosilan oder Dithiol, erzeugt. Zu diesen Molekülen können die Goldcluster über den Schwefel feste Bindungen ausbilden. Bereits vorstrukturierte Substrate können so mit Nanoteilchen belegt werden [154-159].

4. Charakterisierungsverfahren für Nanostrukturen

Als Charakterisierungsverfahren für Nanostrukturen dienen vor allem Mikroskope mit hohen Auflösungsvermögen. Dazu zählen die Rastersonden- und die Rasterelektronenmikroskope.

Im Bereich der Rastersondenmikroskope hat sich das AFM aufgrund seiner hohen Auflösung in alle drei Raumrichtungen etabliert. Bei rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen wird eine Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Die Spitze ist an einem biegsamen Federbalken (*Cantilever*) befestigt. Ist die Spitze in direktem Kontakt mit der Oberfläche (*contact mode*) wird der Cantilever abhängig von der Topografie verbogen. Der Grad der Verbiegung wird durch Abtasten mit einem Laserstrahl bestimmt und kann als Signal zur Topografie-Abbildung herangezogen werden. Im *non-contact mode* wird die Spitze an die Oberfläche angenähert, ohne diese zu berühren. Die Spitze wird in der Resonanzfrequenz des *Cantilevers* zu Schwingungen angeregt. Durch die Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche werden die Schwingungseigenschaften abhängig vom Abstand beeinflusst. Es wird bei dieser dynamischen Rasterkraftmikroskopie nicht die Kraft, sondern vielmehr der Kraftgradient gemessen. Zur Signalgewinnung wird die Änderung der Schwingungsamplitude herangezogen. Das AFM zeichnet sich

dadurch aus, dass im Gegensatz zum Rasterelektronenmikroskop (REM) oder zum STM keine leitfähigen Substrate vorausgesetzt werden.

Bei der Abbildung von Strukturen im Nanometerbereich durch Rastersonden-Mikroskopie hat die Spitzengeometrie einen großen Einfluss auf die Qualität der Resultate (Abb. 10).

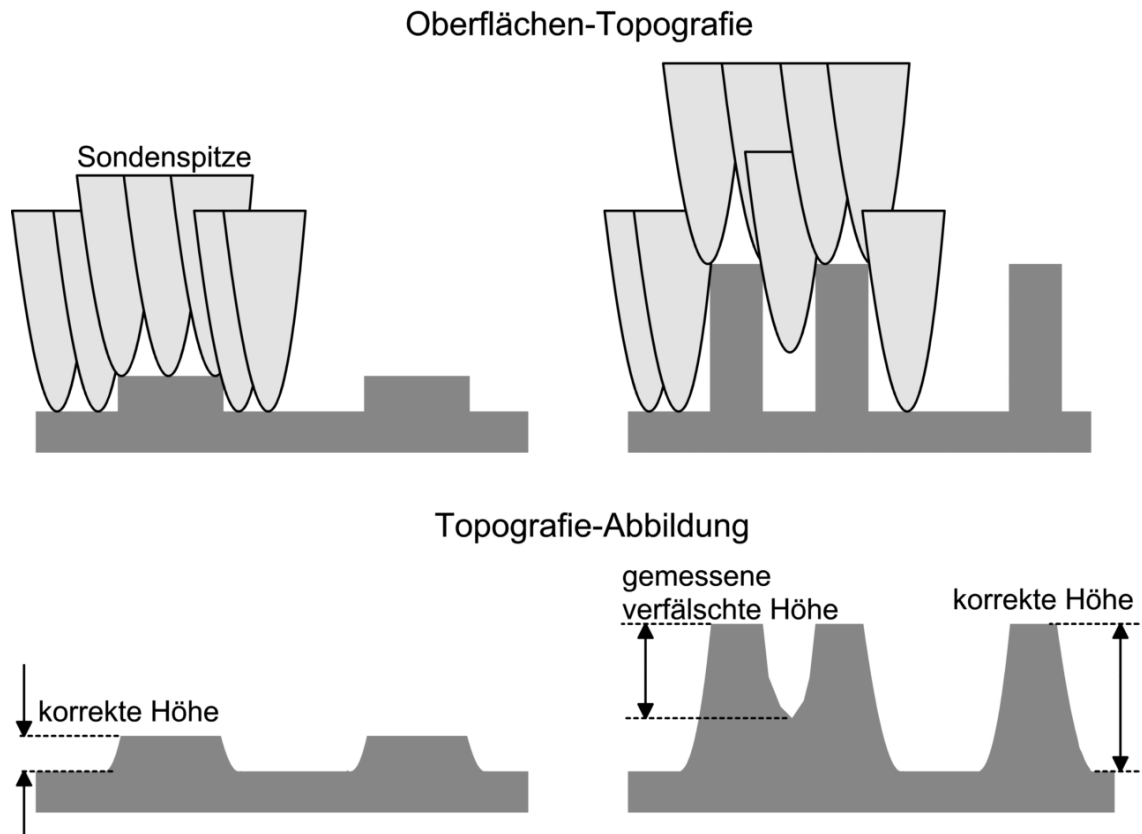


Abb. 10: Einfluss der Spitzengeometrie auf die Abbildung von Strukturen im Nanometer-Bereich.

Im Fall der Messung mittels AFM weist die Spitze zumeist eine konische Geometrie auf. Der Öffnungswinkel α und die Endbreite von neuen Spitzen betragen in der Regel $<15^\circ$ bzw. 20 nm. Bei genügendem Abstand der Nanostrukturen voneinander und geringen Aspektverhältnissen kann die Spitze die gesamte Topografie erfassen (linke Seite in Abb. 10). Dadurch wird die Höhe der Strukturen korrekt wiedergegeben. Die Geometrie der Strukturen wird nur dann richtig abgebildet, wenn die Flanken der Strukturen flacher als die der Spitze sind. Ansonsten wird die Geometrie der Spitze abgebildet. Der Durchmesser kann in diesem Fall nur bei bekannter Spitzengeometrie angegeben werden.

Zeichnen sich die Nanostrukturen hingegen durch ein hohes Aspektverhältnis und eine enge Abfolge aus, so stößt die Spitze aufgrund ihrer Geometrie an die Flanken der Strukturen an, bevor sie den Untergrund erreicht (rechte Seite in

Abb. 10). Dadurch wird die Topografie verfälscht wiedergegeben. Eine Angabe zur Höhe und zum Durchmesser kann dadurch nicht erfolgen. Eine exakte Höhenbestimmung ist nur möglich, wenn eine Referenzfläche vorhanden ist. Dies ist der Fall, wenn die Spitze an freien Stellen (z.B. an Defekten), wie es in der rechten Seite in Abb. 10 angedeutet ist, den Boden erreichen kann.

Das REM ist dank seiner hohen Ortsauflösung und großen Schärfentiefe gut geeignet, Topografien im Nanometerbereich abzubilden. Dies gilt vor allem für Nanostrukturen mit hohen Aspektverhältnissen und räumlich kompliziert aufgebauten Objekten, die mit anderen mikroskopischen Methoden nicht zugänglich sind. Damit ist das REM eine gute Ergänzung zur Rastersonden-Mikroskopie. Das REM zeichnet sich durch eine schnelle Rasterung unter verschiedenen Vergrößerungen aus. Die Vergrößerung kann das 100- bis über 100.000-Fache betragen. Die direkte Abbildung großer Bereiche bei geringen Vergrößerungen liefert Übersichtsbilder, aus denen beliebige Ausschnitte vergrößert werden können. Die Höhe der Strukturen kann über Aufnahmen unter Probenverkipnungen unter unterschiedlichen Winkeln gewonnen werden [160]. Als Nachteil muss neben dem komplizierten und aufwändigen Verfahren (Vakuumkammer, Kathoden, magnetische Linsen und Detektoren) die Voraussetzung von leitfähigen Substraten genannt werden. Ist das Substrat nicht leitfähig, muss eine dünne Schicht aus leitfähigem Material auf das Substrat aufgebracht werden. Durch diese Probenpräparation und durch die Einwirkung des Elektronenstrahls werden die Probenoberflächen beschädigt.

Die vereinfachten Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und der Probenoberfläche zeigt Abb. 11 (vgl. auch Kap. 1.1, S. 4).

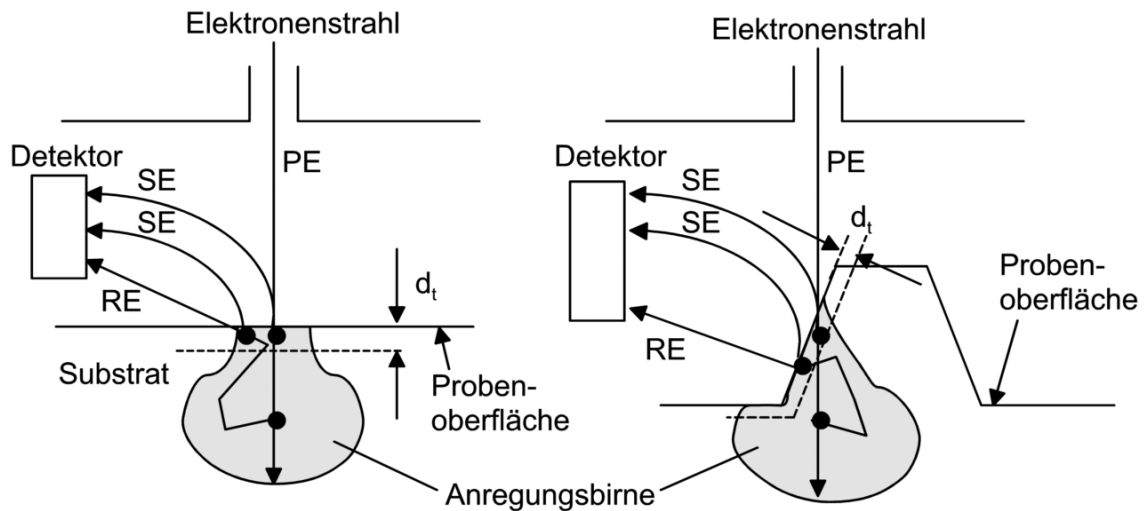


Abb. 11: Vereinfachte Darstellung der Wechselwirkung der Primärelektronen (PE) beim Eindringen in das Substrat. Links: plane Probenoberfläche, rechts: Kanteneffekt. SE = Sekundärelektronen, RE = rückgestreute Elektronen.

Beim Eindringen in die Probe kommt es zu elastischen und unelastischen Stoßprozessen der Primärelektronen (PE). Es entsteht eine Diffusionswolke aus Elektronen (Anregungsbirne), deren Ausbreitung u.a. von der Energie der Primärelektronen abhängig ist (linke Seite in Abb. 11). Sekundärelektronen (SE), die in einer Tiefe d_t von nur wenigen Nanometern durch unelastische Stöße mit den Primärelektronen entstehen, können aus dem Material austreten und von Detektoren erfasst werden. Primärelektronen, die durch elastische Stoßprozesse in größerer Tiefe gestreut werden, können als rückgestreute Elektronen (RE) die Probe wieder verlassen, wenn sie d_t erreichen. Finden Stoßprozesse zwischen rückgestreuten Elektronen und Sekundärelektronen innerhalb von d_t statt, können auch diese Sekundärelektronen aus der Schicht heraustreten und erfasst werden. Werden steile Kanten mit dem Elektronenstrahl bestrahlt, so tritt eine erhöhte Rückstreuung und eine höhere Ausbeute an Sekundärelektronen auf, da sich die Austrittsfläche vergrößert (rechte Seite in Abb. 11). Dadurch können rückgestreute Elektronen auf dem Weg zur Probenoberfläche mehr Sekundärelektronen erzeugen, die ihrerseits aus der Probe austreten. Dieser Kanteneffekt bewirkt, dass die Abbildung der genauen Form der Kante schlecht wird. Es ist häufig nicht zu unterscheiden, ob die Kante einen starken oder schwachen Krümmungsradius besitzt. Gerade bei der Abbildung von Strukturen im Nanometer-Bereich, die hohe Aspektverhältnisse aufweisen, kann dieser Kanteneffekt die Auflösung behindern.

C Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil befasst sich mit der Nanostrukturierung von Silizium unter Verwendung von nanoporösem Aluminiumoxid. Der zweite Teil beschreibt Versuche, die erzeugten Silizium-Nanostrukturen mit Gold-Nanoteilchen zu belegen.

1. Nanostrukturiertes Silizium

Im Folgenden werden unterschiedliche Techniken zur Nanostrukturierung von Silizium mittels nanoporösem Aluminiumoxid vorgestellt. Im ersten Verfahren wird Aluminium auf Silizium aufgedampft und anodisiert. Dieses wird als Beschichtungsverfahren bezeichnet. Im zweiten angewandten Prozess (Prägeverfahren) wird eine dünne Schicht PMMA auf Silizium aufgebracht, die durch eine Maske aus Aluminiumoxid geprägt wird.

1.1. Beschichtungsverfahren

Das Konzept dieses Verfahrens beruht auf der Beschichtung von Silizium mit Aluminium und dessen anschließender Anodisierung. Die Prozessschritte werden in Abb. 12 erläutert.

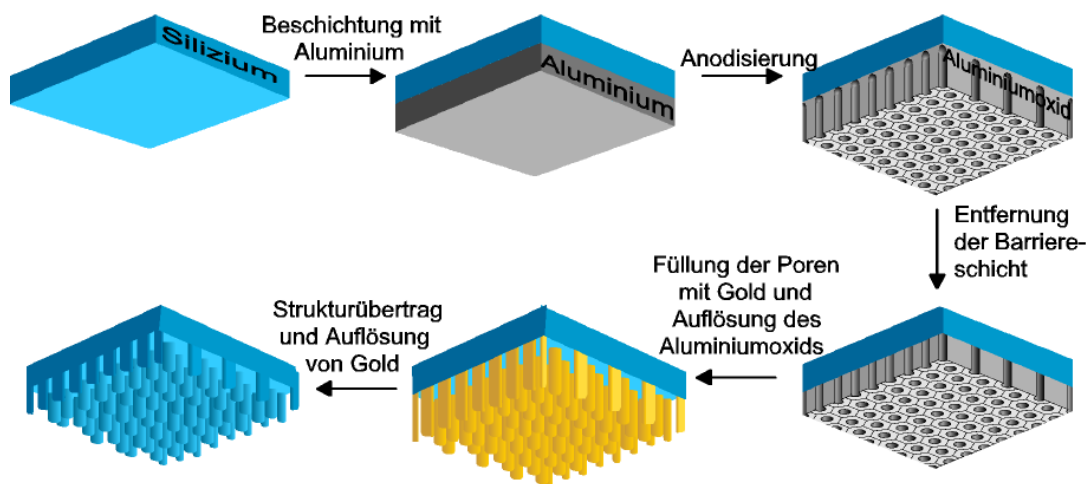


Abb. 12: Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Strukturierung von Siliziumoberflächen durch das Beschichtungsverfahren.

Im ersten Schritt wird eine dünne Schicht aus Aluminium auf Silizium aufgedampft. Diese wird anodisiert, wobei nanoporöses Aluminiumoxid entsteht. Verfahrensbedingt verbleibt eine kompakte Aluminiumoxid-Schicht zwischen

Poren und Siliziumoberfläche. Um Poren zu erzeugen, die bis auf die Siliziumoberfläche reichen, muss diese Barrierschicht (vgl. Kap. B2.1, S. 20) entfernt werden. Dazu werden die Proben in Phosphorsäure getaucht, wobei sich die Barrierschicht auflöst. Um die inverse Struktur des Aluminiumoxids auf der Siliziumoberfläche zu erzeugen, werden die Poren durch Elektrophorese oder durch Bedampfung mit Gold gefüllt. Das Aluminiumoxid kann anschließend aufgelöst werden, wobei auf dem Aluminiumoxid anhaftendes Gold abgelöst wird (Lift-Off des Aluminiumoxids) und das in den Poren abgeschiedene Gold auf dem Silizium haften bleibt. Es verbleiben Gold-Säulen auf der Siliziumoberfläche, welche im abschließenden Schritt als Maske zur Strukturierung von Silizium verwendet werden können. Durch Reactive Ion Etching (RIE) kann die Säulenstruktur des Golds in das Silizium übertragen werden. Es entstehen Siliziumsäulen, die z.B. funktionalisiert und mit Clustern belegt werden können.

An die aufzudampfende Aluminiumschicht werden hohe Anforderungen hinsichtlich Haftung und Dichte gestellt. Haftet das Aluminium nicht ausreichend auf dem Silizium, so kann es im anschließenden Anodisierungsprozess ganz oder teilweise abgelöst werden. Besonderes Augenmerk gilt der Korngrößenverteilung. Bei dem angewandten Beschichtungsprozess geht es darum, möglichst große Kristallite mit wenigen Hohlräumen in der aufgedampften Schicht herzustellen. Nur so können beim nachfolgenden Anodisierungsprozess durchgehende Poren über die gesamte Schichtdicke entstehen. Es gibt zahlreiche Modelle, die aufgedampfte Schichten hinsichtlich Reinheit, Dichte, Korngröße, Oberflächentopografie und Gitterfehlern beschreiben [161]. Diese sog. Strukturzonen-Modelle befassen sich unter anderem mit den unterschiedlichen Formen der Gefügestruktur dünner, aufgedampfter Schichten. Die Modelle beschreiben, dass es temperaturbedingt drei oder mehr Zonen gibt, in denen sich die Gefügestruktur unterscheidet. So gibt es Zonen, bei denen die aufgedampfte Schicht porös ist, so dass zwischen den Kristalliten Hohlräume entstehen. Dies ist bei einer geringen homologen Temperatur T_h der Fall ². Werden diese erhöht, so entstehen säulenförmige Strukturen großer Packungsdichte und dadurch eine Gefügestruktur mit großen Kristalliten.

² T_h = Verhältnis aus Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials.

Um die hohen Anforderungen an die aufgedampfte Schicht zu erfüllen, wird die Beschichtung mit einem speziellen Verfahren durchgeführt. Dabei handelt es sich um die Verdampfung im anodischen Vakuum-Lichtbogen. Bei diesem Verdampfungsprozess wird bei geringen Gasdrücken ein Lichtbogen zwischen einer Kathode und einer Anode erzeugt. Die Anode trägt das Verdampfungsgut, welches unter Einwirkung des Lichtbogens erhitzt wird und verdampft. Reaktive Teilchen des Kathodenmaterials treffen mit hoher kinetischer Energie auf die verdampften Atome des Verdampfungsguts. Atome des Kathodenmaterials übertragen durch Stoßreaktionen ihre Energie auf die Atome des Anodenmaterials. Die hochreaktiven Teilchen des Anodenmaterials treffen auf das Substrat und kondensieren auf der Oberfläche. Der Impuls der Ionen beim Auftreffen auf die Oberfläche kann weiter erhöht werden, indem am Substrat eine negative sog. Bias-Spannung angelegt wird. Aufgrund der erhöhten Oberflächenbeweglichkeit der abgeschiedenen Atome entstehen dichte, festhaftende Schichten aus Metallen und Metalloxiden auf verschiedenen Substraten. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich in [162-168] (vgl. Kap. E1.1, S. 119).

Die Korngrößenverteilung ist abhängig von den Beschichtungsparametern. So spielen der Ionisationsgrad des Plasmas, die Ionenenergie sowie die homologe Temperatur eine große Rolle. Ionisationsgrad und Ionenenergie werden durch die Stellung der Elektroden zueinander beeinflusst. Die homologe Temperatur kann durch Heizen des Substrats eingestellt werden. Ferner hat das Anlegen einer Bias-Spannung zwischen Substrat und Vakuumkammer Auswirkung auf die Haftung der Schicht [169,170].

Im Rahmen dieser Arbeit mussten die Haftung und die Korngrößenverteilung der aufgedampften Schicht dahingehend optimiert werden, dass eine Bildung durchgehender Poren möglich war. Dazu wurde eine umfassende Variation der Beschichtungsparametern durchgeführt. So wurden die Substrate vor der Beschichtung durch Eintauchen in Ethanol und Flusssäure sowie durch eine Argon-Glimmentladung unterschiedlicher Dauer und Energie gereinigt. Während des Beschichtungsprozesses wurden Gasdruck, Stromfluss, Bias-Spannung, Verdampfungsrate, Substrattemperatur, Tiegelmaterial, Stellung der Elektroden untereinander und damit der Ionisationsgrad des Plasmas sowie der Abstand des

Tiegels vom Substrat variiert. Nach erfolgter Beschichtung wurden die Substrate bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten getempert. Tabelle 1 fasst die Parametervariation zur Optimierung des Beschichtungsprozesses zusammen.

Tabelle 1 Variation der Beschichtungsparameter.

	Parameter
Vorbehandlung	Reinigung in Ethanol und HF-Lösung, Glimmentladung (60 s bis 300 s und 700 V bis 1000 V)
Verdampfungsprozess	Stellung der Elektroden zueinander (hoher und geringer Ionisationsgrad) Rest-Gasdruck ($1 \cdot 10^{-5}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ mbar) Stromfluss (40 A bis 60 A) Bias-Spannung (250 V bis 600 V) Verdampfungsrate (1.5 bis $7 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$) Substrattemperatur (RT bis 350°C) Tiegelmaterial (Grafit, Wolfram) Abstand des Tiegels vom Substrat (140 bis 200 mm)
Nachbehandlung	Tempern (400°C bis 550°C , 30 min bis 90 min)

Die Haftung des Aluminiums auf Silizium wurde durch *Tape*-Tests untersucht und konnte unter Auswahl bestimmter Parameter verbessert werden. So war z.B. das Anlegen einer Bias-Spannung für die Haftung entscheidend, ebenso wie die Anordnung der Elektroden zueinander. Da Aluminium mit Wolfram legiert, war es vorteilhaft, Grafitiegel zu verwenden. Die Art der Vorreinigung sowie der Druck während der Beschichtung, die Verdampfungsrate und die Substrattemperatur hatten keinen Einfluss auf die Haftung.

Konnte die Haftung durch die Wahl bestimmter Parameter verbessert werden, so gelang dies hinsichtlich der Korngröße der aufgedampften Schicht nicht. Durch AFM-Messungen wurde die Oberflächen-Topografie der aufgetragenen Aluminiumschichten untersucht (Abb. 13).

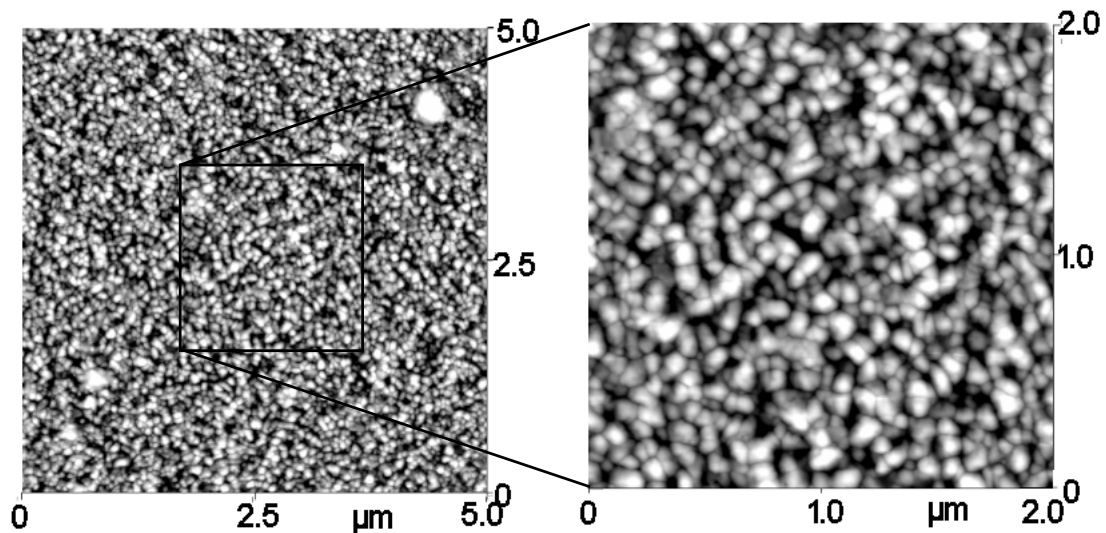


Abb. 13: Typische AFM-Aufnahme einer auf Silizium aufgedampften Aluminiumschicht. Die z-Skala beträgt in beiden Aufnahmen 20 nm.

Die Größe der Körner an der Oberfläche liegt unabhängig von der Wahl der Beschichtungsparameter unter Berücksichtigung der Geometrie der AFM-Spitze im Bereich von <50 nm bis >100 nm.

Bei durchgeführten Anodisierungen zeigte es sich, dass sich die aufgebrachte Aluminiumschicht teilweise ablöste. Dies deutete darauf hin, dass der Elektrolyt durch die körnige Schicht hindurchfließen und somit die Schicht bzw. die einzelnen Körner von allen Seiten angreifen konnte. Dadurch wurde die auf dem Substrat liegende Oberfläche des Aluminiums angeätzt und abgelöst. Abb. 14 zeigt REM-Aufnahmen einer auf Silizium aufgedampften und anodisierten Aluminiumschicht.

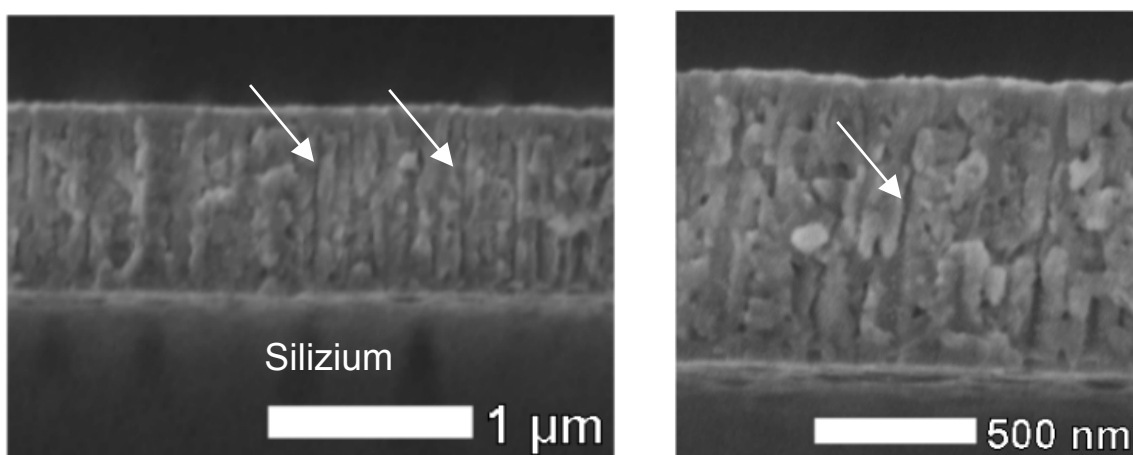


Abb. 14: REM-Aufnahmen (Querschnitt) einer auf Silizium aufgedampften und anodisierten Aluminiumschicht. Die Pfeile weisen auf vereinzelte durchgehende Poren.

Erkennbar ist die grobkörnige Struktur der Schicht, in der kaum durchgehende Poren wachsen konnten. Nur vereinzelt sind Poren zu beobachten, die parallel zueinander durch die gesamte Schicht bis auf die Siliziumoberfläche reichen (Pfeile).

Die Bildung durchgehender Poren auf Silizium aufgebracht und anodisierter Aluminiumschichten konnte somit nicht befriedigend realisiert werden. Aufgrund der ungünstigen Korngrößenverteilung gelang es nicht, Aluminiumschichten in ausreichender Qualität zu erzeugen. Da die Bildung durchgehender Poren essentiell für einen späteren Strukturübertrag in das Silizium ist, wurden die Versuche, nanoporöses Aluminiumoxid über das Beschichtungsverfahren herzustellen, eingestellt.

1.2. Prägeverfahren

Das Prägeverfahren beruht auf der Idee, eine Maske aus hartem, nanoporösem Aluminiumoxid in eine weiche, auf Silizium aufgeschleuderte Schicht aus PMMA abzuformen. Abb. 15 zeigt schematisch die Herstellung von nanostrukturiertem Silizium durch das Prägeverfahren.

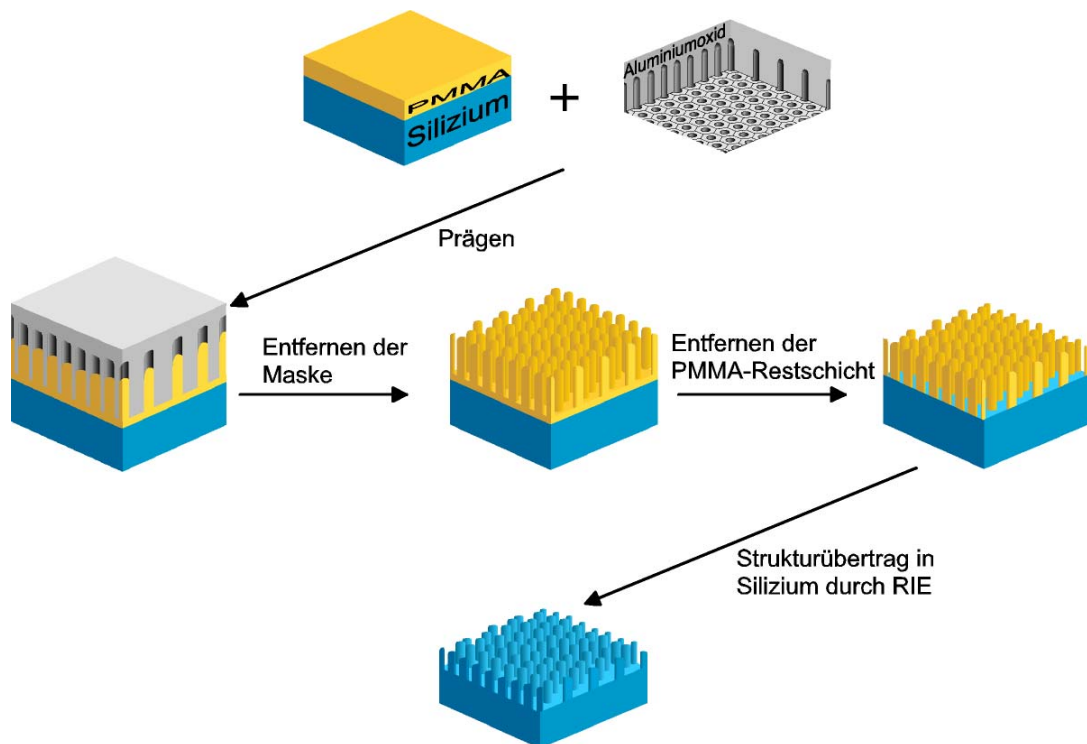


Abb. 15: Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Strukturierung von Siliziumoberflächen durch das Prägeverfahren.

Eine dünne Schicht aus PMMA wird durch Spincoating auf Silizium aufgebracht. In diese wird unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen eine Maske aus nanoporösem Aluminiumoxid eingeprägt. Das erweichte PMMA fließt in die Poren und füllt diese. Es wird eine Säulenstruktur im PMMA abgeformt, welche der inversen Porenstruktur der verwendeten Maske entspricht. Nach Reduzierung des Drucks und der Temperatur kann die Maske entfernt und die gebildete Säulenstruktur untersucht werden. Eine zwischen den abgeformten PMMA-Säulen eventuell verbleibende Restschicht wird durch die Behandlung mit einem Sauerstoffplasma entfernt. Anschließend findet ein Ätzprozess statt, so dass die Säulenstruktur des PMMA in das Silizium übertragen wird. Dabei entstehen analog zum Beschichtungsverfahren Siliziumsäulen, auf welche in nachfolgenden Schritten Cluster abgelegt werden sollen (vgl. Kap. C2, S. 78). In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Schritte zur Herstellung des nanostrukturierten Siliziums durch das Prägeverfahren detailliert beschrieben.

1.2.1. Spincoating mit PMMA

Die Beschichtung der Siliziumoberflächen mit PMMA wurde mittels Schleuderbeschichtung, auch Spin-on-Beschichtung oder Spincoating genannt, durchgeführt. Dabei wird eine Lösung, bestehend aus dem aufzutragenden Material und einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel, in die Mitte auf ein zentrisch rotierendes Substrat aufgebracht. Das Material, in diesem Fall ein Polymer, muss zum einen schleuderfähig sein, zum anderen viskos fließen können. Durch schnelle Rotation wird die Lösung durch Zentrifugalkräfte auf dem Substrat verteilt, wie in Abb. 16 gezeigt wird.

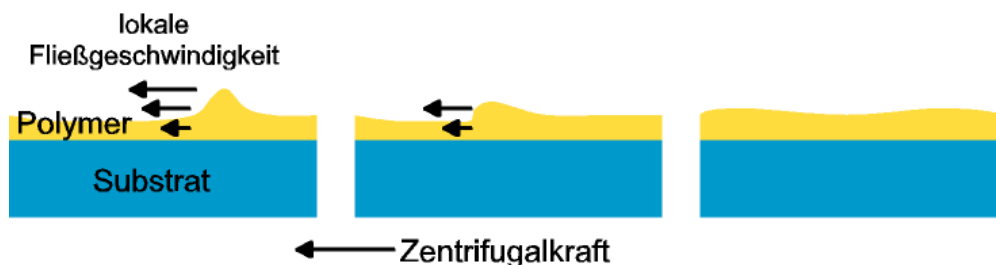


Abb. 16: Schematische Darstellung des Beschichtens eines Substrats mit einer Polymerlösung durch Spincoating.

Unebenheiten im Polymerfilm zu Beginn des Coating-Prozesses werden durch die Zentrifugalkraft ausgeglichen, so dass am Ende des Coating-Vorgangs eine

weitgehend planarisierte homogene Oberflächenschicht entsteht. Die Schichtdicken können durch die Konzentration des Lösemittels sowie durch die Rotationsgeschwindigkeit über weite Bereiche (<100 nm bis einige μm) eingestellt werden [2].

Wie in Kap. B1.2, S. 8 beschrieben, werden bei der *Nano Imprint Lithography* auf Silizium aufgeschleuderte PMMA-Schichten verwendet, in die der Abformungsprozess stattfindet. Durch seine Eigenschaft als Thermoplast kann PMMA über seinen Erweichungspunkt von 105°C erwärmt werden. Dadurch wird die Viskosität des PMMA herabgesetzt, so dass es in die Porenstrukturen der abzuformenden Maske fließen kann. Durch Temperaturreduzierung unterhalb dem Glaspunkt erstarrt das PMMA und die Maske kann entfernt werden. Zurück bleibt die abgeformte inverse Porenstruktur im PMMA. Neben diesen Eigenschaften zeigt PMMA eine gute Haftung zu oxidierten Siliziumoberflächen, so dass es bei Entfernen der Maske nicht zu einem Abreißen des Polymerfilms kommt. Außerdem weist PMMA eine geringe Schrumpfung auf. Dadurch wird bei Temperaturreduzierung bis auf Raumtemperatur die abgeformte Struktur nicht wesentlich verändert.

Eine Lösung aus PMMA in Chlorbenzen wurde auf gereinigte und ausgeheizte Siliziumoberflächen aufgebracht. Dabei rotierte der Wafer mit einer geringen Anfangsgeschwindigkeit von 100 U min^{-1} . Nach 3 s wurde innerhalb 1 s auf die jeweiligen Endgeschwindigkeiten beschleunigt. Folgende Diagramme zeigen die Abhängigkeiten der Schichtdicke von Drehzahl und Konzentration der Lösung.

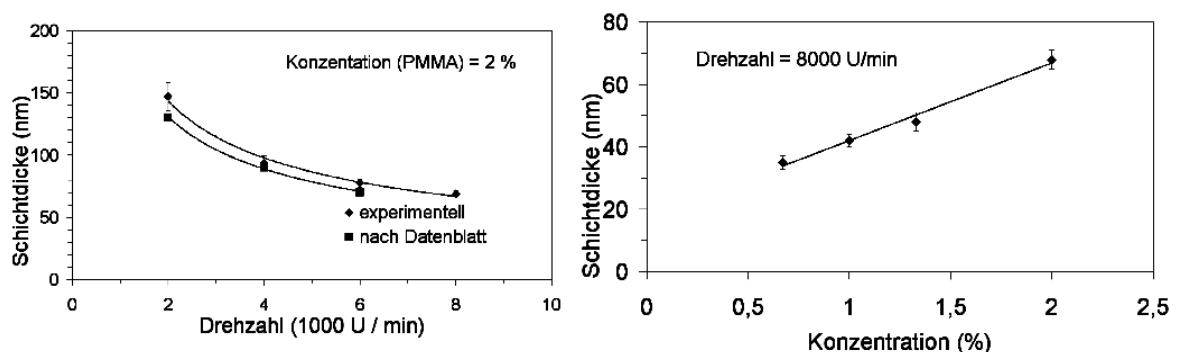


Abb. 17 Abhängigkeit der Dicke des aufgeschleuderten PMMA-Films von der Drehzahl (links) und der Konzentration (rechts). Die Höhenbestimmung erfolgte mittels AFM.

Durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration war es möglich, verschieden dicke (<40 nm bis >140 nm) Schichten aus PMMA auf Silizium aufzubringen.

1.2.2. Herstellung der Prägmasken

Die Eigenschaften von nanoporösem Aluminiumoxid sind bereits im Kap. B2, S. 20 beschrieben worden. Hier wird besonders auf die Herstellung von Masken aus Aluminiumoxid eingegangen, die für die nachfolgende Prägung als Abformwerkzeug verwendet werden sollen. Es wurden verschiedene Arten von Aluminium als mögliche Masken in Betracht gezogen. Versuche wurden mit Folien und mit Scheiben, die aus Blechen herausgeschnitten wurden, durchgeführt. Die Scheiben besaßen Reinheiten von 99,5 % und 99,999 %. Die Folien wurden ohne weitere Vorbehandlung anodisiert, wohingegen die Scheiben vor der Anodisierung mechanisch geschliffen und poliert wurden. Dadurch sollte erreicht werden, dass die Oberfläche möglichst plan wird. Die polierten Aluminiumscheiben wurden hinsichtlich der Beschaffenheit der Oberfläche lichtmikroskopisch untersucht.

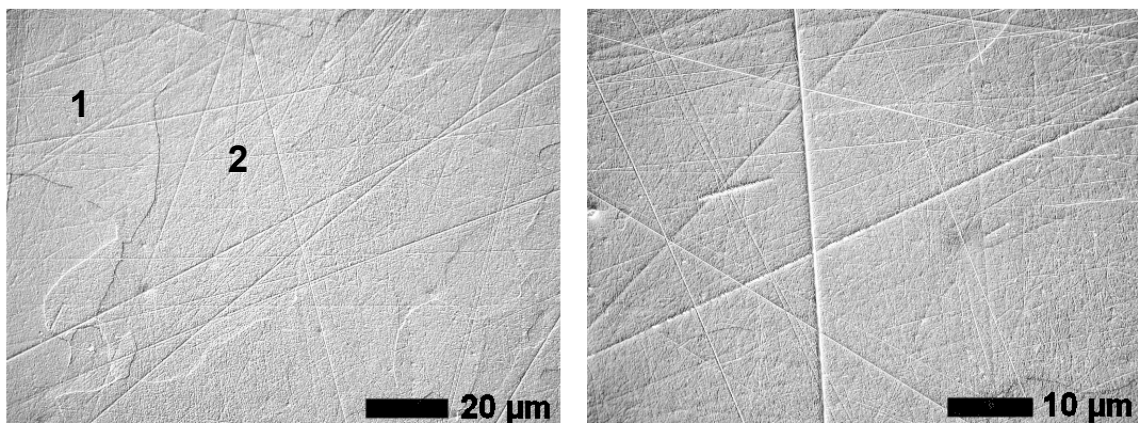


Abb. 18 Lichtmikroskopische Aufnahmen von geschliffenen und polierten Scheiben aus Aluminium (99,999 %).

Abb. 18 zeigt beispielhaft eine Oberfläche einer geschliffenen und polierten Aluminiumscheibe, wobei die Reinheit des Aluminiums 99,999 % betrug. Es sind Riefen und Kratzer zu erkennen, die vom Poliermaterial Diamantspray stammen. Die Korngrößen der verwendeten Diamantsprays betragen 9 µm, 6 µm und 1 µm. Abschließend wurde mit einer Oxidpolitur-Suspension mit einer Korngröße von 250 nm poliert. Da reines Aluminium ein sehr weiches Metall ist (Vickers Härte 21 [171]), waren Polierriefen nicht gänzlich zu vermeiden. Auch durch eine Reduzierung der aufgetragenen Kraft während des Poliervorgangs konnte die Bildung der Kratzer nicht vollständig verhindert werden. Ferner sind Flächen (Stellen 1 und 2 in Abb. 18, links) unterschiedlicher Höhe zu erkennen. Bei diesen Flächen handelt es sich um Kristallite aus Aluminium, die sich abhängig von deren

Kristallorientierung in ihrer Härte unterscheiden. Dadurch werden weichere Kristallflächen schneller abgetragen als härtere, wodurch ein Höhenunterschied von wenigen Nanometern resultiert.

Die Anodisierung der Folien sowie der geschliffenen und polierten Aluminiumscheiben erfolgte unter Bedingungen, wie sie im Experimentellen Teil (Kap. E1.2, S. 122) beschrieben sind. Abb. 19 zeigt beispielhaft Aluminiumscheiben, die bei unterschiedlichen Spannungen U_A anodisiert wurden.

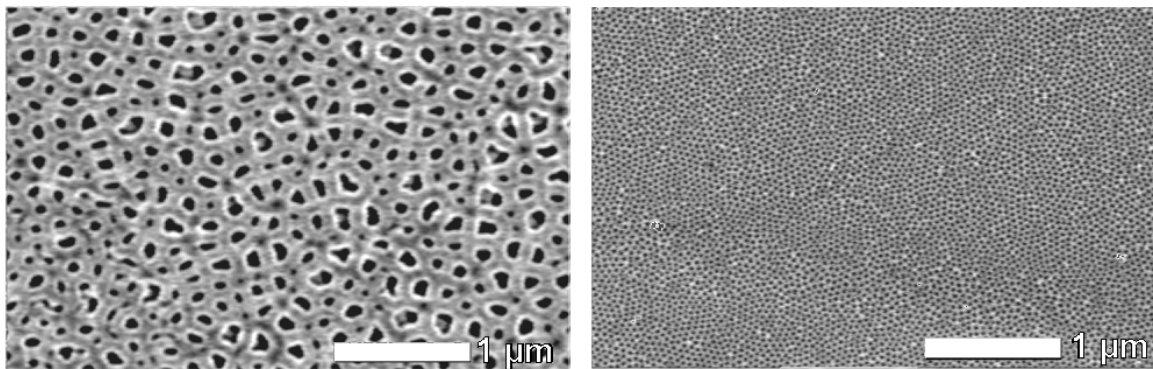


Abb. 19 REM-Aufnahmen von anodisierten Scheiben aus Aluminium (99,999 %), die bei unterschiedlichen Spannungen anodisiert wurden. Links: $U_A = 80$ V. Rechts: $U_A = 20$ V.

Zu erkennen ist die homogene Porenverteilung bei Anodisierspannungen von 80 V (links) und 20 V (rechts). Bei einer Spannung von 80 V beträgt die Porendichte $29 \pm 3 \mu\text{m}^{-2}$ mit Porendurchmessern von 105 ± 25 nm. Der Abstand zweier benachbarter Poren beträgt 220 ± 40 nm, wobei der Abstand dem Zelldurchmesser entspricht (vgl. Kap. B2.1, S. 20). Im Fall der 20 V-Maske ergibt sich eine Porendichte von $508 \pm 12 \mu\text{m}^{-2}$ mit einem Porendurchmesser von 23 ± 5 nm und Abständen von 49 ± 8 nm. In Abb. 20 werden Porendichte und Zellgröße der bei verschiedenen Spannungen anodisierten Masken miteinander verglichen.

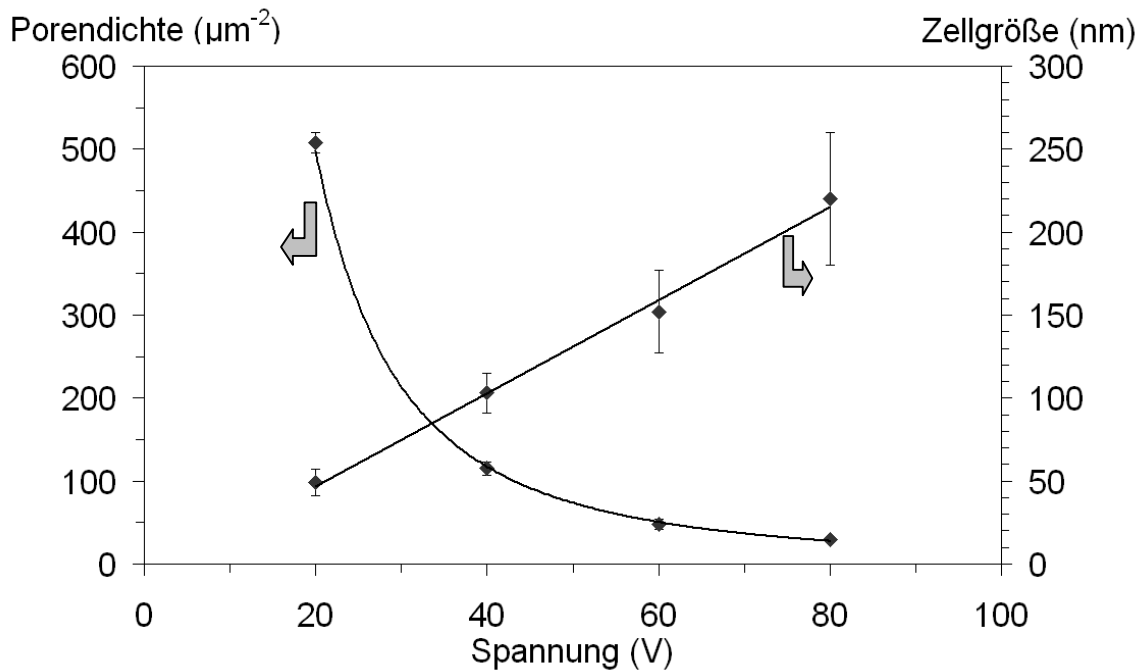


Abb. 20 Vergleich von Porendichte und Zelldurchmesser der unter verschiedenen Spannungen anodisierten Aluminiumscheiben.

Die Porendichte fällt exponentiell mit steigender Anodisierspannung. Zwischen den Abständen der Poren und der angelegten Spannung besteht ein linearer Zusammenhang. Dieses Anodisierverhältnis beträgt $2,81 \text{ nm V}^{-1}$.

1.2.3. Abformung der Maskenstruktur in PMMA

Nach Abformung der Maskenstruktur in die auf Silizium aufgeschleuderte PMMA-Schicht wurden die abgeformten PMMA-Säulenstrukturen untersucht. Als Untersuchungsmethode wurde vor allem die Rasterkraft-Mikroskopie eingesetzt. Soweit es nicht anders angegeben ist, wurden alle AFM-Abbildungen im Tapping-Mode™ aufgenommen (vgl. Kap. B4, S. 28).

Abb. 21 zeigt PMMA Strukturen nach dem Prägen einer auf Silizium aufgeschleuderten PMMA Schicht unter Verwendung einer 80 V-Maske.

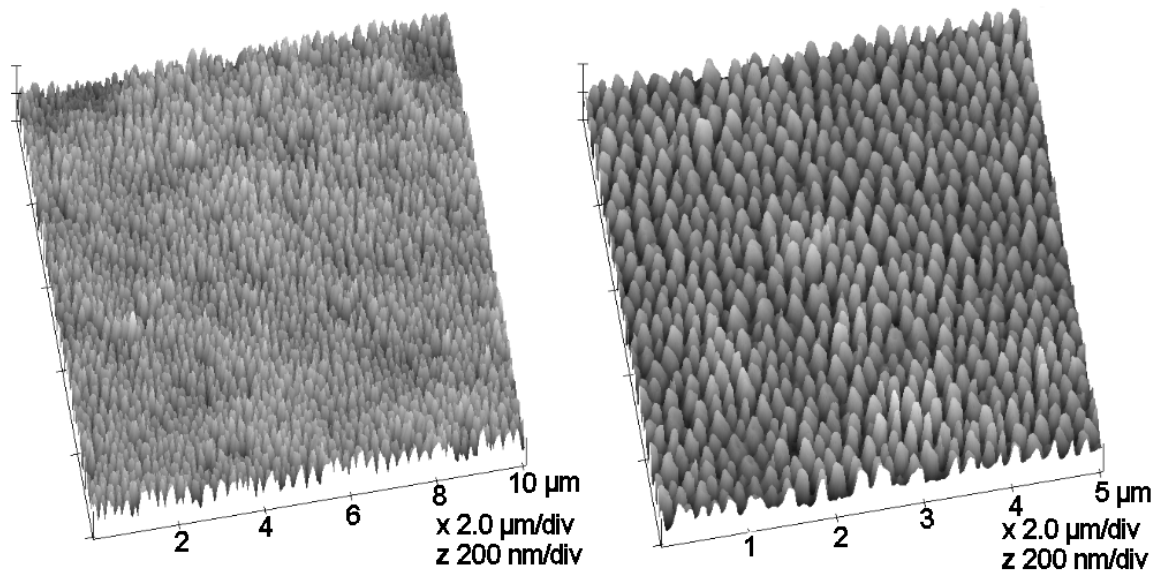


Abb. 21 AFM-Aufnahmen von auf Silizium aufgeschleuderten PMMA-Schichten nach Prägung mit Masken aus nanoporösem Aluminiumoxid. Links: $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$, rechts: $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.

Es sind Säulen im PMMA zu erkennen, die sich aus der Porenstruktur der Maske abformten. Die Prägung geschah unter optimierten Bedingungen, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind, wobei in diesem Fall die PMMA-Schichtdicke 70 nm und die Anodisierspannung der Maske 80 V betragen.

Tabelle 2 Optimierte Bedingungen des Abformungsprozesses.

Parameter	
PMMA-Schichtdicke	70 nm, 80 nm, 100 nm, 145 nm
Maske	polierte Scheiben aus hochreinem Aluminium (99,999 %)
Polierung	Diamantsprays mit Korngrößen von 9 μm , 6 μm und 1 μm
Endpolitur	Oxidsuspension mit einer Korngröße von 250 nm
Anodisierspannung	80 V, 40 V, 20 V
Prägeapparatur	Elektromechanischer Belastungsrahmen
Temperatur bei Abformung	140 - 160°C
Kraft bei Abformung	1,5 - 1,7 kN
Temperatur bei Entformung	80°C

Die Kriterien für die Auswahl dieser optimierten Bedingungen werden im nachstehenden Kapitel näher erläutert.

1.2.3.1. Optimierung des Abformungsprozesses

Zahlreiche Parameter beeinflussen die Qualität der abgeformten Strukturen. So spielen die Art des verwendeten Aluminiums (Folien und Scheiben), sowie die Reinheit und die Polierung der Scheiben eine große Rolle. Ebenso haben Druck- und Temperaturverhältnisse während des Prägevorgangs einen großen Einfluss.

Als geeignete Apparatur zum Prägen hat sich ein elektromechanischer Belastungsrahmen erwiesen. Dieser wird in der Werkstoffkunde u.a. als Zug-Prüfmaschine zum Bestimmen der Zugfestigkeit von Werkstoffen eingesetzt. Mit dieser Apparatur können neben Zug- auch Druckversuche durchgeführt werden. Dabei kann die aufzubringende Kraft zwischen 1 und 100 kN eingestellt werden. Für die Abformung der Aluminiumoxid-Poren in PMMA reichten Kräfte von <2 kN aus. Versuche, Prägungen mit einer handelsüblichen hydraulischen Handpresse durchzuführen, schlugen fehl, da die aufgebrachte Kraft im 10 kN-Bereich lag und nur ungenau eingestellt werden konnte.

Die Temperatur während der Abformung musste über dem Erweichungspunkt von PMMA von 105°C liegen. Dadurch wurde dessen Viskosität soweit herabgesetzt, dass es in die Poren fließen kann. Optimale Ergebnisse ergaben sich bei Temperaturen von 140 – 160°C. Mittels des elektromechanischen Belastungsrahmens konnte eine bestimmte Kraft auf die Maske aufgebracht werden, wodurch das PMMA in die Poren der Maske eingepresst wurde. Dabei durfte die Kraft nicht zu hoch sein, da sonst die spröden Siliziumwafer unter dem Druck barsten. Kräfte von 1,7 – 1,8 kN waren für die Abformung ausreichend. Auf die Probenflächen bezogen entsprachen die Kräfte Drücken von 30 - 36 MPa. Allerdings konnte der Druck lokal stark von diesen Werten abweichen. Waren Wafer und Maske nicht parallel zueinander ausgerichtet, konnte es zu Verkantungen kommen. Ebenfalls konnten sich Partikel zwischen Maske und PMMA-Oberfläche befinden, wodurch an diesen Stellen der Druck aufgrund der geringeren Fläche sehr groß wurde. Dies konnte dazu führen, dass der Siliziumwafer brach, obwohl die Kraft geringer als die zur Abformung benötigte war. Zusätzlich war die Temperatur zu beachten, bei der Maske und Wafer voneinander getrennt wurden. Lag sie über dem Erweichungspunkt von PMMA, so kam es zu einem teilweisen oder vollständigen Abreißen des PMMA-Films.

Abkühlen unterhalb von 80°C hat sich als ausreichend erwiesen, damit es zu keinem oder nur vereinzelt Abreißen des Polymers vom Substrat kam.

Als Prägemasken wurden Folien und Scheiben aus Aluminium verwendet. Abb. 22 zeigt PMMA-Strukturen, die durch Prägen mit einer bei einer Spannung von 80 V anodisierten Folie aus Aluminium erhalten wurde.

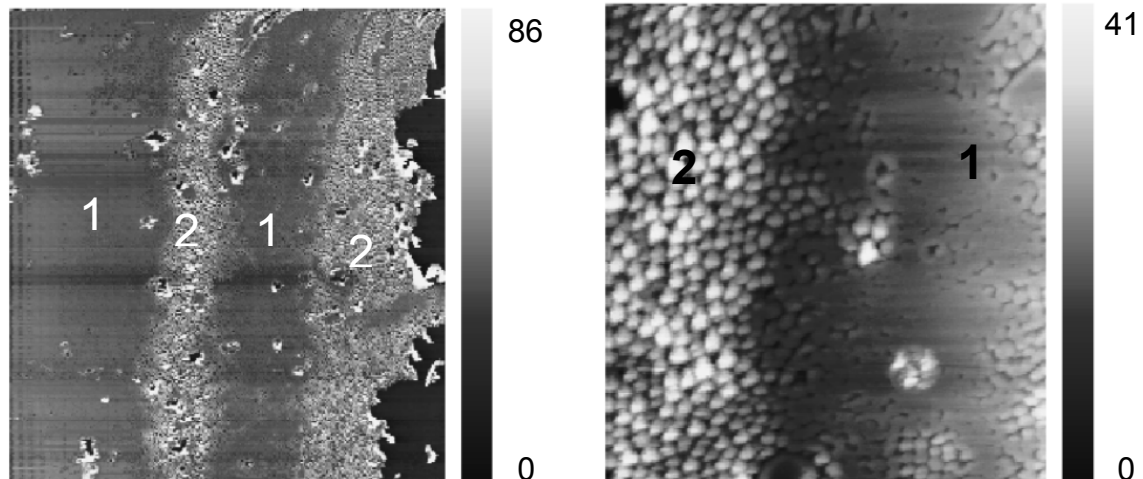


Abb. 22 AFM-Aufnahmen von auf Silizium aufgeschleuderten PMMA-Schichten nach Prägen mit Folien. $U_A = 80\text{ V}$. Links: $(50 \times 50)\ \mu\text{m}^2$. Rechts: $(10 \times 10)\ \mu\text{m}^2$. Beide Aufnahmen wurden im Contact-Mode erstellt; Höhenangaben in nm.

Zu erkennen sind plane Bereiche (Stellen 1), die kaum eine Strukturierung aufweisen. In den schmalen Streifen (2) hingegen ist eine Säulenstruktur zu beobachten. Diese wellenförmige Abformung ist eine Folge der makroskopischen Rauheit der Folie, die sich aus deren Herstellungsprozess durch Walzen ergibt. An nachstehender Prinzip-Zeichnung wird der Abformungsprozess mit glatten und rauen Masken erläutert (Abb. 23).

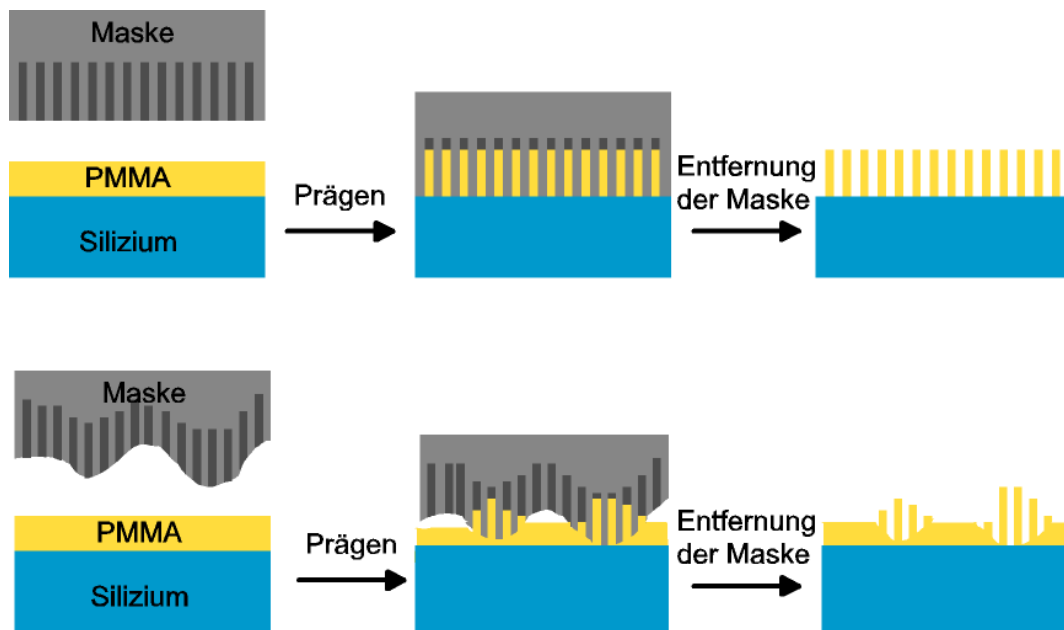


Abb. 23 Prinzip-Zeichnung des Abformungsprozesses mit planen und welligen Prägemasken.

Bei sehr glatten Masken kann dessen gesamte Oberfläche mit dem Polymer in Kontakt kommen (Abb. 23 oben). Dabei fließt das Polymer gleichmäßig in die Strukturen der Maske und formt diese ab. Es entstehen im Polymer Strukturen gleicher Geometrie und Höhe. Im Idealfall wird alles Polymer in die Poren gepresst, so dass keine Restschicht zwischen den Strukturen verbleibt. Steigt die Rauheit der Maske, dringt diese nicht überall gleich weit in die Polymerschicht ein. Das Polymer fließt nicht gleichmäßig in die abzuformenden Poren, und es entstehen Strukturen ungleicher Höhe. Ist die Rauheit der Maske sehr viel größer als die Dicke der Polymerschicht, wie es bei den verwendeten Folien der Fall war, kann der Abformungsprozess lokal völlig ausbleiben (Abb. 23 unten). Um dieses Problem zu umgehen, wurde versucht, die Kraft während des Prägens dahingehend zu erhöhen, dass der Kontakt zwischen Folie und aufgebrachtem PMMA verbessert wird. Allerdings führte dies zu einem Bersten des spröden Siliziumsubstrats, da der Druck zu groß wurde. Somit waren Folien als Maske zur Abformung der Porenstruktur ungeeignet.

Neben Prägungen mit Folien wurden Abformungsprozesse mit Masken aus polierten Scheiben aus nicht-hochreinem Aluminium (99,5 %) durchgeführt. Abb. 24 zeigt REM- und AFM-Aufnahmen, die von einer verwendeten Maske und von damit geprägten PMMA-Oberflächen aufgenommen wurden.

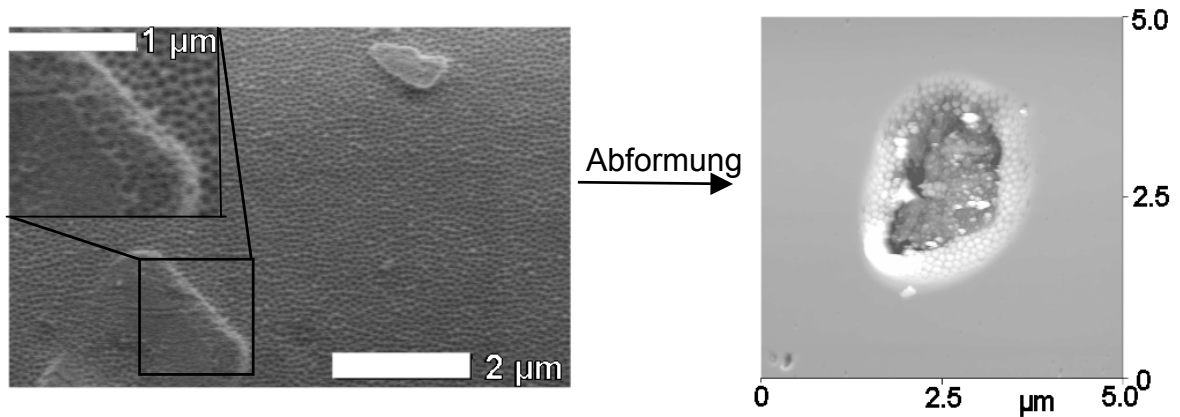


Abb. 24 Links: REM-Aufnahme einer Aluminiumoxidmaske ($U_A = 80$ V, Reinheit des Aluminiums: 99,5 %), mit Ausschnittsvergrößerung. Rechts: AFM-Aufnahme einer abgeformten Struktur nach Prägung des PMMA mit einer Maske, wie sie im linken Teil abgebildet ist. Die z-Skala beträgt 150 nm.

Die REM-Aufnahme in Abb. 24 links zeigt die Oberfläche einer bei 80 V anodisierten Aluminiumscheibe mit einer Reinheit von 99,5 %. Es sind Einschlüsse zu beobachten, die sich von der übrigen Aluminiumoxidoberfläche im Materialkontrast unterscheiden. Eine EDX-Analyse der Einschlüsse ergab, dass sie u.a. aus Eisen und Kohlenstoff bestehen. Sie waren härter als das umliegende Aluminium, so dass sie durch die Polierung nicht im selben Maße wie das reine Aluminium abgetragen werden konnten. Dadurch fungierten sie im Prägeprozess als Abstandshalter und verhinderten somit einen guten Kontakt des strukturierten Aluminiumoxids mit dem PMMA (vgl. Abb. 23, S. 46). Dies bedeutete, dass eine Abformung der Porenstruktur nur schlecht möglich war. Aus dem Ausschnitt in der linken Hälfte der Abb. 24 ist ersichtlich, dass auch die Einschlüsse zum Teil eine Porenstruktur aufweisen. Nach dem Prägevorgang konnten an einzelnen Stellen mittels AFM kleinere Bereiche an der Oberfläche des PMMA gefunden werden, in denen es zu einer Abformung kam (rechte Seite in Abb. 24). Die umliegenden Flächen hingegen zeigten keine Strukturierung. Dies deutet darauf hin, dass diese strukturierten Bereiche im PMMA von der Abformung der Porenstruktur der Einschlüsse herrührten. Scheiben aus nicht-hochreinem Aluminium waren daher ebenso wie die Folien nicht für den Abformungsprozess geeignet.

Prägungen mittels Masken aus polierten Scheiben aus hochreinem Aluminium (99,999 %) führten schließlich zu abgeformten Strukturen hoher Qualität (vgl. Abb. 21, S. 43). Da das hochreine Aluminium sehr weich ist, müssen die

Polierschritte sorgfältig durchgeführt werden. Abb. 25 zeigt die PMMA-Struktur nach Prägung mit einer polierten Scheibe aus anodisiertem, hochreinem Aluminium. Dabei wurde die Polierung mit Diamantsprays der Korngrößen 9 μm , 6 μm und 1 μm durchgeführt; eine Oxidpolitur (Korngröße 250 nm) unterblieb.

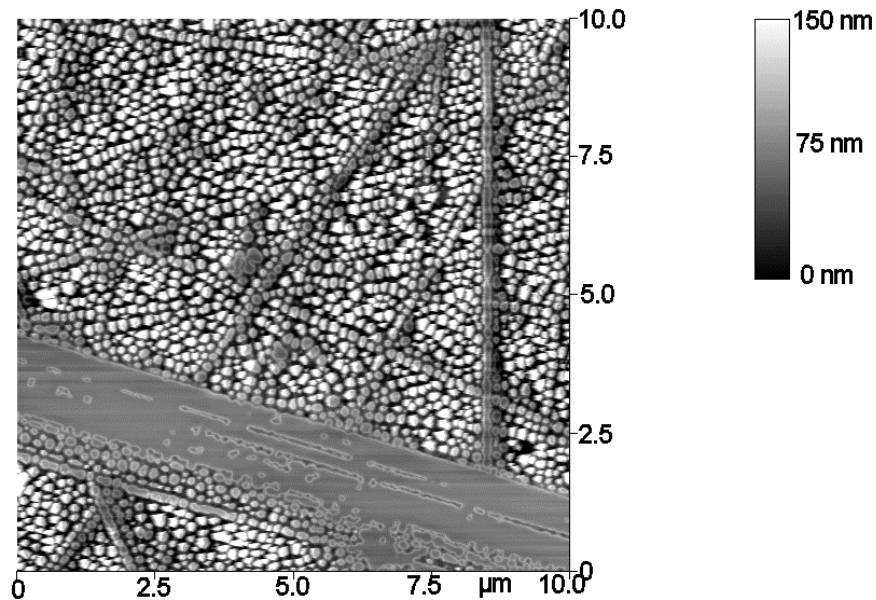


Abb. 25 AFM-Aufnahme einer in PMMA abgeformten Struktur, die mit einer unzureichend polierten und anodisierten Aluminiumscheibe geprägt wurde. $U_A = 80 \text{ V}$, Reinheit: 99,999 %.

Deutlich sind lineare Anordnungen von abgeformten Strukturen sichtbar. Die Kettenanordnungen einzelner Säulen lassen sich durch die Polierung des Aluminiums erklären. Die harten Diamantkörner verursachten Riefen und Kratzer in der Aluminiumoberfläche (vgl. Abb. 18, S. 40). Entlang dieser Vertiefungen wachsen die Poren während der Anodisierung, ähnlich wie es bei Vorprägungen und Voranodisierungen der Fall ist (vgl. Kap. B2.1, S. 20). Mit einem weiteren Polierschritt mit Oxidpolitur wurden die Riefen teilweise geglättet, so dass Kettenanordnungen von Säulen vermindert wurden.

Wurden die Masken nicht ausreichend plan poliert, entstanden Strukturen, wie sie Abb. 26 zeigt.

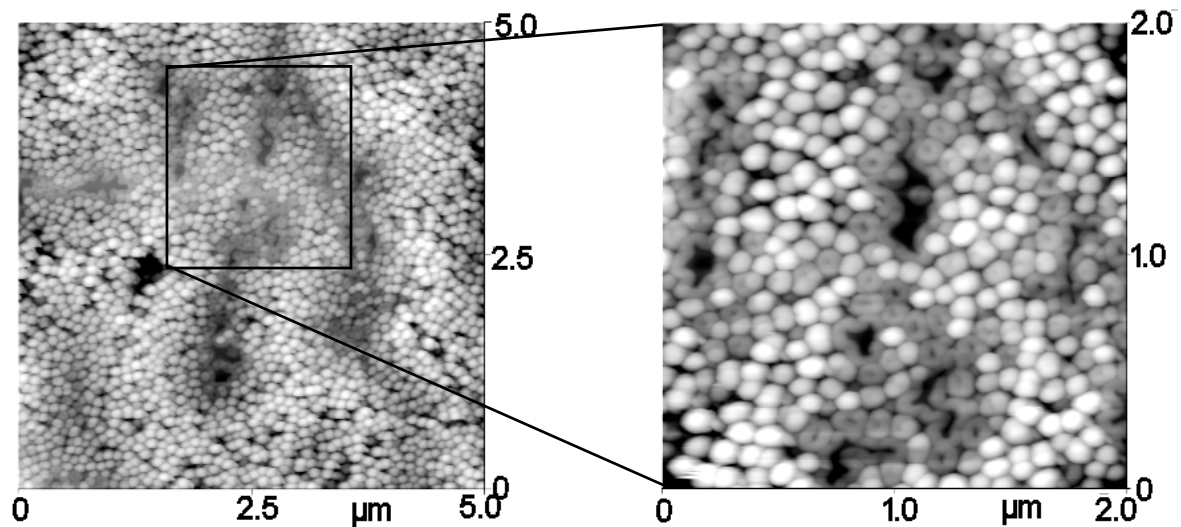


Abb. 26 AFM-Aufnahmen einer in PMMA abgeformten Säulenstruktur, die mit einer unzureichend polierten anodisierten Scheibe aus Aluminium geprägt wurde. $U_A = 80$ V, Reinheit: 99,999 %. Links: z-Skala: 200 nm. Rechts: z-Skala: 100 nm.

Abb. 26 zeigt eine AFM-Aufnahme einer PMMA-Oberfläche, die durch Prägen mit einer 40 V-Maske aus hochreinem Aluminium erhalten wurde. Neben Bereichen gut ausgebildeter Säulen gibt es Stellen, bei denen die Abformung unzureichend ist. Dies liegt an den makroskopischen Rauheiten der Aluminiumoxidmaske. Es kommt zu einer wellenartigen Abformung des Untergrunds, die von der Porenstruktur überlagert wird. Die Höhe der Säulen variiert stark, da Maske und PMMA-Oberfläche nicht in gleichmäßigem Kontakt miteinander waren (vgl. Abb. 23, S. 46).

1.2.3.2. Abformungsprozesse unter optimierten Bedingungen

Alle weiteren Abformungsprozesse fanden unter optimierten Parametern statt, die in Tabelle 2, S. 43 aufgelistet sind. Abformungen wurden mit Masken durchgeführt, die bei 80 V, 40 V, und 20 V hergestellt wurden. Ferner wurden Prägnungen von 80 V-Masken in unterschiedlich dicke PMMA-Schichten (70 nm, 80 nm, 100 nm und 140 nm) durchgeführt.

Abb. 27 zeigt PMMA Strukturen, die durch Abformung von 40 V-Masken erzielt wurden (vgl. auch 80 V-Struktur in Abb. 21, S. 43).

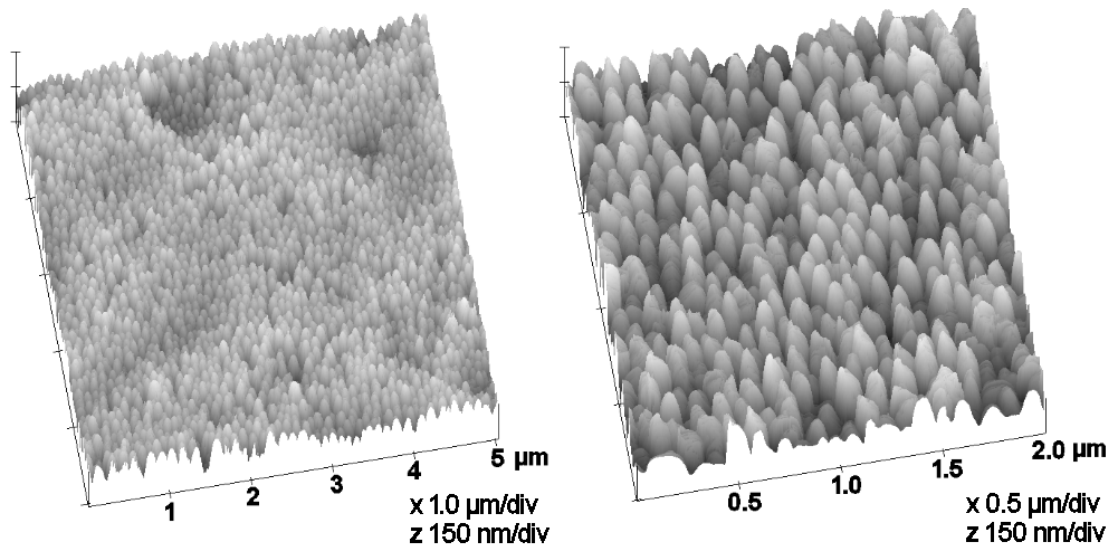


Abb. 27 AFM-Aufnahmen von PMMA-Strukturen nach Prägung mit 40 V-Masken unter optimierten Bedingungen. Links: $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$, rechts: $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$.

Im Falle der Prägung mit 40 V-Masken steigt die Säulendichte im Vergleich zur Prägung mit 80 V-Masken von $29 \pm 3 \mu\text{m}^{-2}$ auf $115 \pm 8 \mu\text{m}^{-2}$. Bei Abformung von 20 V-Strukturen werden Werte bis zu $528 \pm 20 \mu\text{m}^{-2}$ erhalten. Mit Zunahme der Säulendichte verringern sich die Abstände: von $220 \pm 40 \text{ nm}$ (80 V-Maske) über $103 \pm 12 \text{ nm}$ (40 V-Maske) bis zu $45 \pm 5 \text{ nm}$ (20 V-Maske). Abb. 28 fasst die experimentellen Daten der abgeformten Strukturen hinsichtlich Säulendichte und Abstand der Säulen zusammen.

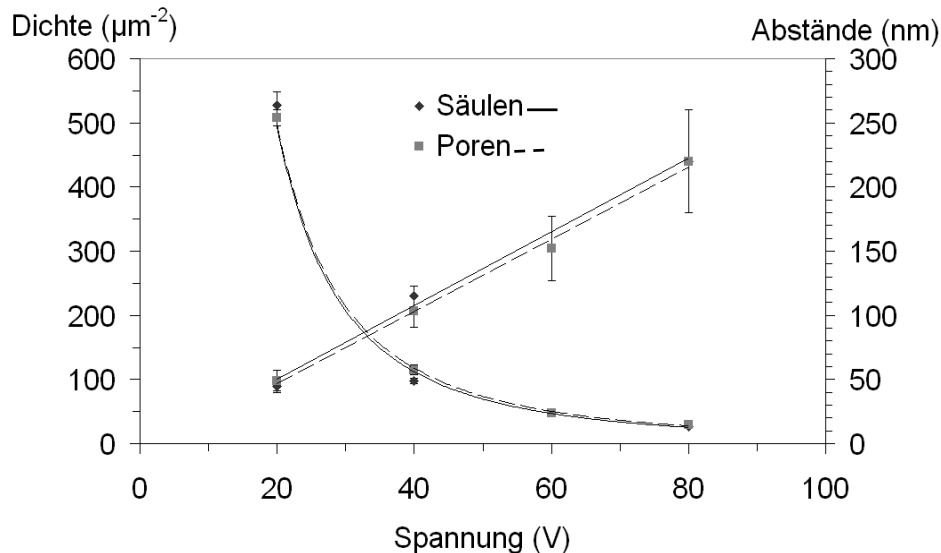


Abb. 28 Säulendichte und Abstand benachbarter Säulen nach Prägung im Vergleich zur Porenstruktur der Maske in Abhängigkeit von der Anodisierspannung.

Es zeigt sich, dass die Parameter der Porenstruktur der Masken mit den Parametern der Säulenstruktur der geprägten PMMA-Filme identisch sind. Sowohl die Dichte der Säulen als auch die Abstände stimmen überein.

1.2.3.3. Bestimmung von Höhe und Durchmesser der Nanostrukturen

Sind Abstände benachbarter Säulen und Säulendichte durch AFM-Messungen zu bestimmen, so ist dies, bezogen auf die Höhen und die Durchmesser der Säulen, aufgrund der Spitzengeometrie nicht ohne weiteres möglich (vgl. Kap. B4, S. 28). Abb. 29 zeigt eine AFM-Aufnahme von abgeformten PMMA-Säulen mit Höhenprofil über eine durch die Strukturen gezogene Linie. In diesem Fall wurde die Aufnahme mit einer neuen Spitze durchgeführt, wobei die Endbreiten neuer Spitzen etwa 20 nm betragen und der Öffnungswinkel bei 10° – 15° liegt.

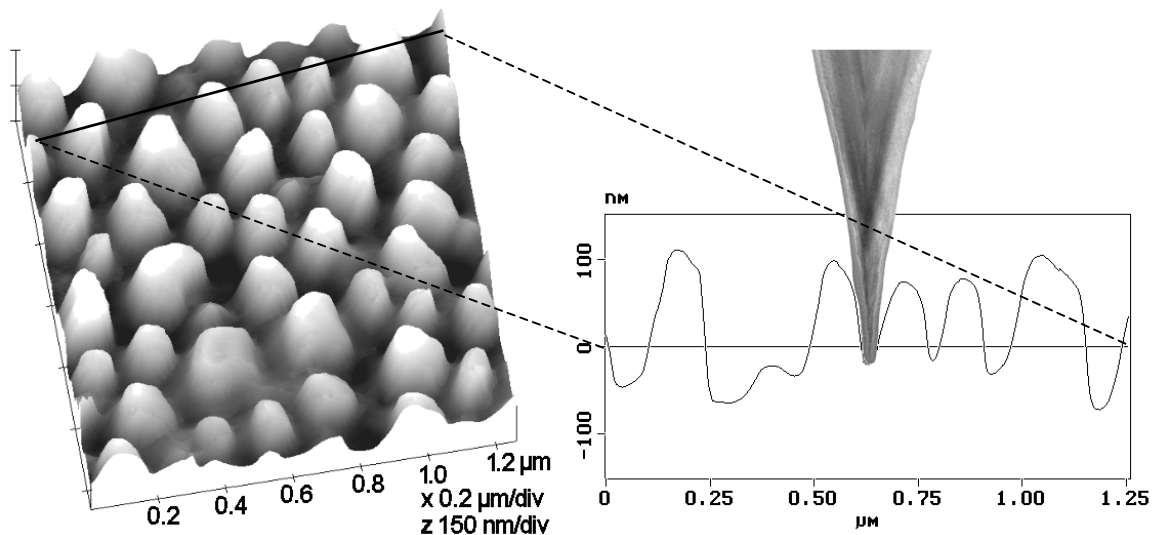


Abb. 29 Links: AFM-Aufnahme von abgeformten PMMA-Säulen ($U_A = 80$ V). Rechts: Höhenprofil über die links markierte Linie. Höhenskala: 300 nm. In das Höhenprofil ist eine TEM-Aufnahme [172] einer neuen AFM-Spitze maßstabsgetreu eingezeichnet.

In das Höhenprofil wurde die TEM-Aufnahme einer neuen AFM-Spitze eingezeichnet. Die Spitze kann so weit zwischen die Säulen vordringen, bis sie aufgrund ihrer Breite an die Flanken der Säulen anstößt. Nachstehende Abb. 30 zeigt AFM-Aufnahmen von PMMA-Strukturen, die mit Spitzen unterschiedlicher Endbreite aufgenommen wurden.

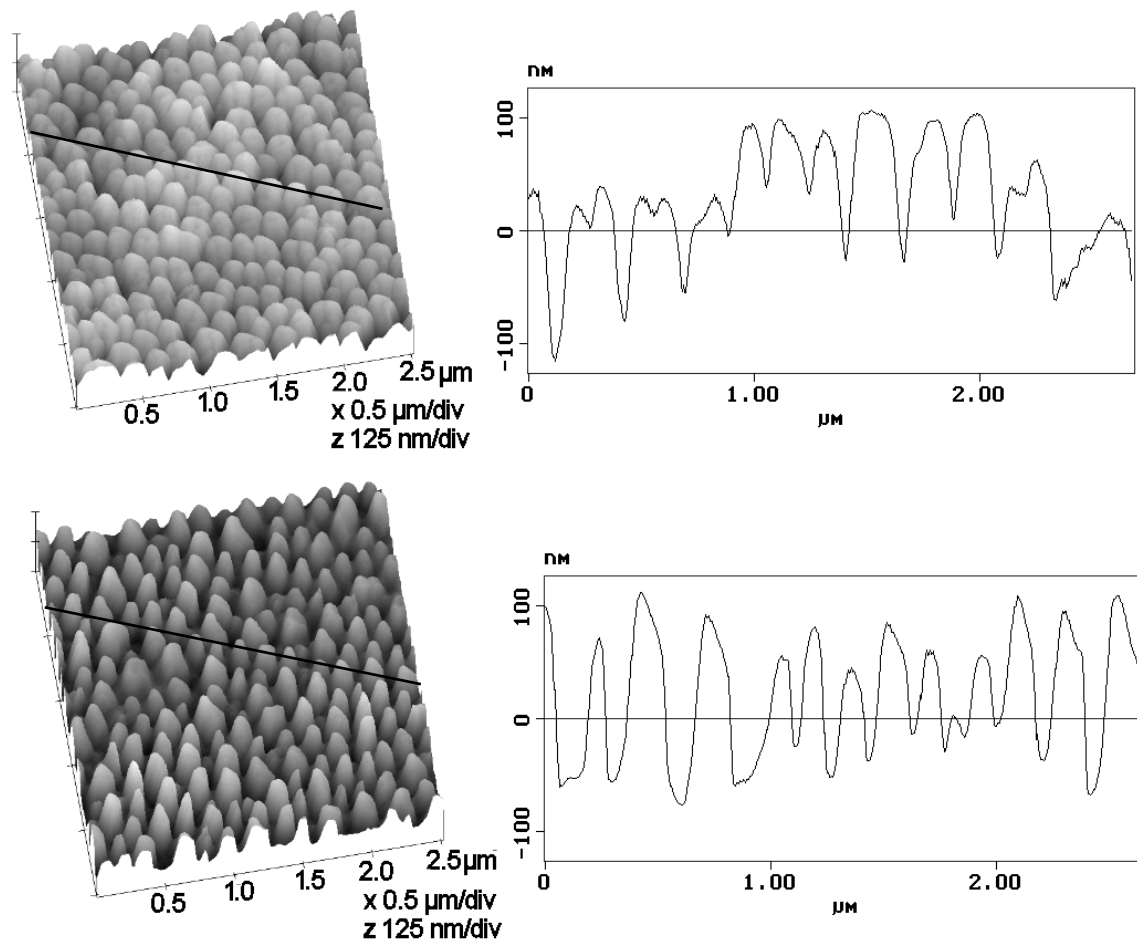


Abb. 30 AFM-Aufnahmen von abgeformten PMMA-Strukturen ($U_A = 80 \text{ V}$) mit Höhenprofilen über die gezogenen Linien. Die Aufnahme wurden mit einer Spitze großer (oben) und kleiner Endbreite (unten) erstellt.

Im oberen Teil der Abbildung wird die AFM-Aufnahme gezeigt, die mit einer Spitze mit einer abgeschätzten Endbreite von etwa 60 bis 70 nm aufgenommen wurde. Da die Säulen große Aspektverhältnisse mit geringem Abstand zueinander aufweisen, dringt die Spitze nicht bis auf den Untergrund vor, sondern stößt mit ihren Flanken an die Strukturen an. Angaben zum Durchmesser und zur Höhe der abgebildeten Strukturen sind nicht sicher möglich. Die Aufnahme, die im unteren Teil der Abbildung gezeigt wird, wurde hingegen mit einer neuen Spitze durchgeführt. Diese Spitze erreicht den Untergrund, wodurch die Höhen einzelner Säulen angegeben werden können.

Die Angabe der Durchmesser hingegen ist bei diesen abgeformten Strukturen grundsätzlich mit Schwierigkeiten verbunden. Sind die Flanken der Strukturen steiler als die der Spitze, wird nicht die Geometrie der Strukturen, sondern die der

Spitze wiedergegeben. Dies ist besonders bei den hier erzeugten Säulen der Fall, da sie ein großes Aspektverhältnis aufweisen. Nur bei genau bekannter Geometrie der Spitze können Durchmesser exakt angegeben werden. Aus diesem Grund wird hier größtenteils auf die Angabe von Durchmessern verzichtet. Nur in Einzelfällen werden Werte für Durchmesser unter Abschätzung der Spitzengeometrie angegeben.

Wie aus Abb. 30 ersichtlich, kommt die Spitze bei geringer Endbreite bis auf den Untergrund zwischen den Säulen. Bei diesem Untergrund handelt es sich um die nicht geprägte PMMA-Restschicht. Da diese ungleichmäßig hoch ist, können Höhen nur für einzelne Säulen bestimmt werden. Um die Höhen miteinander vergleichen zu können, müssen sie gegen einen definierten Untergrund gemessen werden. Abb. 31 zeigt die AFM-Aufnahme einer geprägten PMMA-Struktur, die Defekte in der Schicht aufweist.

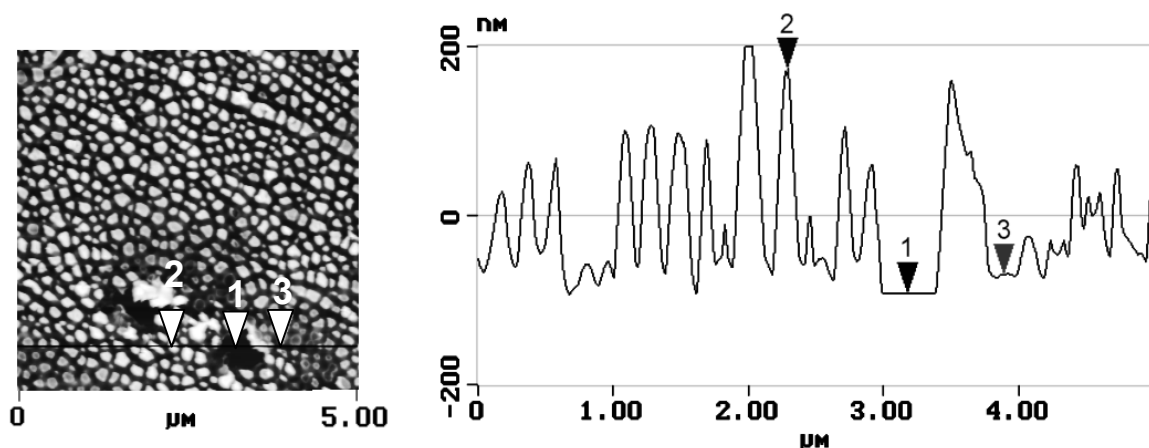


Abb. 31 Links: AFM-Aufnahme von abgeformten PMMA-Säulen ($U_A = 80$ V). Rechts: Höhenprofil über die links markierte Linie. Die z-Skala beträgt 400 nm.

Es sind zwei Defektstellen zu erkennen, die wahrscheinlich durch lokales Abreißen der PMMA-Schicht verursacht wurden. Die rechte Seite in Abb. 31 gibt das Höhenprofil einer durch diese Defekte gezogenen Linie wieder. Man erkennt deutlich einen Bereich (1), in dem keine Erhebungen zu beobachten sind. Aufgrund der Planarität und der Struktur dieser Fläche ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um die Siliziumoberfläche handelt. Damit kann die Höhe der Säule (Stelle 2) zu 265 nm bestimmt werden. Stelle 3 in Abb. 31 zeigt die PMMA-Restschicht, die durch unvollständiges Abformen zustande kommt. Die Höhe dieser Schicht liegt bei 25 nm.

Sind Defektstellen vorhanden, können die Höhen der Säulen hinreichend genau bestimmt werden. Um einen Eindruck von der Verteilung der Höhen einzelner Säulen im Vergleich zueinander zu bekommen, wird in Abb. 32 eine mit einer 80 V-Maske in eine 70 nm dicke PMMA-Schicht abgeformte Säulenstruktur gezeigt. Zur Auswertung werden die gegen eine Defektstelle gemessenen Höhen der Säulen innerhalb der betrachteten Fläche in einem Histogramm aufgetragen.

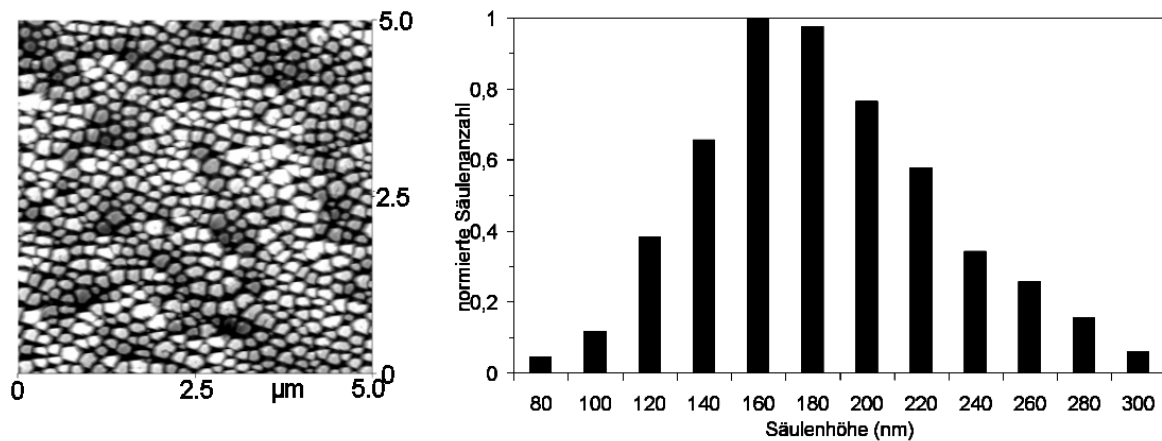


Abb. 32 Links: AFM-Aufnahme von abgeformten PMMA-Säulen ($U_A = 80$ V, $d(\text{PMMA}) = 70$ nm, z-Skala: 250 nm). Rechts: Höhenverteilung der Säulen. Die mittlere Höhe beträgt 180 ± 40 nm.

Abhängig von der Qualität des Abformungsprozesses entstehen Säulen, deren Höhen von wenigen zehn Nanometern bis über 300 nm reichen. Diese breite Höhenverteilung ist eine direkte Folge der Mikrorauheit der verwendeten Aluminiumoxidmasken (vgl. Abb. 23, S. 46). Es war nicht möglich, die Aluminiumscheiben durch Polierung derart zu glätten, dass bei der Abformung Säulen einheitlicher Höhe entstehen konnten. Alle Angaben zur Höhe, die in diesem und in nachfolgenden Kapiteln aufgestellt werden, sind mittlere Werte über die verschiedenen Stellen, die auf einer Probenoberfläche untersucht wurden. Dabei wurden extreme Höhen nicht berücksichtigt. So ergab sich aus dem oben gezeigten Beispiel eine mittlere Säulenhöhe von 180 ± 40 nm.

Eine breite Höhenverteilung wurde auch bei anderen verwendeten Masken (40 V, 20 V) festgestellt. Die Höhen der Säulen sind unabhängig vom Porendurchmesser der Masken und liegen im Bereich von 140 bis 220 nm.

Neben Abformungen von 80 V-Masken in dünne PMMA-Schichten wurden mit solchen Masken auch Prägungen an dickeren Schichten durchgeführt. Dabei

wurde ebenfalls eine breite Höhenverteilung der Säulen festgestellt. Die experimentell ermittelten Höhen der Säulen können mit der maximal möglichen Höhe der Säulen verglichen werden. Dabei wird angenommen, dass der gesamte PMMA-Film vollständig in die Poren fließt und keine Restschicht zurückbleibt (vgl. Abb. 23, S. 46). Das gesamte Volumen der aufgeschleuderten PMMA-Schicht befindet sich nach diesem ideal angenommenen Abformungsprozess in den Poren. Die maximal mögliche Säulenhöhe kann über das Verhältnis der Porenfläche zur Gesamtfläche abgeschätzt werden. Folgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der experimentell bestimmten sowie der berechneten Säulenhöhen von der Schichtdicke des aufgeschleuderten PMMA bei Prägungen mit 80 V-Masken.

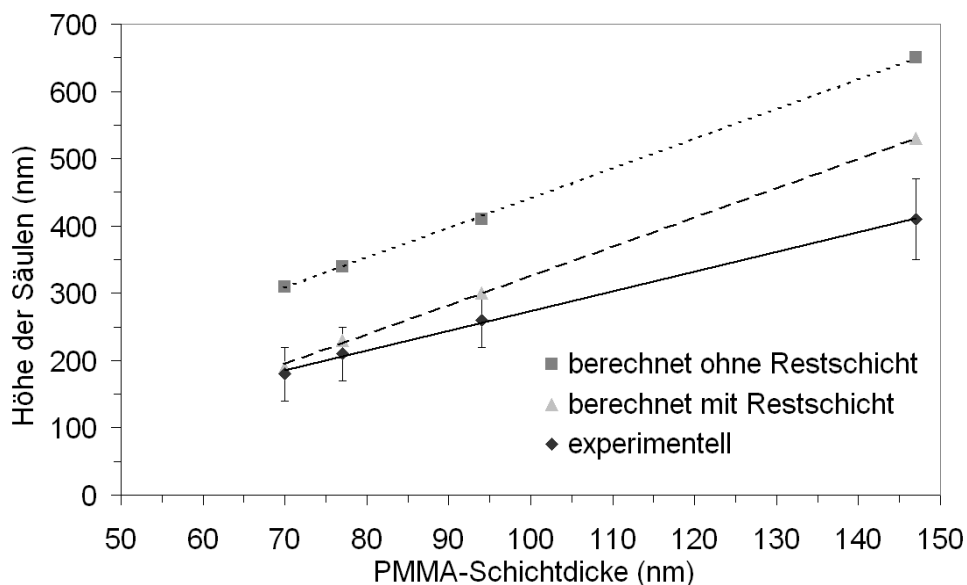


Abb. 33 Abhängigkeit der Säulenhöhe von der Dicke des aufgeschleuderten PMMA-Films bei Prägungen mit einer 80 V-Maske. Verglichen werden die experimentell bestimmten mit den berechneten Höhen unter der Annahme, dass alles PMMA in die Poren fließt bzw. dass eine ungeprägte Restschicht von 25 nm Dicke zwischen den Säulen verbleibt.

Durch den Abformungsprozess können Säulenhöhen von 180 ± 40 nm bei dünn aufgeschleuderten Schichten und bis zu 410 ± 60 nm bei dicken Schichten erreicht werden. Die experimentell bestimmten Höhen liegen unterhalb der berechneten maximal möglichen Höhen. Dies liegt vor allem daran, dass nicht die gesamte PMMA-Schicht in die Poren fließt. Es verbleibt eine Schicht, deren Dicke in diesen Versuchen mit etwa 25 nm angegeben werden kann. Zieht man diesen Wert von der aufgeschleuderten Schichtdicke ab, so können Höhen ermittelt werden, die in

guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liegen. Allerdings ist zu beachten, dass aufgrund des ungleichmäßigen Entformungsprozesses die Dicke der Restschicht über die Fläche variieren kann und somit ein gewisser Fehler in diese Berechnung einfließt. Dies ist vor allem bei dicken Schichten der Fall.

1.2.4. Strukturübertrag mittels RIE

Die Säulenstruktur im PMMA, die durch Abformung von Masken aus nanoporösem Aluminiumoxid entstand, wurde in zwei Schritten in das darunter liegende Siliziumsubstrat übertragen. Zunächst wurde in einem selektiven Ätzschritt durch Einsatz eines Sauerstoffplasmas restliches PMMA entfernt, welches sich zwischen den Säulen befand. Anschließend fand der eigentliche Strukturübertrag vom PMMA in das Silizium durch RIE statt.

1.2.4.1. Vorversuche

In ersten Schritten wurden Versuche zur Bestimmung des Ätzverhaltens von PMMA und Silizium an unstrukturierten Oberflächen durchgeführt. Folgende Parameter beeinflussten das Ätzverhalten: Leistung des Hochfrequenzfeldes, Zusammensetzung und Fluss der Ätzgase sowie der Gesamtgasdruck (vgl. Kap. B1.3, S. 14)

Das selektive Ätzen von PMMA fand in einem Sauerstoffplasma statt. Dazu wurden die Leistung des Hochfrequenzfeldes (10...25 W), der Gasdruck (3,0...10 Pa) und der Fluss des Gases (30...60 sccm) variiert. Unter diesen Bedingungen war kein Ätzangriff auf das Siliziumsubstrat festzustellen. Die eingekoppelte Leistung (25 W), der Gasdruck (3,0 Pa) sowie der Gasfluss (60 sccm) wurden so eingestellt, dass ein kontrolliertes Veraschen des Polymers möglich war. Es ergaben sich Ätzraten des PMMA von $80 \pm 5 \text{ nm min}^{-1}$, welche durch AFM mittels Höhenmessungen bestimmt wurden.

In Abb. 34 ist die Oberfläche einer auf Silizium aufgeschleuderten PMMA-Schicht vor (links) und nach (rechts) Behandlung mit Sauerstoffplasma über eine Dauer von 25 s zu sehen.

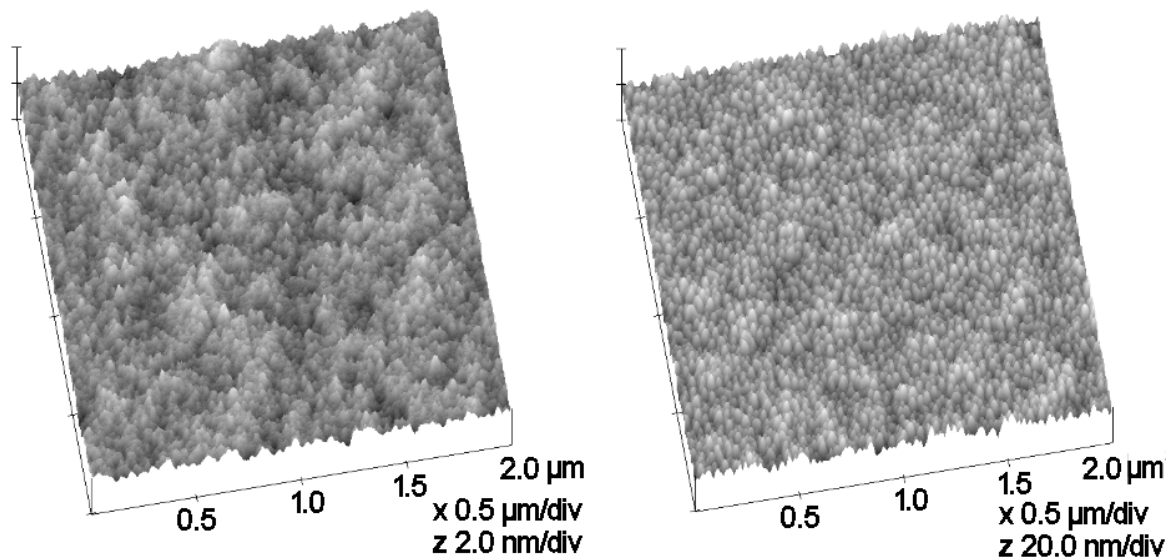


Abb. 34 Links: AFM-Aufnahme einer auf Silizium aufgeschleuderten, unbehandelten PMMA Schicht. Rechts AFM-Aufnahme derselben Probe nach 25 s O_2 -Plasma ($P = 25$ W, Gasfluss = 60 sccm, $p = 3,0$ Pa).

Ist die Oberfläche des PMMA vor dem Ätzen glatt (mittlere Rauheit $R_a = 0,16$ nm), so steigt die Rauheit nach dem Ätzen im Sauerstoffplasma an ($R_a = 1,46$). Auf der hier nicht gezeigten Oberfläche des Siliziums ist weder ein Abtrag noch eine Änderung der Rauheit festzustellen.

Um den Strukturübertrag in Silizium mittels RIE zu gewährleisten, wurde in Vorversuchen an Siliziumoberflächen das Ätzverhalten zwischen PMMA und Silizium bestimmt. Ein wichtiges Ziel bestand darin, Ätzparameter zu finden, die eine möglichst geringe Abtragsrate des Polymers bei gleichzeitiger hoher Abtragsrate des Substrats bewirken. Als Gase standen Cl_2 , BCl_3 , CF_4 und H_2 zur Verfügung. Neben der Zusammensetzung der Gase wurden die Leistung des HF-Feldes, der Gasdruck sowie die zudosierten Gasflüsse variiert. Dabei wurden sowohl der Abtrag des PMMA als auch der des Siliziums mittels Höhenmessungen durch AFM bestimmt. Die höchsten Abtragsraten von Silizium (über 300 nm min^{-1}) waren mit einem Gemisch aus Cl_2 und BCl_3 zu erzielen. Allerdings waren die Oberflächen des Siliziums nach dem Ätzen sehr rau ($R_a > 4$ nm) und verunreinigt. Ferner war die Ätzrate des PMMA unter den gewählten Bedingungen sehr hoch. Schon nach einer Ätzzeit von wenigen Sekunden war das PMMA vollständig verascht. Versuche ohne Zugabe von BCl_3 zeigten, dass die Rauheit der Siliziumoberfläche vor allem durch das Ätzen mit Chlor verursacht wurde. Eine

Variation der Parameter führte zu keiner wesentlichen Änderung des Verhältnisses der Ätzzraten von Silizium zu PMMA. Somit wurde auf das Ätzen von Silizium mit einer Maske aus PMMA mittels Chlor und BCl_3 aufgrund schlechter Ätzelektivitäten und hoher Rauheiten verzichtet.

Durch die Verwendung eines Gemisches aus CF_4 und H_2 als Ätzgas konnten die oben beschriebenen Resultate zum Teil verbessert werden. So war die Rauheit des Siliziums nach dem Ätzen wesentlich geringer im Vergleich zum Ätzen mit Cl_2/BCl_3 . Es ergaben sich Rauheitswerte R_a von $< 0,20$ nm. Damit lag die Rauheit nach dem Ätzen in der gleichen Größenordnung wie die Rauheit von unbehandelten Siliziumoberflächen. Die Ätzzraten sowohl von Silizium als auch von PMMA wurden abhängig vom Druck auf unter 100 nm min^{-1} reduziert. Abb. 35 zeigt die Druckabhängigkeit der Ätzzraten.

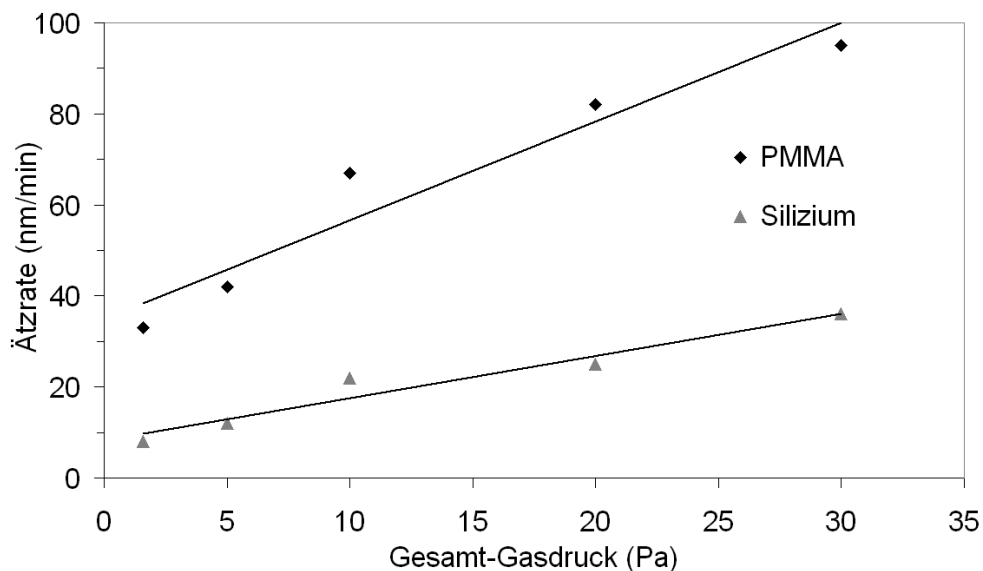


Abb. 35 Ätzzraten von Silizium und PMMA in Abhängigkeit vom Gesamtgasdruck (Gasfluss (CF_4) = 30 sccm, Gasfluss (H_2) = 6 sccm, $P = 25$ W).

Mit zunehmendem Druck steigen die Ätzzraten sowohl von Silizium als auch von PMMA linear an, wobei über den gesamten Druckbereich PMMA schneller als Silizium abgetragen wird. Bei geringen Drücken (< 5 Pa) ist das Verhältnis der Ätzzraten von Silizium zu PMMA mit ca. 1:4 am geringsten. Für den Strukturübertrag bedeutet dies, dass eine Maske aus PMMA-Säulen schneller als das Silizium abgetragen wird. Es wurde versucht, dieses ungünstige Ätzzratenverhältnis zu verbessern. Dazu wurden die HF-Leistung zwischen 10 und 50 W und das Verhältnis $\text{CF}_4 : \text{H}_2$ mit 1:3, 1:4, 1:5 bei bestimmten Gasdrücken

(3,5 und 10 Pa) variiert. Tabelle 3 fasst die optimierten Parameter mit den resultierenden Ätzraten für den gesamten Prozess zum Strukturübertrag zusammen.

Tabelle 3 Optimierte Ätzparameter zum Strukturübertrag.

Prozess	Ätzen von PMMA	Ätzen von Silizium
Gase	O ₂	CF ₄ , H ₂
Gasfluss (sccm)	60	30 (CF ₄), 6 (H ₂)
Leistung (W)	25	25
Äzraten (nm min ⁻¹)	80 ± 5	12 ± 2 (Silizium) 42 ± 4 (PMMA)

1.2.4.2. Entfernung der PMMA-Restschicht

Um einen Übertrag der PMMA-Säulenstruktur in die Siliziumoberfläche durchführen zu können, muss der verbliebene PMMA-Film zwischen den Säulen entfernt werden. Dies wird durch ein Sauerstoffplasma erreicht, welches nahezu ausschließlich das PMMA angreift, während das Siliziumsubstrat kaum angegriffen wird (vgl. C1.2.4.1, S. 56). Abb. 36 zeigt PMMA-Strukturen vor und nach dem Ätzen, wobei die Dicke des PMMA-Films 70 nm und die Anodisierspannung 80 V betragen.

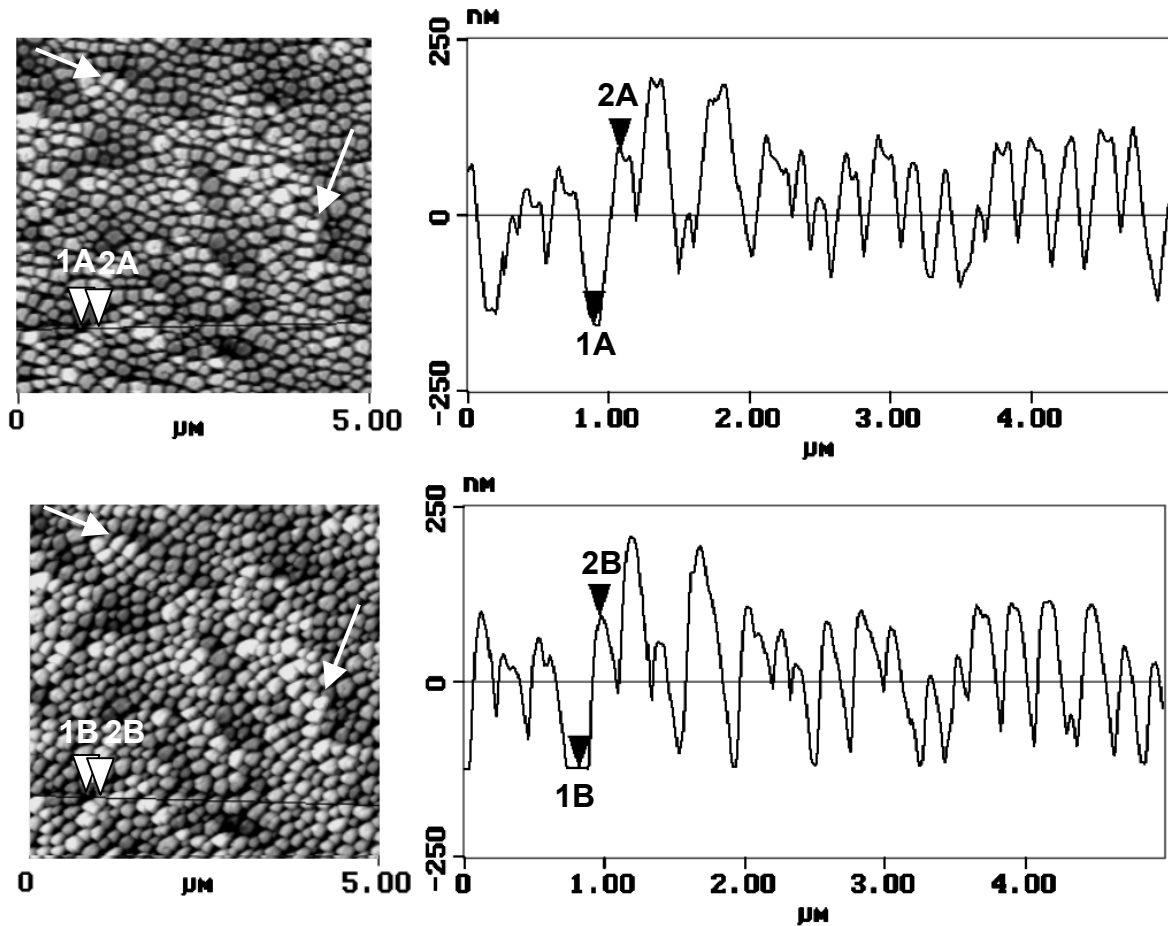


Abb. 36 AFM-Aufnahmen von abgeformten PMMA-Säulen vor (oben) und nach (unten) Behandlung mit Sauerstoffplasma. Auf der rechten Seite sind die jeweiligen Höhenprofile über die gezogenen Linien abgebildet. In beiden Aufnahmen beträgt die z-Skala: 250 nm. Beide Aufnahmen wurden im selben Oberflächenbereich erstellt (markante Punkte durch Pfeile markiert). d (PMMA) = 70 nm, U_A = 80 V.

Der obere Teil (links) in Abb. 36 zeigt eine abgeformte PMMA-Säulenstruktur, wie sie nach dem in Kap. C1.2.3, S. 42 beschriebenen Verfahren erhalten wurde. Das Höhenprofil über die gezogene Linie ist rechts abgebildet. An einem Defekt (markiert mit 1A im Höhenprofil) dringt die AFM-Spitze bis auf die Siliziumoberfläche vor. Die Höhe der Säule (2A im Höhenprofil) konnte zu 246 ± 8 nm bestimmt werden. Der untere Teil (links) der Abb. 36 stellt eine AFM-Aufnahme dar, die von der identischen Fläche nach Behandlung mit Sauerstoffplasma über eine Dauer von 25 s erstellt wurde. Die Pfeile in beiden Aufnahmen zeigen markante Stellen, an denen gezeigt werden soll, dass es sich um den selben Bereich handelt (vgl. Kap. E3, S. 129). Zu erkennen ist, dass die Säulen nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma an deren Spitzen abgerundet

sind. Im Höhenprofil auf der linken Seite sind einige plane Bereiche (z.B. 1B) zwischen den Säulen zu erkennen. Diese deuten darauf hin, dass PMMA zwischen den Säulen entfernt wurde. Da nicht nur PMMA zwischen den Säulen abgetragen wurde, sondern auch die Säulen selbst angegriffen wurden, verringerte sich die Höhe der Säule (2B) auf 216 ± 6 nm. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Höhen einiger Säulen vor und nach Behandlung mit Sauerstoffplasma.

Tabelle 4 Vergleich der Höhen identischer Säulen vor und nach Behandlung mit Sauerstoffplasma.

Säule	Höhe vor O ₂ -Plasma in nm	Höhe nach O ₂ -Plasma in nm	Absolute Abnahme in nm
1	143 ± 4	120 ± 3	23 ± 7
2	146 ± 4	125 ± 4	21 ± 8
3	166 ± 4	141 ± 3	25 ± 7
4	179 ± 5	153 ± 3	26 ± 8
5	198 ± 6	170 ± 4	28 ± 10
6	207 ± 6	177 ± 5	30 ± 11
7	230 ± 5	207 ± 6	23 ± 11
8	275 ± 8	240 ± 6	35 ± 14
9	298 ± 7	270 ± 5	28 ± 12
10	315 ± 8	282 ± 6	33 ± 14
∅	216	189	27

Der durchschnittliche Abtrag von etwa 27 nm in 25 s entspricht einer Abtragsrate von 65 nm min^{-1} und stimmt mit der in den Vorversuchen ermittelten Ätzrate von $80 \pm 5 \text{ nm min}^{-1}$ überein. Der schnellere Abtrag von einzelnen PMMA-Säulen im Vergleich zu kompakten PMMA-Schichten kann durch die Geometrie der Säulen erklärt werden. Während bei kompakten Schichten kaum ein seitlicher Angriff der reaktiven Spezies möglich ist, können Säulen auch seitlich abgetragen werden. Ist der Anisotropiegrad des Abtrags zu gering, treffen die reaktiven Spezies nicht ausschließlich senkrecht auf die Kathode. Durch seitlichen Angriff werden die Säulen schneller abgetragen als dies bei ideal senkrechtem Einfall eintreten würde. Hoch aufragende Säulen sind einem seitlichen Angriff eher ausgesetzt als kürzere.

Abb. 37 stellt eine AFM-Aufnahme unter höherer Vergrößerung einer PMMA-Säulenstruktur dar, die durch Abformung einer 80 V-Maske und anschließendes Ätzen im Sauerstoffplasma über eine Dauer von 25 s entstand.

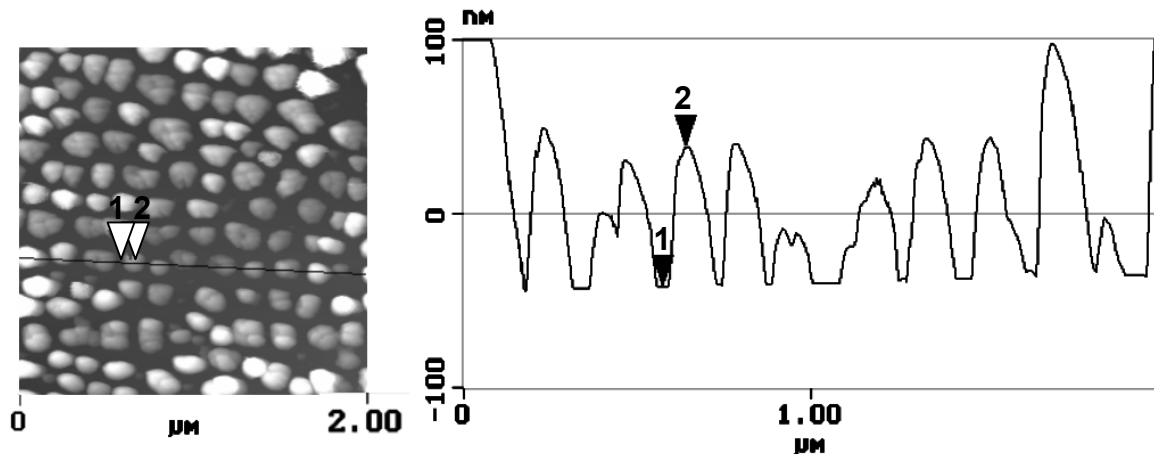


Abb. 37 AFM-Aufnahme von geprägten PMMA-Säulen ($U_A = 80 \text{ V}$) nach Sauerstoffplasma ($t = 25 \text{ s}$) mit Höhenprofil über die gezogene Linie (z-Skala: 200 nm).

Neben den Säulen sind Bereiche zu erkennen, die plan sind (z.B. 1 in Abb. 37). Diese Stellen weisen fast keine Struktur auf. Wie in Abb. 34, S. 57 gezeigt, wird die PMMA-Oberfläche nach Ätzen mit einem Sauerstoffplasma aufgeraut. Da eine solche Strukturierung zwischen den Säulen fehlt, ist davon auszugehen, dass das Polymer dort weggeätzt wurde. Bei dem Untergrund handelt es sich demnach um die Siliziumoberfläche. AFM-Aufnahmen von mit Sauerstoff geätzten PMMA-Strukturen, die durch Abformungen mit Masken entstanden, die mit geringerer Spannung (40 V, 20 V) anodisiert wurden, zeigen übereinstimmende Ergebnisse.

Die notwendige Dauer der Behandlung mit Plasmen ist abhängig von der zu entfernenden Schichtdicke. Da die Dicke dieser Schicht über die Fläche variiert und durch AFM nur ein kleiner Ausschnitt der gesamten Probenfläche betrachtet werden kann, muss die Ätzzeit der maximal zu erwartenden Restschichtdicke angepasst werden. Ein Ätzvorgang über 25 s reichte in allen Fällen aus, um die Schicht vollständig zu entfernen. Bei dünneren Schichten war auch ein Ätzen über 15 – 20 s ausreichend. War im AFM erkennbar, dass sich noch PMMA zwischen den Säulen befand, so wurde die Probe erneut im Sauerstoffplasma für kurze Zeit geätzt.

Eine signifikante Änderung der Säulendichte nach dem Ätzen wurde nicht beobachtet. Nur an vereinzelten Stellen konnte festgestellt werden, dass kleinere PMMA-Säulen durch das Sauerstoffplasma abgetragen wurden.

Analog zu geprägten Strukturen wurden die Höhen der Säulen nach Behandlung mit Sauerstoffplasma durch AFM-Messungen bestimmt. Abb. 38 zeigt eine typische Verteilung der Säulenhöhen, wobei die Dicke des ursprünglichen PMMA-Films 70 nm und die Anodisierspannung der Maske 80 V betragen (vgl. Abb. 32, S. 54).

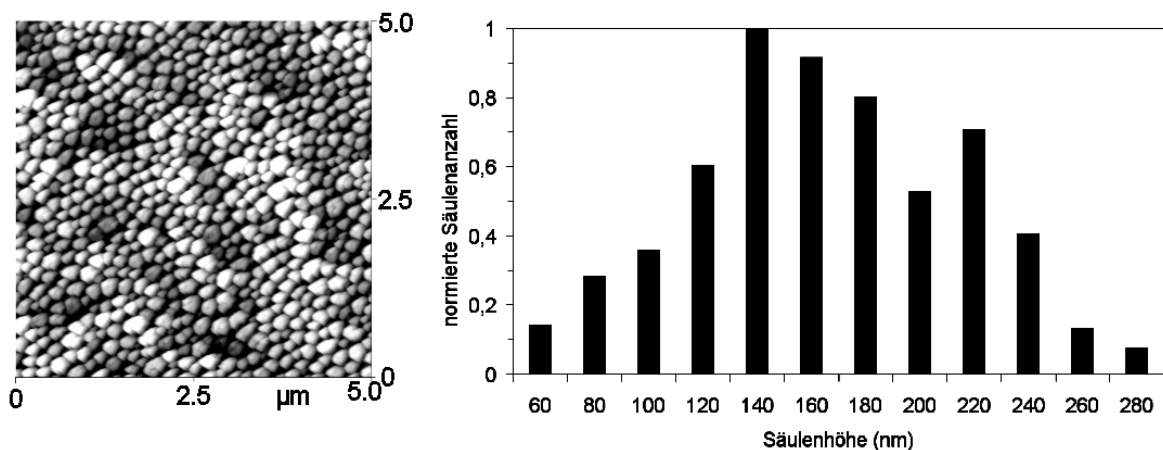


Abb. 38 Links: AFM-Aufnahme von abgeformten PMMA-Säulen nach Behandlung mit Sauerstoffplasma ($U_A = 80$ V, $d(\text{PMMA}) = 70$ nm, $t(\text{O}_2\text{-Plasma}) = 25$ s). Die z-Skala beträgt 250 nm. Rechts: Höhenverteilung der Säulen. Die mittlere Höhe beträgt 160 ± 40 nm.

Wie bei den geprägten Strukturen vor Behandlung mit Sauerstoffplasma ist auch hier eine breite Streuung der Säulenhöhen zu beobachten. Werden extreme Höhen nicht berücksichtigt, wird die mittlere Säulenhöhe zu 160 ± 40 nm bestimmt. Daraus ergibt sich in diesem Fall eine Reduzierung der Säulenhöhe von 180 ± 40 nm vor dem Ätzen auf 160 ± 40 nm nach dem Ätzen. Im Falle der Abformung mit Masken kleinerer Porenstruktur (40 V, 20 V) wurden ebenfalls Säulen in dieser Höhe erhalten.

In Abb. 39 werden mittlere Höhen von PMMA-Säulen vor und nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma miteinander verglichen, die durch Abformung von 80 V-Masken in verschieden dicke PMMA-Schichten entstanden.

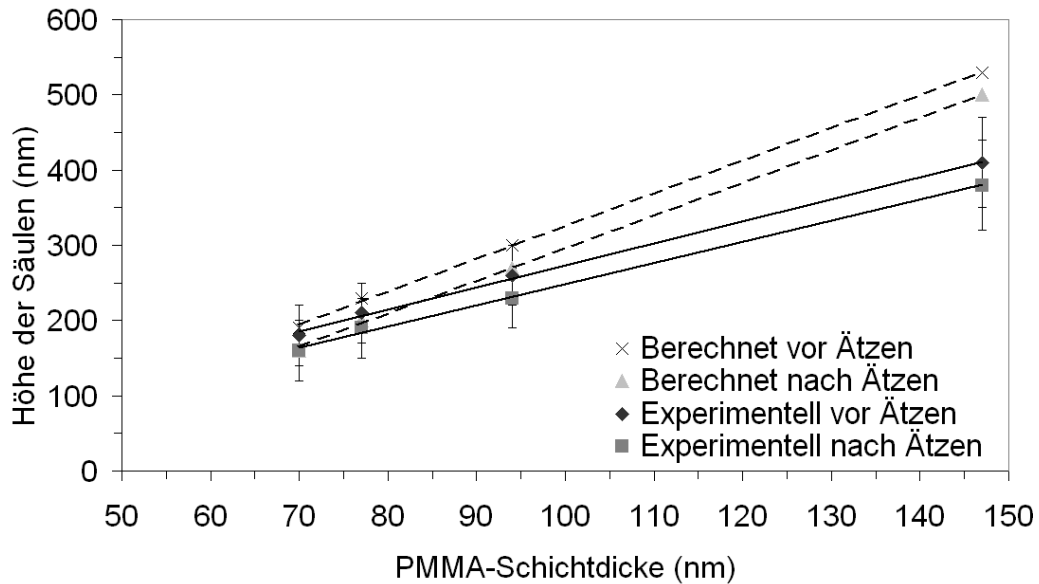


Abb. 39 Vergleich der mittleren Säulenhöhen vor und nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma in Abhängigkeit von der Dicke der aufgeschleuderten PMMA-Schicht. Zum Vergleich sind die maximal möglichen Höhen der Säulen angegeben, die sich unter Berücksichtigung einer Restschichtdicke (25 nm) und des Abtrags durch Sauerstoffplasma (33 nm in 25 s) ergeben.

Werden die experimentell bestimmten Höhen der Säulen vor und nach dem Ätzprozess miteinander verglichen, so ist eine Verringerung der Säulenhöhen um einen konstanten Betrag von durchschnittlich 30 nm zu beobachten. So werden z.B. aus 410 ± 60 nm hohen Säulen vor dem Ätzprozess 380 ± 60 nm hohe Strukturen nach dem Ätzen. Der Ätzvorgang dauerte in allen Fällen 25 s, was einem Abtrag von PMMA von etwa 33 nm bei einer in Vorversuchen ermittelten Ätzrate von 80 nm min^{-1} entspricht. Diese Werte stimmen angesichts der Schwierigkeit der exakten Bestimmung der Säulenhöhen vor dem Ätzen gut überein.

Zum Vergleich sind die berechneten maximal möglichen Säulenhöhen angeführt, die sich ergeben würden, wenn der gesamte PMMA-Film ohne die bei den Abformungsprozessen beobachtete 25 nm dicke Restschicht in die Poren fließen würde (vgl. Abb. 33, S. 55). Ausgehend von einem Abtrag im Sauerstoffplasma von 33 nm, reduzieren sich die berechneten Säulenhöhen nach dem Ätzen um diesen Wert. Auch hier stimmen die berechneten Werte mit den experimentell bestimmten Höhen überein.

Die Durchmesser der freigeätzten Säulen können aufgrund der leicht kegelförmigen Geometrien sowohl der Säulen als auch der AFM-Spitzen nicht genau bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der aus AFM-Aufnahmen abgeschätzten Endbreite der Spitze wurden bei 80 V-Strukturen an der Grundfläche etwa 120 nm gemessen, wohingegen der Durchmesser in der Mitte bei ca. 80 nm lag. Der Durchmesser am Boden der Säulen liegt damit im Bereich der Porendurchmesser von 105 ± 25 nm. Im Fall der 40 V-Strukturen konnten etwa 65 nm am Boden und ca. 40 nm in der Mitte der PMMA-Säulen gemessen werden. Auch in diesem Fall sind Säulendurchmesser am Boden und Porendurchmesser der Maske (55 ± 13 nm) in Übereinstimmung. Zu beachten ist, dass bei Messungen von Strukturen mit steileren Flanken als die der Spitze die Spitzengeometrie abgebildet wird (vgl. Kap. B4, S. 28).

1.2.4.3. Strukturübertrag in Silizium

Die frei geätzten PMMA-Säulen dienen als Maske zum Strukturübertrag in das darunter liegende Siliziumsubstrat. Folgende Grafik (Abb. 40) gibt einen Überblick über den Prozess des Strukturübertrags.

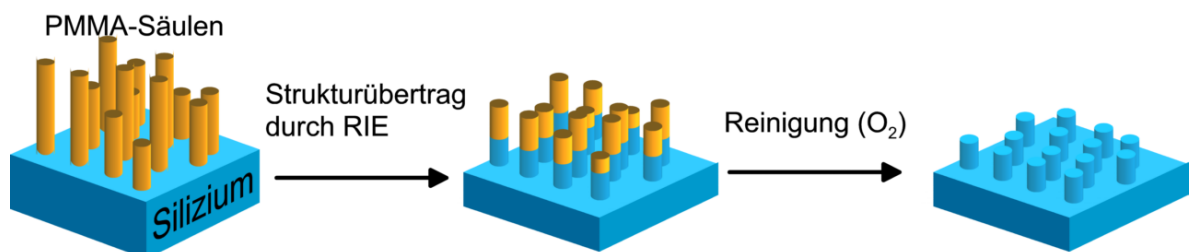


Abb. 40 Schematische Darstellung des Strukturübertrags von PMMA-Säulen in Silizium.

Der Übertragungsprozess geschieht durch RIE im CF_4/H_2 -Plasma unter den Bedingungen, wie sie in Kap. C1.2.4.1, S. 56 beschrieben wurden. Dabei werden sowohl Silizium als auch PMMA geätzt. Zu berücksichtigen ist die Tatsache, dass die Ätzrate von PMMA höher ist als die des Siliziums, d.h. die Maske wird schneller entfernt als Silizium geätzt wird. Anschließend werden durch ein Sauerstoffplasma restliches PMMA sowie entstandene Nebenprodukte abgetragen. Wird der Ätzprozess beendet, bevor die Maske vollständig entfernt worden ist, sollten zylindrische Siliziumsäulen mit nahezu einheitlicher Höhe entstehen, deren Durchmesser denen der PMMA-Säulen am Boden entsprechen.

Eine typische Topografie einer Siliziumoberfläche, die nach Durchlaufen des gesamten Strukturierungsprozesses entsteht, gibt Abb. 41 wieder.

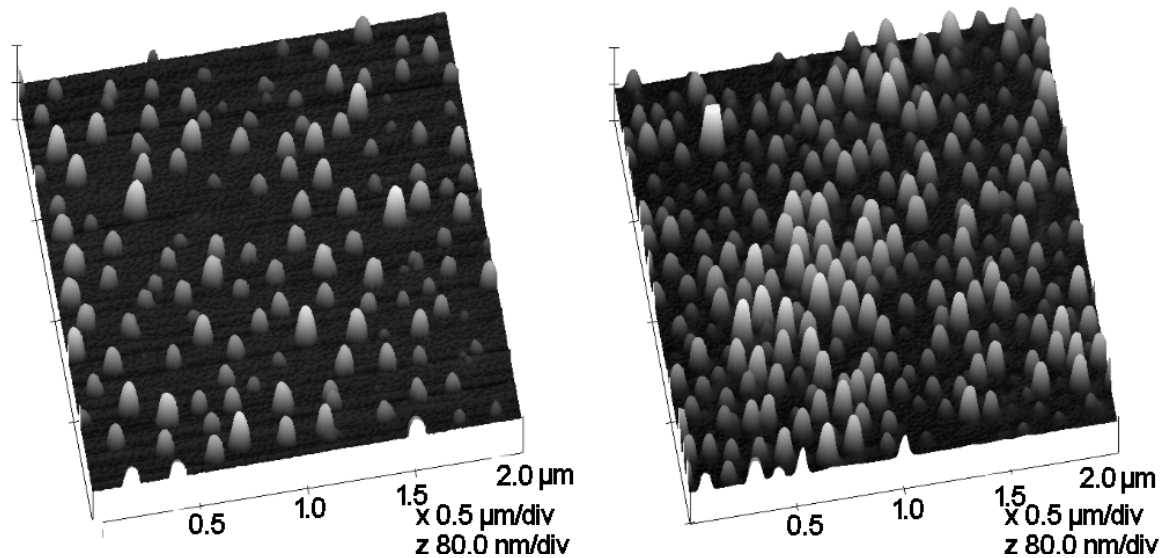


Abb. 41 AFM-Aufnahmen einer Siliziumoberfläche nach Strukturübertrag der PMMA-Säulenstruktur mit RIE und anschließender Behandlung mit O₂-Plasma. Links: 80 V-Maske. Rechts: 40 V-Maske.

Die PMMA-Säulenstrukturen wurden durch Abformung von 80 V- (links) bzw. von 40 V-Masken (rechts) mit anschließender Behandlung mit Sauerstoffplasma erhalten. Der Übertragungsschritt geschah durch ein CF₄/H₂-Plasma über eine Dauer von 120 s. Anschließend folgte eine Behandlung mit Sauerstoffplasma über 600 s. Deutlich sind erhabene Strukturen auf der Siliziumoberfläche zu erkennen, die zeigen, dass der Strukturübertrag erfolgreich war.

Die Silizium-Nanostrukturen wurden im REM untersucht, um einen Eindruck von der Homogenität der Säulenverteilung zu erhalten. Dazu wurden großflächige Bereiche an verschiedenen Stellen der Proben vermessen. Folgende REM-Aufnahmen geben Ausschnitte typischer Siliziumoberflächen wieder, die durch den Strukturübertrag erhalten wurden.

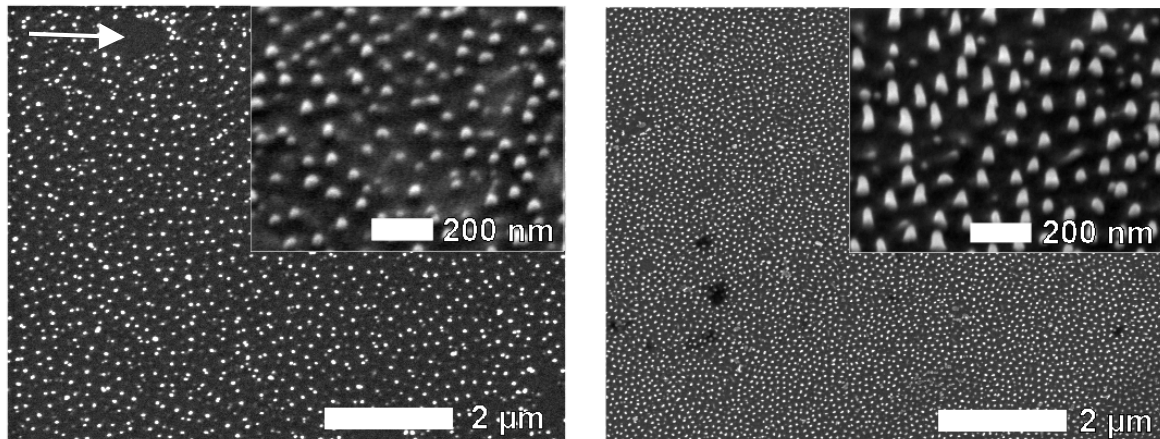


Abb. 42 REM-Aufnahmen von oben und unter einer Probenverkipfung von 45° von Siliziumoberflächen nach Strukturübertrag. Links: 80 V. Rechts: 40 V. Mit dem Pfeil wird ein Bereich markiert, an dem sich keine Säulen befinden.

Wie anhand der Aufnahmen zu sehen ist, sind große Bereiche des Siliziums mit den erzeugten Silizium-Nanostrukturen bedeckt, erkennbar an den hellen Stellen in den REM-Aufnahmen. Nur vereinzelt gibt es Bereiche, an denen keine Siliziumsäulen vorhanden sind (links mit Pfeil markiert). Dies ist eine Folge des Abreißens des PMMA-Films bei der Entformung. Bei Prägungen mittels einer 80 V-Maske beträgt die Säulendichte nach der Abformung $27 \pm 3 \mu\text{m}^{-2}$, nach Sauerstoffplasma $26 \pm 3 \mu\text{m}^{-2}$ und nach Strukturübertrag $22 \pm 3 \mu\text{m}^{-2}$.

Es kann festgehalten werden, dass PMMA-Säulen als Maske zum Strukturübertrag in Silizium sehr gut verwendet werden können. Es entstehen Silizium-Nanostrukturen, deren Dichte der Säulendichte der PMMA-Maske bzw. der Porendichte der Aluminiumoxidmaske entsprechen.

Eigenarten des Strukturübertrags

Werden die erzeugten Strukturen genauer untersucht, fallen die kegelförmige Geometrie und die breite Streuung der Höhenverteilung auf (vgl. Abb. 41, S. 66). Diese Feststellungen stehen im Gegensatz zu Überlegungen, wie der Strukturübertrag theoretisch nach Abb. 40, S. 65 ablaufen sollte. Abb. 43 zeigt den Vergleich von AFM-Aufnahmen der PMMA- sowie der Siliziumsäulen, die von derselben Stelle auf der Probenoberfläche erstellt wurden.

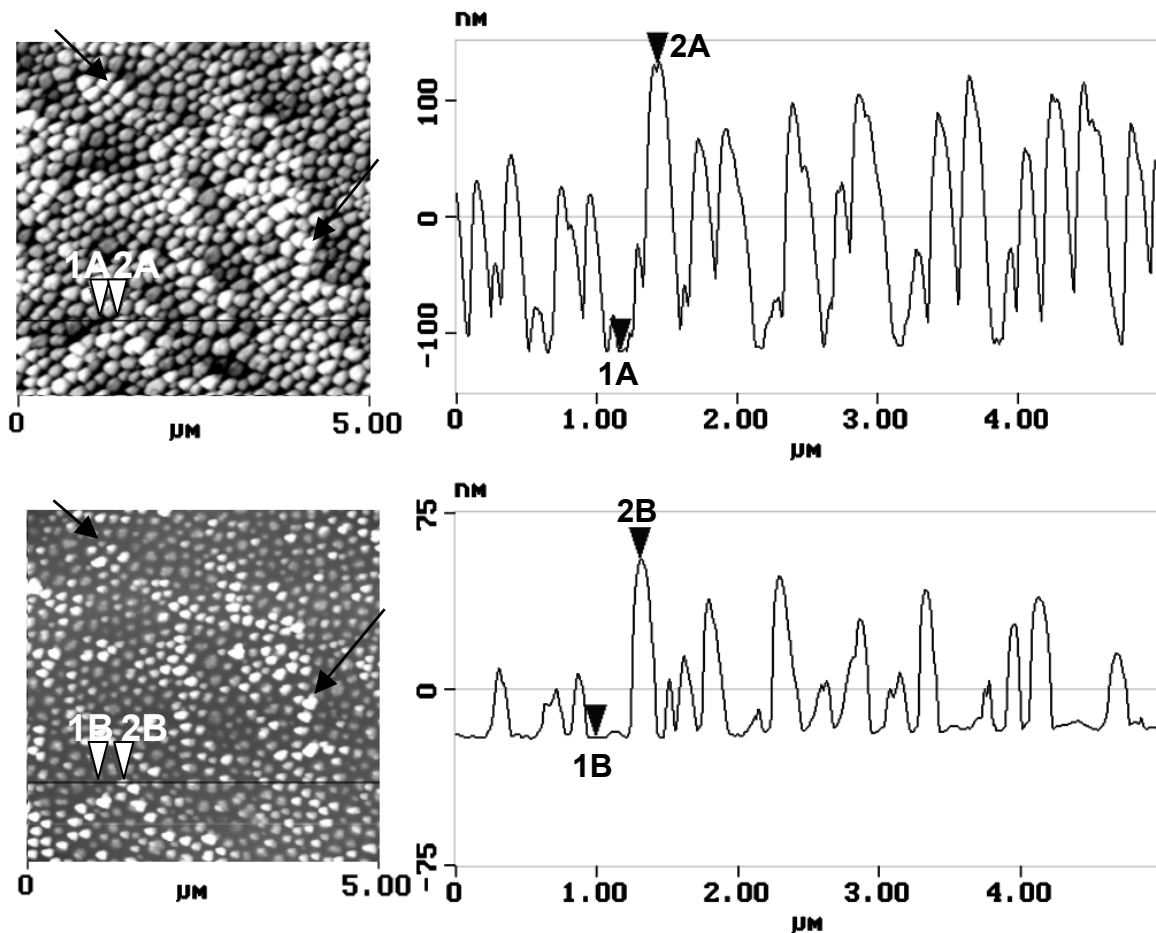


Abb. 43 Oben: AFM-Aufnahme von mit Sauerstoffplasma freigeätzten PMMA-Säulen mit Höhenprofil über die gezogene Linie (z-Skala: 300 nm). Unten: AFM-Aufnahme von Siliziumsäulen nach Strukturübertrag mit Höhenprofil über die identischen Strukturen (z-Skala: 150 nm). Beide Aufnahmen zeigen identische Flächen (markante Punkte durch Pfeile markiert).

Der obere Teil der Abbildung zeigt eine PMMA-Säulenstruktur nach Behandlung mit Sauerstoffplasma mit Höhenprofil über die gezogene Linie, wohingegen im unteren Teil die gleiche Stelle nach Strukturübertrag gezeigt wird. Erkennbar sind die breite Höhenverteilung sowie die kegelförmige Geometrie der Siliziumsäulen nach dem Strukturübertrag. Aus höheren PMMA-Säulen entstehen höhere Siliziumsäulen. So resultiert z.B. aus einer 244 nm hohen PMMA-Säule (Stelle 2A im Höhenprofil in Abb. 43) eine 76 nm hohe Siliziumsäule (Stelle 2B). Um dies genauer zu untersuchen, wurden die Höhen einzelner Säulen vor und nach dem RIE-Prozess miteinander verglichen.

Tabelle 5 Vergleich der Höhen identischer Säulen vor und nach Strukturübertrag.

Säule	Höhe vor RIE in nm (h_1)	Höhe nach RIE in nm (h_2)	Verhältnis h_1/h_2	Absolute Änderung in nm
1	122 ± 2	25 ± 2	0,20	97 ± 4
2	128 ± 3	27 ± 2	0,21	101 ± 5
3	130 ± 4	49 ± 3	0,37	81 ± 7
4	143 ± 5	42 ± 2	0,29	101 ± 7
5	193 ± 5	47 ± 3	0,24	146 ± 8
6	204 ± 6	64 ± 4	0,31	140 ± 9
7	207 ± 4	77 ± 3	0,37	130 ± 7
8	210 ± 4	95 ± 4	0,43	115 ± 8
9	217 ± 5	56 ± 3	0,26	161 ± 8
10	244 ± 9	76 ± 4	0,31	168 ± 13

Es ist kein konstantes Verhältnis zwischen den Höhen vor und nach dem Strukturübertrag zu beobachten. Der absolute Abtrag ist ungleichmäßig hoch und schwankt zwischen etwa 100 nm bei kleineren und 170 nm bei größeren Säulen. Wie die Untersuchungen der Säulenhöhen nach Behandlung mit Sauerstoffplasma ergab, können auch in diesem Fall höhere Säulen durch seitlichen Angriff der reaktiven Spezies schneller abgetragen werden. Beispielhaft wird die Höhenverteilung einer Siliziumsäulenstruktur in Abb. 44 gezeigt. Dabei betragen die Dicke des PMMA-Films 70 nm und die Anodisierspannung der Maske 80 V.

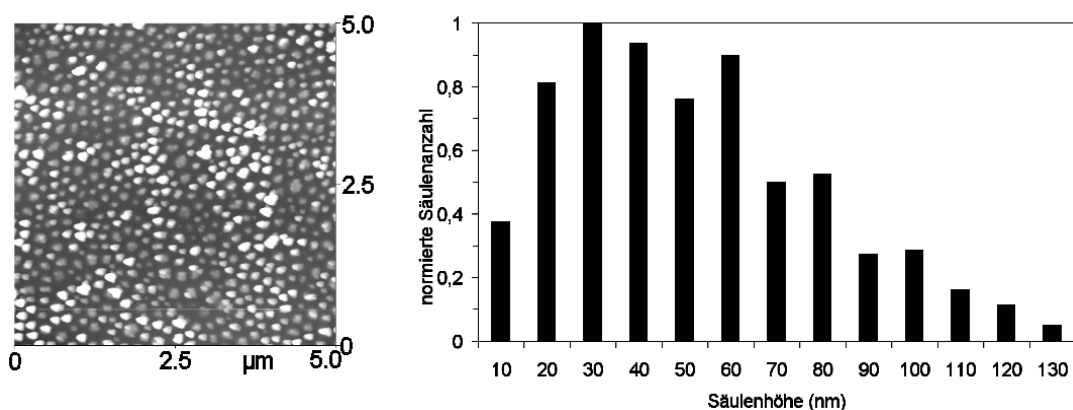


Abb. 44 Links: AFM-Aufnahme von Siliziumsäulen nach Strukturübertrag ($U_A = 80$ V, $d(\text{PMMA}) = 70$ nm, $t(\text{RIE}) = 120$ s). Z-Skala: 250 nm. Rechts: Höhenverteilung der Säulen. Die mittlere Höhe beträgt 40 ± 20 nm.

Die Höhe der Säulen reicht im Fall der bei 80 V anodisierten Maske von wenigen 10 nm bis auf >100 nm. Die mittlere Säulenhöhe nach Strukturübertrag beträgt 40 ± 20 nm.

Der RIE-Prozessschritt wurde über Zeiten zwischen 10 s und 240 s variiert, wobei die Dauer des Sauerstoffplasma Behandlung mit 600 s konstant gehalten wurde. Bei allen Zeiten war kein signifikanter Unterschied in den absoluten Höhen der Säulen sowie in der Höhenverteilung und der Säulengeometrie festzustellen.

Folgendes Diagramm zeigt den Vergleich der Höhen der Siliziumsäulen mit denen der PMMA-Säulen in Abhängigkeit von der Dicke der PMMA-Schicht.

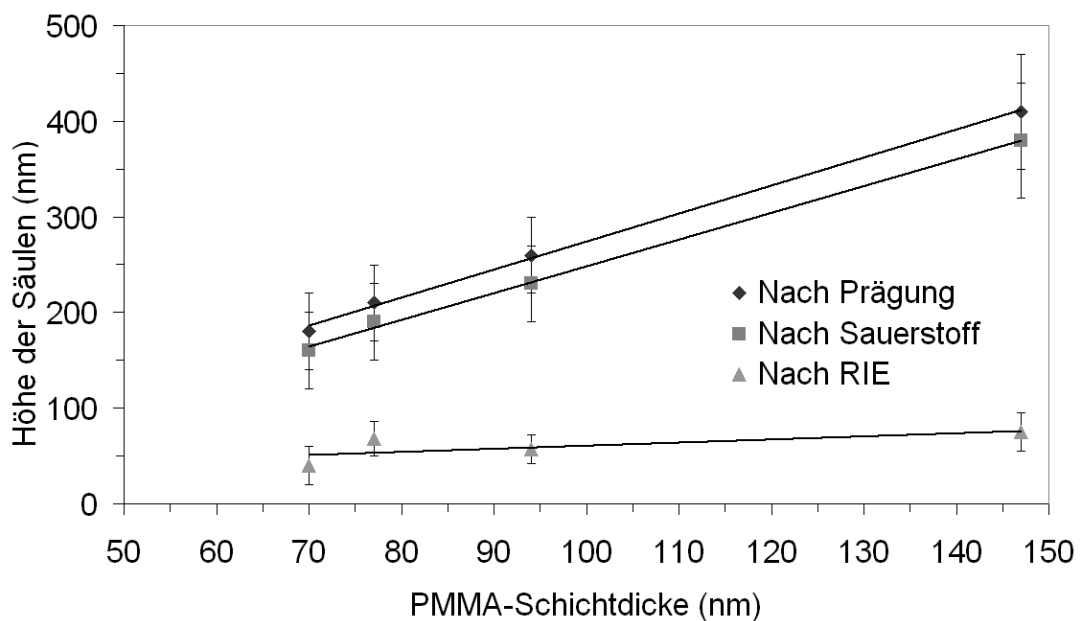


Abb. 45 Vergleich der mittleren Säulenhöhen vor und nach dem Strukturübertrag in Abhängigkeit von der Dicke der aufgeschleuderten PMMA-Schicht.

Während die abgeformten sowie die mit Sauerstoffplasma behandelten PMMA-Säulen eine starke Abhängigkeit von der Dicke der aufgetragenen PMMA-Schicht zeigen, ist dies nach dem Strukturübertrag nicht der Fall. Sowohl aus hohen als auch niedrigen PMMA-Säulen entstehen in etwa gleich hohe Siliziumsäulen.

Neben der breiten Streuung in der Höhe der Säulen fällt auf, dass die Geometrie der Säulen nicht zylindrisch, sondern kegelförmig ist. Analog zu den PMMA-Säulengeometrien, die sich nach Behandlung mit Sauerstoffplasma ergeben, wird die Kegelform der Siliziumsäulen genauer untersucht. Auch hier gilt, dass alle Angaben der gemessenen Durchmesser aufgrund nicht genau bekannter AFM-

Spitzengeometrie nur Näherungen darstellen. Die Durchmesser der Siliziumsäulen sind im Fall der 80 V-Struktur an der Grundfläche bzw. in der Mitte der Säulen etwa 70 nm bzw. 40 nm. Bei der 40 V-Struktur ergeben sich Durchmesser von 40 nm bzw. 15 nm. Die Öffnungswinkel liegen bei beiden Fällen in der Größenordnung von 20° bis 30° . Diese Zahlenwerte ergeben sich auch durch die Auswertung von REM-Aufnahmen, die unter Probenverkipfung erstellt wurden (vgl. Abb. 42, S. 67).

Alle Beobachtungen weisen darauf hin, dass der Strukturübertrag nicht wie angenommen vonstatten geht. In speziellen Versuchen wurde daher auf eine Reinigung mit Sauerstoffplasma verzichtet. Es wurden Proben für 12 s mit CF_4/H_2 geätzt, aus der Kammer genommen und in Aceton getaucht, so dass sich restliches PMMA auflöste. Folgende Abbildung zeigt eine AFM-Aufnahme der Oberfläche einer solchen Probe.

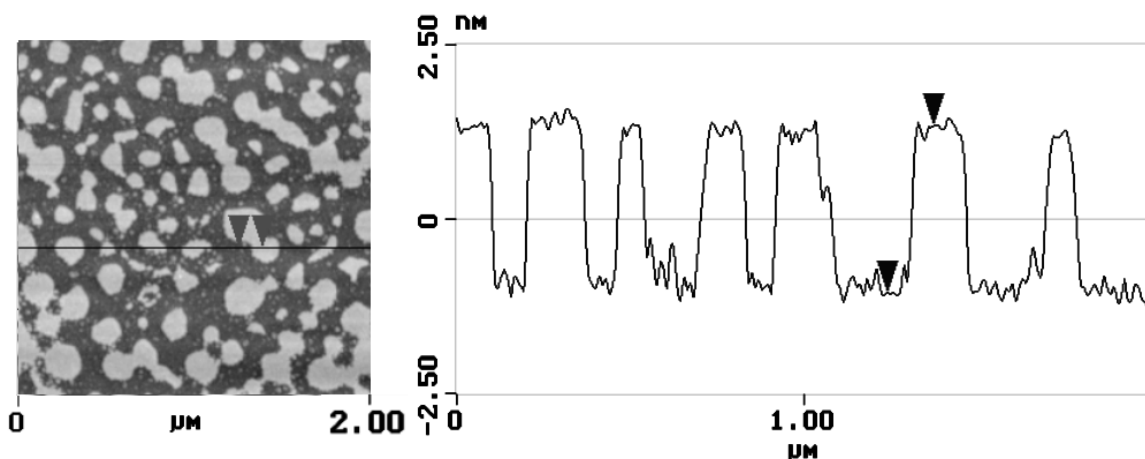


Abb. 46 AFM-Aufnahme (links) mit Höhenprofil (rechts) einer Siliziumoberfläche nach Strukturübertrag der PMMA-Säulenstruktur mit RIE und anschließendem Eintauchen in Aceton ($U_A = 80 \text{ V}$, $t(\text{RIE}) = 12 \text{ s}$). Die Höhe der PMMA-Säulen beträgt $2,3 \pm 0,2 \text{ nm}$.

Auffällig ist die enge Höhenverteilung der Erhebungen, die Höhen von $2,3 \pm 0,2 \text{ nm}$ nach einer Ätzzeit von 12 s aufweisen. Diese Ätzrate von etwa $11,5 \text{ nm min}^{-1}$ ist in Übereinstimmung mit der Ätzrate von Silizium von ca. 12 nm min^{-1} , wie sie in den Vorversuchen ermittelt wurde. Aufgrund der geringen Höhe der Säulen kann keine Aussage über die Geometrie getroffen werden. Zu erkennen ist allerdings, dass die Säulenspitzen Plateaus aufweisen, wie es nach Abb. 40, S. 65 zu erwarten ist. Die Durchmesser der Säulen betragen unter Berücksichtigung der Spitzengeometrie etwa $130 \pm 30 \text{ nm}$. Damit sind die

Durchmesser der freigeätzten PMMA-Säulen bzw. der Poren in der Aluminiumoxidmaske (120 ± 30 nm) und der auf hier gezeigten Weise erhaltenen Silizium-Erhebungen vergleichbar. Dies bedeutet, dass nach einer kurzen Ätzzeit ohne anschließendes Ätzen mit Sauerstoff der Strukturübertrag wie vermutet vonstatten geht und Silizium-Erhebungen erhalten werden, die sich durch eine enge Höhenverteilung sowie durch Plateaus auszeichnen.

Da die Höhe der Säulen mit ca. 2,3 nm extrem gering ist, wurde versucht, die Ätzzeit beim RIE unter Verzicht auf eine anschließende Behandlung mit Sauerstoffplasma zu erhöhen, so dass höhere Säulen mit Plateaus entstehen. Dabei wurden PMMA-Säulen als Maske verwendet, die eine Höhe von 160 ± 40 nm aufwies. Nach einer Verlängerung der Ätzzeit von 12 s auf 30 s wurde beobachtet, dass sich die Siliziumsäulen signifikant in ihrer Höhe unterschieden und dass kein ausgeprägtes Plateau mehr vorhanden war. Dies deutet darauf hin, dass die PMMA-Säulen schon nach kurzer Zeit abgetragen wurden. Legt man die in Vorversuchen ermittelte Ätzrate von PMMA von ca. 42 nm min^{-1} zugrunde, so sollten die PMMA-Säulen erst nach einer Ätzzeit von mehr als 2 min entfernt worden sein. Dass dies schon früher geschah, kann auf die Struktur der Säulen und den Ätzmechanismus zurückgeführt werden. Während die Ätzrate in den Vorversuchen an aufgeschleuderten, kompakten PMMA-Schichten ermittelt wurde, handelt es sich bei den Säulen um einzelne voneinander separierte Strukturen. Diese können nicht nur durch senkrechten Einfall der reaktiven Spezies an deren Spitze angegriffen werden, sondern auch durch seitlichen Angriff an deren Flanken. Ist der anisotrope Charakter des Abtrags nicht voll ausgeprägt, können die PMMA-Säulen seitlich abgetragen werden. Durch Reduzierung des Drucks sollte der Anisotropiegrad steigen, da die mittlere freie Weglänge der reaktiven Spezies im Plasma steigt [67]. In der verwendeten Anlage konnte der Druck bis auf 1,6 Pa gesenkt werden. Eine weitere Reduzierung war nicht möglich, da sonst keine Zündung des Plasmas möglich war. Allerdings brachte die Absenkung des Drucks von 3,5 Pa, wie in den vorangegangenen Versuchen verwendet, auf 1,6 Pa keine signifikante Änderung des Ätzverhaltens. Es kann festgehalten werden, dass ein Strukturübertrag, wie er in Abb. 40, S. 65 beschrieben wurde, zur Darstellung von Siliziumsäulen großer Höhe nicht möglich war.

Einfluss des Sauerstoffplasmas auf den Ätzmechanismus

Da das PMMA während des Strukturübertrags im Vergleich zum Silizium relativ schnell abgetragen wird, kann die große Höhe der entstandenen Silizium-Nanostrukturen, wie sie z. B. in Abb. 44, S. 69 zu sehen ist, nur zum Teil durch die Höhe der PMMA-Säulen bestimmt werden. Einen großen Einfluss auf das Ätzverhalten hat das dem RIE-Prozess nachfolgende Sauerstoffplasma. Dies veranschaulichen die AFM-Aufnahmen in Abb. 47 von strukturierten Siliziumoberflächen vor und nach Ätzen mit Sauerstoff.

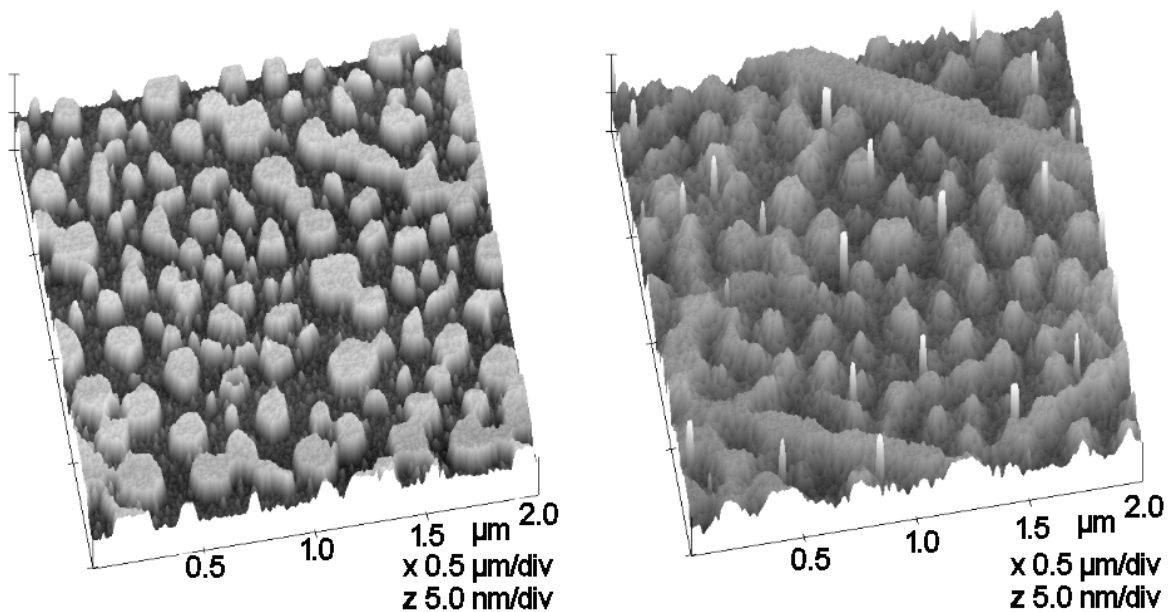


Abb. 47 AFM-Aufnahmen von strukturierten Siliziumoberflächen. Links: Siliziumerhebungen nach Strukturübertrag mit RIE ($t = 12$ s) und anschließendem Spülen mit Aceton (vgl. Abb. 46, S. 71). Rechts: Topografie der Oberfläche der links abgebildeten Probe nach Sauerstoffplasma ($t = 10$ min).

Um den Einfluss des Sauerstoffplasmas auf die Bildung der Siliziumsäulen zu ermitteln, wurde die Probe, deren Topografie im linken Teil der Abb. 47 gezeigt ist, für eine Dauer von 10 min mit Sauerstoff geätzt (rechte Seite). Im linken Teil der Abbildung sind die bereits beschriebenen Siliziumerhebungen zu sehen. Wird die Probe einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, so zeigen sich bedeutende Unterschiede in der Topografie. Erkennbar ist eine deutliche Änderung in der Rauheit der Siliziumoberfläche sowohl zwischen den Erhöhungen als auch auf den Erhöhungen selbst. Die gesamte Oberfläche wurde durch das Sauerstoffplasma erheblich angegriffen. Die Erhebungen weisen kaum noch Plateaus an deren

Spitzen auf. Bei kleineren Strukturen sind spitz zulaufende Kegel zu erkennen, während die größeren Kegelstümpfe bilden. Die Höhenverteilung der Erhebungen sowie die Höhe selbst nehmen zu, und zwar von $2,3 \pm 0,2$ nm auf $3,4 \pm 0,6$ nm. Dabei ist zu beachten, dass die Höhe nach dem Sauerstoffplasma aufgrund der hohen Rauheit der Siliziumoberfläche stärkeren Schwankungen unterliegt. Die AFM-Aufnahme in Abb. 48 zeigt die Auswirkungen des Angriffs durch die reaktiven Spezies aus dem O_2 -Plasma.

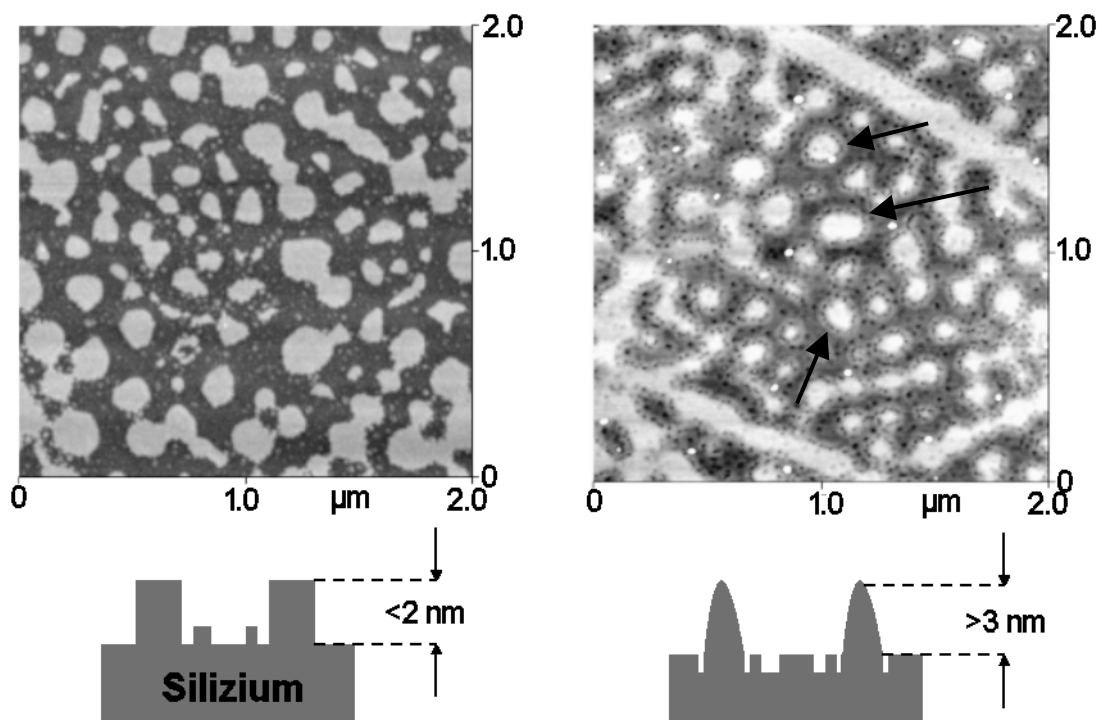


Abb. 48 Oben: AFM-Aufnahmen von strukturierter Siliziumoberfläche vor (links) und nach Ätzen mit Sauerstoff (rechts). Die z-Skala beträgt in beiden Aufnahmen 5 nm. Unten: Schematische Darstellung der Seitenansicht der strukturierter Siliziumoberfläche vor und nach dem Ätzzvorgang. Die Pfeile weisen auf kreisförmige Strukturen um die Säulen.

Die AFM-Aufnahme zeigt die Topografie einer strukturierter Siliziumoberfläche vor (links) und nach 10 minütigem Sauerstoffplasma (rechts). Zwischen beiden Aufnahmen ist ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Topografie festzustellen. Es fallen kreisförmige Strukturen auf, die sich um die Säulen befinden (durch Pfeile in der rechten Aufnahme markiert). Innerhalb dieser Strukturen und in den Flächen zwischen den Säulen kann eine große Anzahl runder Vertiefungen

ausgemacht werden, deren Tiefe ($>1,5$ nm) und Durchmesser (<15 nm) aufgrund der Geometrie der AFM-Spitze nur abzuschätzen sind.

Die schematische Darstellung im unteren Teil der Abb. 48 zeigt den Ätzmechanismus auf. So findet ein verstärkter Angriff der reaktiven Spezies an den Flanken der Erhöhungen statt, was zu einem Abflachen der Kanten führt. Die Durchmesser der Säulen werden durch den Angriff kleiner, wohingegen deren Höhe zunimmt. An denjenigen Stellen, auf denen auf der Siliziumoberfläche Verunreinigungen, wie z.B. PMMA-Reste vorhanden waren, kommt es vermutlich zu einem verstärkten Ätzen des Siliziums. Dies ist vor allem direkt an den Grundflächen der PMMA-Säulen der Fall. Diese geringen PMMA-Mengen scheinen den Abtrag des Silizium katalytisch unter Bildung von SiO_x zu beschleunigen, wodurch sich Vertiefungen im Silizium bilden.

1.3. Zusammenfassung der Strukturierungsergebnisse

Der erste Teil der Arbeit behandelte die Nanostrukturierung von Siliziumoberflächen durch nanoporöses Aluminiumoxid. Dazu wurden zwei Verfahren vorgestellt. Im ersten Verfahren wurde Aluminium auf Silizium aufgedampft und anodisiert. Dabei wurde festgestellt, dass sich keine durchgehenden Poren in der aufgedampften und anodisierten Aluminiumschicht ausbildeten. Dies lag an der ungünstigen Korngrößenverteilung in der Aluminiumschicht. Ein Strukturübertrag konnte demzufolge nicht durchgeführt werden.

Mit dem durchgeführten Prägeverfahren hingegen konnte das Ziel erreicht werden. Dabei ging es zunächst darum, Aluminiumoxidmasken in aufgeschleuderte PMMA-Schichten zu pressen. Durch den Spincoating-Prozess konnten plane Schichten von PMMA erzeugt werden, deren Dicken von der Drehzahl und der Konzentration des PMMA in der Lösung abhängig waren. Die Porenstruktur formte sich dabei als inverse Struktur der Aluminiumoxidmaske ab. Die Maske aus Aluminiumoxid wurde durch Anodisierung von polierten Scheiben aus hochreinem Aluminium erhalten. Der Abformungsprozess wurde unter optimierten Kraft- und Temperaturverhältnissen durchgeführt. Die aufgebrachte Kraft und die eingestellte Temperatur lagen bei $1,7 - 1,8$ kN bzw. $140 - 160^\circ\text{C}$. Zur Entformung wurden die Proben unterhalb des Erweichungspunktes von PMMA

auf 80°C abgekühlt. Durch den Abformungsprozess entstanden Säulenstrukturen im PMMA, deren Dichten und Abstände denen der Porendichten der Masken (80 V, 40 V, 20 V) entsprachen. Es konnte eine breite Höhenverteilung der Säulen beobachtet werden. Abhängig von der Dicke der aufgeschleuderten PMMA-Schichten konnten mittlere Säulenhöhen von 180 ± 40 nm bis zu 410 ± 60 nm erreicht werden.

Um den Strukturübertrag durchführen zu können, wurde in Vorversuchen das Ätzverhalten von PMMA und Silizium bestimmt. Selektives Ätzen von PMMA wurde durch ein Sauerstoffplasma erreicht, wohingegen selektives Ätzen mittels RIE mit einem Gemisch aus CF_4 und H_2 von Silizium nicht möglich war. Trotz umfassender Variation der Ätzparameter konnte keine günstigere Selektivität (Silizium : PMMA) als 1:4 erzielt werden.

Im ersten Schritt des Strukturübertrags wurden die abgeformten Säulen mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Dadurch wurde erreicht, dass die PMMA-Restschicht zwischen den Säulen weggeätzt wurde. Die Vollständigkeit des Ätzens konnte durch AFM-Messungen nachgewiesen werden. Dabei wurde beobachtet, dass die AFM-Spitze zwischen die Säulen bis auf plane Oberflächenbereiche vordringen konnte, die aufgrund ihrer Struktur als Siliziumoberfläche identifiziert wurden. Die Säulenhöhen nahmen um durchschnittlich 20 bis 30 nm ab. Die breite Höhenverteilung konnte auch hier festgestellt werden, wobei sich mittlere Höhen von 160 ± 40 bis 380 ± 60 nm in Abhängigkeit von den Dicken der PMMA-Schichten ergaben.

Die freigeätzten PMMA-Säulen dienten im weiteren als Maske zum Strukturübertrag in die Siliziumoberfläche. Durch RIE mit einem CF_4/H_2 -Plasma und anschließender Behandlung mit Sauerstoffplasma konnte die Bildung einer Säulenstruktur im Silizium erreicht werden. Es entstanden kegelförmige Säulen mit einer breiten Höhenverteilung und einer mittleren Höhe von etwa 40 ± 20 nm. Abb. 49 zeigt die Höhenverteilung der Säulen nach der Abformung, nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma und nach dem Strukturübertrag mittels RIE. Die mittlere Höhe verschob sich von 180 ± 40 über 160 ± 40 nm zu 40 ± 20 nm.

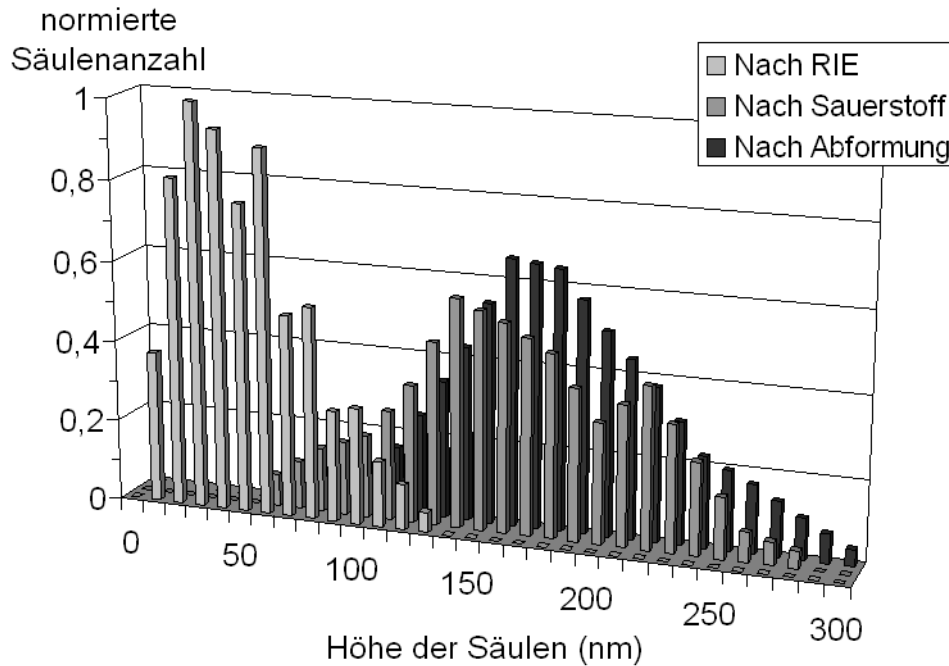


Abb. 49 Vergleich der Höhenverteilung der Säulen nach Abformung (hinten), nach Behandlung mit Sauerstoffplasma (Mitte) und nach Strukturübertrag (vorne). Dabei sind die Höhen der einzelnen Säulen gegen die auf 1 normierte Säulenanzahl aufgetragen.

Es stellte sich heraus, dass der Strukturübertrag anders als angenommen ablief. Die Maske aus PMMA-Säulen wurde durch das CF_4/H_2 -Plasma schneller als erwartet abgetragen, wodurch die kegelförmige Geometrie sowie die breite Höhenverteilung verursacht wurde. Wurde der RIE-Prozess nur für kurze Zeit durchgeführt und auf eine anschließende Behandlung mit Sauerstoffplasma verzichtet, konnten Säulen gleicher Höhe und mit Plateaus erhalten werden. Deren Höhe war allerdings mit $2,3 \pm 0,2$ nm sehr gering.

Einen großen Einfluss auf das Ätzverhalten hatte das Sauerstoffplasma. Die Siliziumoberfläche wurde dadurch stark angegriffen. Es schien, dass geringe Mengen an PMMA den Angriff des Siliziums katalytisch unter Bildung von SiO_x -Verbindungen beschleunigten und so die Rauheit der ursprünglich glatten Siliziumoberfläche zunahm.

2. Funktionalisierung mit Gold-Nanoteilchen

Die unter Verwendung von nanoporösem Aluminiumoxid erzeugten Silizium-Nanostrukturen sollen, wie in der Einleitung beschrieben, an ihrer Spitze mit Gold-Nanoteilchen belegt werden, wohingegen die Flächen zwischen den Säulen sowie die restliche Säulenoberfläche frei bleiben sollen.

In diesem Kapitel werden verschiedene Verfahren zur Abscheidung von Gold-Nanoteilchen auf unstrukturierten Siliziumoberflächen und auf Säulenspitzen vorgestellt.

2.1. Lift-Off Verfahren mittels Chrom

Als eine Möglichkeit, Cluster selektiv auf Nanostrukturen anzubinden, wird hier ein Prozess vorgestellt, der im Wechsel aus mehreren Beschichtungs- und Lift-Off-Prozessen besteht. Der Prozess geht nicht von den Siliziumsäulen, sondern von den freigeätzten PMMA-Säulen aus. Schematisch zeigt dies Abb. 50.

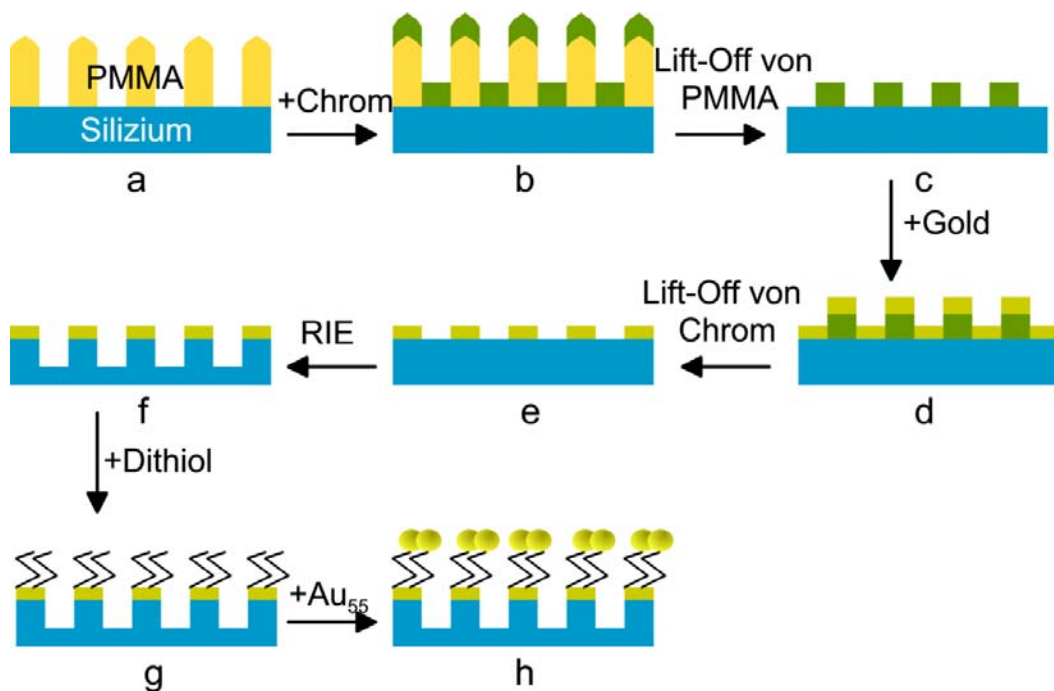


Abb. 50 Schematische Darstellung des Prozesses zur selektiven Anbindung von Clustern.

Der Prozessablauf ist folgendermaßen denkbar. Im ersten Schritt wird auf die freigeätzten PMMA-Säulen (a) Chrom aufgedampft, wodurch sowohl die PMMA-Säulen als auch die Silizium-Zwischenräume mit Chrom bedeckt werden (b). In einem Lift-Off-Prozess wird PMMA unter Ablösen der auf dem PMMA anhaftenden

Chrom-Schicht aufgelöst (c). Dadurch wird eine zu den Säulen inverse Loch-Maske aus Chrom hergestellt, deren Aufbau an nanoporöses Aluminiumoxid erinnert. Anschließend wird eine dünne Goldschicht aufgedampft (d). Dabei wird analog zur Aufdampfung mit Chrom die gesamte Oberfläche bedeckt. Ein erneuter selektiver Lift-Off-Prozess löst Chromschicht auf, wohingegen Gold auf Silizium haften bleibt (e). Dadurch wird wiederum eine Säulenstruktur erzeugt, deren Höhe durch die Dicke der Goldschicht und deren Durchmesser durch die Löcher in der Chrom-Maske bestimmt werden.

Um Silizium-Nanostrukturen herzustellen, können die erzeugten Gold-Säulen als Maske dienen (f). Die Ätzselektivität zwischen Silizium und Gold ist nach [67] und nach durchgeführten Vorversuchen mit >20:1 sehr günstig. Es können durch dieses Verfahren Siliziumsäulen mit sehr hohem Aspektverhältnis hergestellt werden. Ist nach dem Ätzprozess noch Gold auf den Spitzen der Säulen vorhanden, können selektiv Dithiol-Moleküle an dieses Gold angebunden werden (g), an welche dann wiederum Gold-Nanoteilchen fixiert werden können (h). Da Dithiole nicht mit der Siliziumoberfläche reagieren, wird erreicht, dass Cluster nur auf den Goldflächen und nicht auf den Siliziumsäulen bzw. Zwischenräumen fixiert werden. Durch die Planarität und die geringe Rauheit des aufgedampften Golds können fixierte Cluster mit den zur Verfügung stehenden mikroskopischen Untersuchungsmethoden (AFM, STM, REM) einfacher nachgewiesen werden. Im Folgenden wird auf die Ergebnisse des Verfahrens eingegangen.

Nach der Chrombedampfung der freigeätzten PMMA-Säulenstruktur und nach dem anschließenden Lift-Off-Prozess wurden die Oberflächen mittels REM untersucht (Abb. 51).

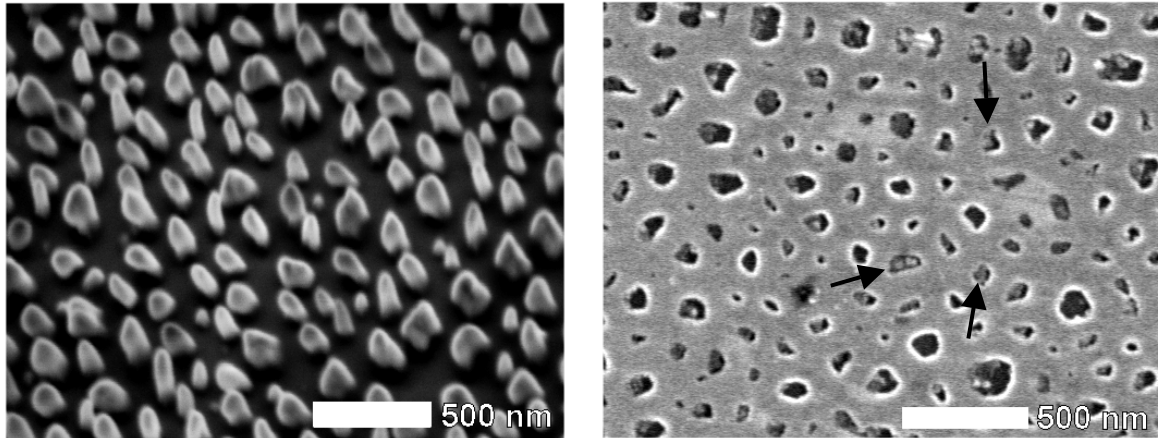


Abb. 51 Links: REM-Aufnahme einer mit Chrom bedampften ($d_{Cr} = 20 \text{ nm}$) PMMA-Säulenstruktur auf Silizium (Probenverkipfung 45°). Rechts: REM-Aufnahme nach Lift-Off-Prozess. Die Pfeile deuten auf Chromreste in den Löchern.

Der linke Teil der Abb. 51 zeigt eine REM-Aufnahme von einer freigeätzten PMMA-Säulenstruktur, die mit Chrom bedampft wurde (vgl. Abb. 50b, S. 78). Zu erkennen sind säulenartige Erhebungen, die sich im Kontrast stark vom Untergrund abheben. Durch EDX-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass Chrom sowohl auf den Säulen als auch zwischen den Säulen vorhanden ist. Da die Säulen überwiegend eine kegelförmige Geometrie mit wachsendem Durchmesser in Richtung der Siliziumoberfläche aufweisen, werden die PMMA-Säulen vollständig mit Chrom ummantelt.

Das rechte Bild zeigt eine REM-Aufnahme der Chromschicht nach dem Lift-Off-Prozess von PMMA (vgl. Abb. 50c, S. 78). Zu erkennen ist die Ausbildung einer Lochstruktur in der Chrom-Schicht, deren Lochdurchmesser denen der Durchmesser der entfernten PMMA-Säulen entsprechen. Die Tiefe der Löcher entspricht der Schichtdicke des aufgedampften Chroms. In den Löchern sind Reste von Chrom zu finden (durch Pfeile in der Abbildung markiert). Da durch die Geometrie der PMMA-Säulen die Säulen vollständig mit Chrom ummantelt wurden, konnte das Lösungsmittel das Polymer nicht angreifen. Aus diesem Grund musste der Lift-Off-Prozess mechanisch unterstützt durchgeführt werden. Dazu wurde mit einem lösungsmittelgetränktem Papiertuch ein Druck auf die Säulen ausgeübt. Dadurch verbogen sich die weichen PMMA-Säulen, so dass Risse in der Chromschicht entstanden. Nun konnte ein Angriff des Lösungsmittels erfolgen. Allerdings war die Ablösung des Chroms trotzdem nicht vollständig. Die Ursache lag in der vollständigen Bedeckung der PMMA-Säulen mit Chrom. Die

Chromschicht, die die Säulen bedeckte, war mit der Chromschicht zwischen den Säulen verbunden. Nach dem Auflösen der PMMA-Säulen blieben Chromreste mit dem Chrom zwischen den Säulen in Kontakt. Dadurch sanken die Chromreste in die Löcher und füllten diese zum Teil.

Diese unvollkommen ausgeführten Teilschritte hatten negative Auswirkungen auf die Durchführung der nächsten Schritte. Da die Löcher teilweise mit Chrom gefüllt waren, konnte Gold nicht in genügendem Maße in die Löcher abgeschieden werden (vgl. Abb. 50d, S. 78). Es entstand eine nahezu die gesamte Oberfläche bedeckende Goldschicht. Daraus resultierte das gleiche Problem wie zuvor. Gold, welches auf der Chromschicht abgeschieden wurde, war mit dem Gold in den Vertiefungen verbunden. Dadurch war ein Lift-Off-Prozess des Chroms nicht mehr wie vorgesehen möglich (vgl. Abb. 50e, S. 78).

Verschiedene Verfahren wurden untersucht, um den Lift-Off-Prozess der PMMA-Säulen zu verbessern. Die Schichtdicke des Chroms wurde auf unter 10 nm reduziert, so dass weniger Chrom die PMMA-Säulen ummantelte. Verschiedene Lösungsmittel wie Aceton, Toluol und Chlorbenzen und Temperaturen (von RT bis zu den Siedepunkten) während des Ablösens wurden variiert. Es konnte jedoch nicht verhindert werden, dass Chromreste in die Löcher fielen. Durch kurzes Ätzen (<30 s) mit konzentrierter und verdünnter alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-Lösung mit und ohne Ultraschalleinwirkung wurde versucht, diese an der Chromschicht leicht gebundenen Reste anzulösen und abzutrennen. Ebenso wie trockenchemische Ätzprozesse mit CF_4 brachten diese Verfahren keine Verbesserung. Da nicht erreicht werden konnte, dass die Löcher in der Chrom-Maske vollständig frei waren, wurden die Versuche mit diesem Verfahren zur Abscheidung von Gold auf Silizium eingestellt.

2.2. Lift-Off Verfahren mittels PMMA

Eine Alternative zum selektiven Anbinden von Clustern auf chemisch unterschiedlichen Oberflächen, ist die Beschichtung der Zwischenräume, so dass die Säulenspitzen frei bleiben. Als Ausgangsstrukturen werden Silizium-Nanosäulen eingesetzt (vgl. Kap. C1.2.4.3, S. 65). Abb. 52 gibt einen Überblick über dieses Verfahren.

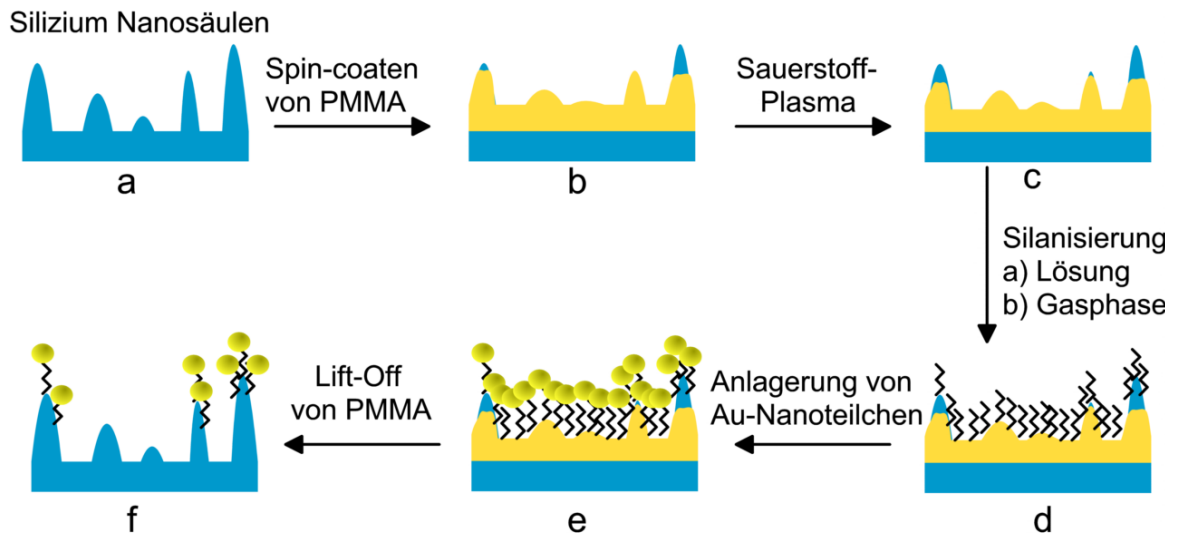


Abb. 52 Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Fixierung von Clustern auf Siliziumsäulen.

Der Prozess gliedert sich in folgende Schritte: zunächst werden die Silizium-Nanosäulen (a) mit einer dünnen Schicht aus PMMA mittels Spincoating bedeckt (b). Abhängig von der Dicke der aufgetragenen Schicht werden kürzere Säulen vollständig bedeckt, während längere zum Teil aus der Schicht herausragen. Damit gewährleistet ist, dass die Spitzen der Säulen frei von PMMA sind, wird die Oberfläche kurzzeitig (≤ 5 s) einem Sauerstoffplasma ausgesetzt (c). Anschließend findet eine Silanisierung der gesamten Oberfläche mit Mercaptosilanen statt (d). Es können zwei Arten der Silanisierung eingesetzt werden: Silanisierung in einem organischen Lösungsmittel und aus der Gasphase. Nach erfolgter Funktionalisierung können Gold-Nanoteilchen auf der gesamten Oberfläche fixiert werden (e). Das PMMA wird anschließend durch Eintauchen in Aceton aufgelöst, wobei die auf dem PMMA angebundene Goldteilchen abgelöst werden (f). Die auf den freigelegten Siliziumsäulenspitzen fixierten Goldteilchen bleiben haften. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte detailliert beschrieben.

2.2.1. Beschichten mit PMMA

Durch Spincoating von PMMA wurde erreicht, dass die Säulen-Zwischenräume bedeckt werden. Da die Höhen der Siliziumsäulen eine breite Streuung aufwiesen, musste die Dicke der PMMA-Schicht genau eingestellt werden. War sie zu groß, wurde die Mehrzahl der Säulen zugedeckt. Dadurch hätten in den späteren

Schritten keine Gold-Nanoteilchen auf den Säulenspitzen angebunden werden können. Im Gegensatz dazu war bei zu geringer Schichtdicke zu viel Fläche an den Säulen frei. Somit wären nicht nur die Säulenspitzen, sondern auch ein Teil der Seitenflächen der Säule in den späteren Schritten mit Silan bzw. mit Gold-Teilchen bedeckt worden. Daher wurde die Schichtdicke des PMMA so eingestellt, dass kleinere Säulen ganz bedeckt werden und größere aus der Schicht herausragten.

Nach Aufbringen des PMMA wurden die Proben für 1 h auf 170°C erwärmt. Dadurch sollte erreicht werden, dass das PMMA entlang der Säulen abfließen konnte. War die Schichtdicke des aufgeschleuderten PMMA zu gering oder zu hoch, konnte durch Eintauchen in Aceton PMMA aufgelöst und erneut aufgebracht werden.

Um die Schichtdicke zu ermitteln, wurden an einer Stelle auf der Oberfläche mit der AFM-Spitze unter hoher Kraftaufwendung Siliziumsäulen und PMMA beiseite geschoben. In Abb. 53 ist die so erhaltene Kante gezeigt.

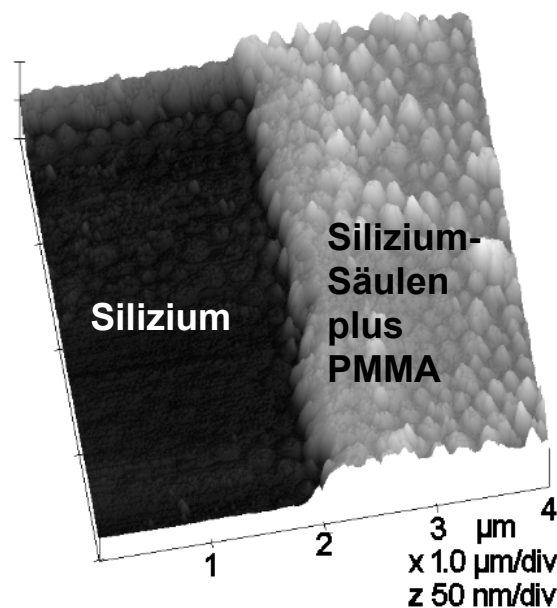


Abb. 53 AFM-Aufnahme eines freigeschobenen Bereichs.

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass sich zwischen den Säulen eine Schicht aus PMMA befindet. In diesem Beispiel konnte die Höhe zwischen den mit PMMA bedeckten Siliziumsäulen und der freigelegten Siliziumoberfläche zu 32 ± 3 nm ermittelt werden. Um festzustellen, wie sich die Höhen der Säulen nach dem Spincoating mit PMMA ändern, wurden identische Flächen vor und nach dem Spincoating untersucht.

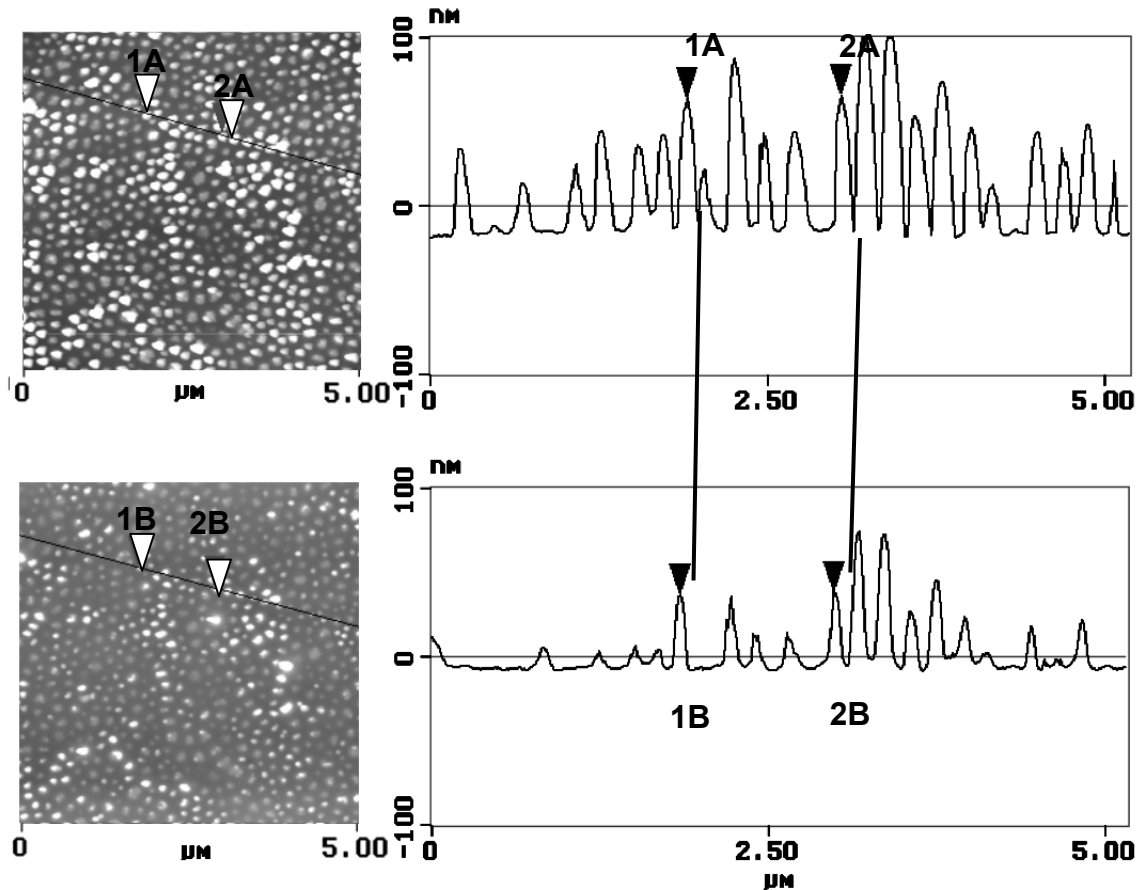


Abb. 54 AFM-Aufnahmen von nanostrukturierten Siliziumoberflächen vor (oben) und nach (unten) Beschichtung mit PMMA. In der rechten Seite sind die jeweiligen Höhenprofile über die gezogenen Linien abgebildet. In beiden Aufnahmen beträgt die z-Skala 200 nm. Beide Aufnahmen wurden in demselben Oberflächenbereich erstellt.

Abb. 54 zeigt AFM-Aufnahmen von Siliziumssäulen vor (obere Hälfte in der Abbildung) und nach Spincoating mit PMMA (untere Hälfte) an einer identischen Stelle. Durch Höhenprofile über identische Strukturen wurden die Höhen der einzelnen Säulen gegen die freie Siliziumoberfläche bzw. gegen die PMMA-Oberfläche gemessen. Die Säulenhöhen verringerten sich, z.B. von 78 nm (1A) auf 45 nm (1B) bzw. von 81 nm (2A) auf 51 nm (2B). Tabelle 6 fasst diese Beobachtungen, die an verschiedenen Säulen erstellt wurden, zusammen.

Tabelle 6 Vergleich der Höhen identischer Säulen vor und nach Spincoating mit PMMA.

Säule	Höhe vor Spincoating in nm (h_1)	Höhe nach Spincoating in nm (h_2)	Verhältnis h_2/h_1	Absolute Zunahme in nm
1	10,1 ± 0,8	3,3 ± 0,3	0,33	6,8 ± 1,1
2	18,0 ± 1,6	5,1 ± 0,5	0,28	12,9 ± 2,1
3	25,4 ± 1,5	8,1 ± 0,4	0,32	16,7 ± 1,9
4	27,3 ± 1,6	9,0 ± 0,8	0,33	18,3 ± 2,4
5	30,8 ± 1,7	9,4 ± 0,7	0,30	21,4 ± 2,4
6	41,9 ± 1,9	12,6 ± 0,6	0,30	29,3 ± 2,5
7	47,4 ± 2,3	17,4 ± 0,9	0,37	30,0 ± 3,2
8	56,3 ± 2,4	22,8 ± 0,7	0,41	33,5 ± 3,1
9	76,7 ± 2,6	41,2 ± 1,4	0,53	35,5 ± 4,0
10	95,4 ± 3,1	62,6 ± 1,7	0,65	32,8 ± 4,8

Zu erkennen ist, dass die Säulenhöhe nach Spincoating von PMMA abnimmt. Dies geschieht in unterschiedlich starkem Ausmaß. Kleine Säulen (< 40 nm) verlieren stärker und gleichmäßiger an Höhe als größere. Dies ist an einem geringen, nahezu konstanten Verhältnis zwischen der Säulenhöhe nach und vor Spincoating von etwa 0,3 festzustellen. Bei hohen Säulen hingegen nimmt die Höhe um einen nahezu konstanten Wert von etwa 32 nm ab. Dieser Wert entspricht der Schichtdicke des aufgetragenen PMMA-Films.

Auffallend ist, dass auch Säulen, die kleiner als die Höhe der aufgetragenen Schicht sind, nach Spincoating im AFM noch zu erkennen sind. Dies bedeutet, dass die PMMA-Schicht nicht vollständig plan ist. Durch Tempern bei Temperaturen über dem Glaspunkt von PMMA wurde versucht, die Polymer-Oberfläche zu glätten. Allerdings waren auch nach dem Tempern selbst sehr kleine Säulen (< 10 nm) noch durch eine Erhebung zu erkennen.

Abb. 55 zeigt eine vergrößerte AFM-Aufnahme von Siliziumsäulen nach Spincoating.

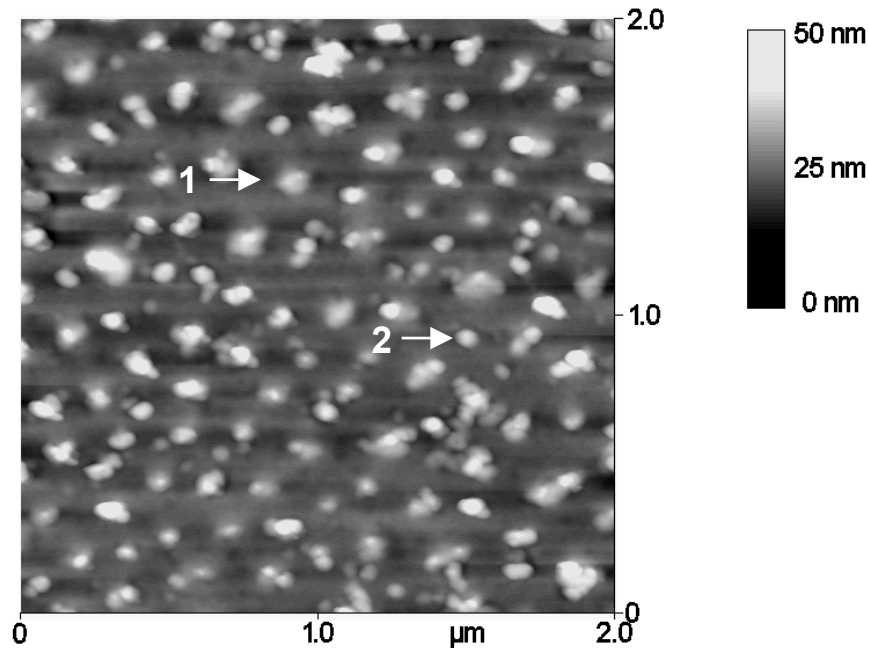


Abb. 55 AFM-Aufnahme von Siliziumsäulen nach Spincoating mit PMMA. Die Pfeile weisen auf ausgewählte Siliziumsäulen.

Man erkennt hellere Bereiche, wie z.B. Stelle 1, die nach dem Spincoating diffus erscheinen. Dabei scheint es sich um vollständig bedeckte Siliziumsäulen zu handeln. Bereiche, wie Stelle 2, zeigen einen stärkeren Kontrast. Dies könnten Säulen sein, deren Spitzen frei von PMMA sind.

2.2.2. Ätzen mit Sauerstoffplasma

Um zu gewährleisten, dass die Säulenspitzen frei von PMMA sind, wurde die Oberfläche einer kurzzeitigen Behandlung mit einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Dazu wurden Leistung des HF-Feldes (25 W), Gasfluss (60 sccm) und Gasdruck (3,0 Pa) eingestellt. Dabei war zu beachten, dass die Dauer des Ätzprozesses eine bestimmte Dauer nicht überschritt. Wurde zu lange geätzt, wurde PMMA nicht nur an den Säulenspitzen, sondern auch an der restlichen Mantelfläche entfernt. Im ungünstigsten Fall wurde der gesamte PMMA-Film entfernt, so dass der Spincoating-Prozess erneut durchgeführt werden musste. Abb. 56 zeigt AFM-Aufnahmen, die von identischen Flächen von bedeckten Siliziumsäulenstrukturen vor (oberer Teil) und nach (unterer Teil) der Behandlung mit Sauerstoffplasma erstellt wurden.

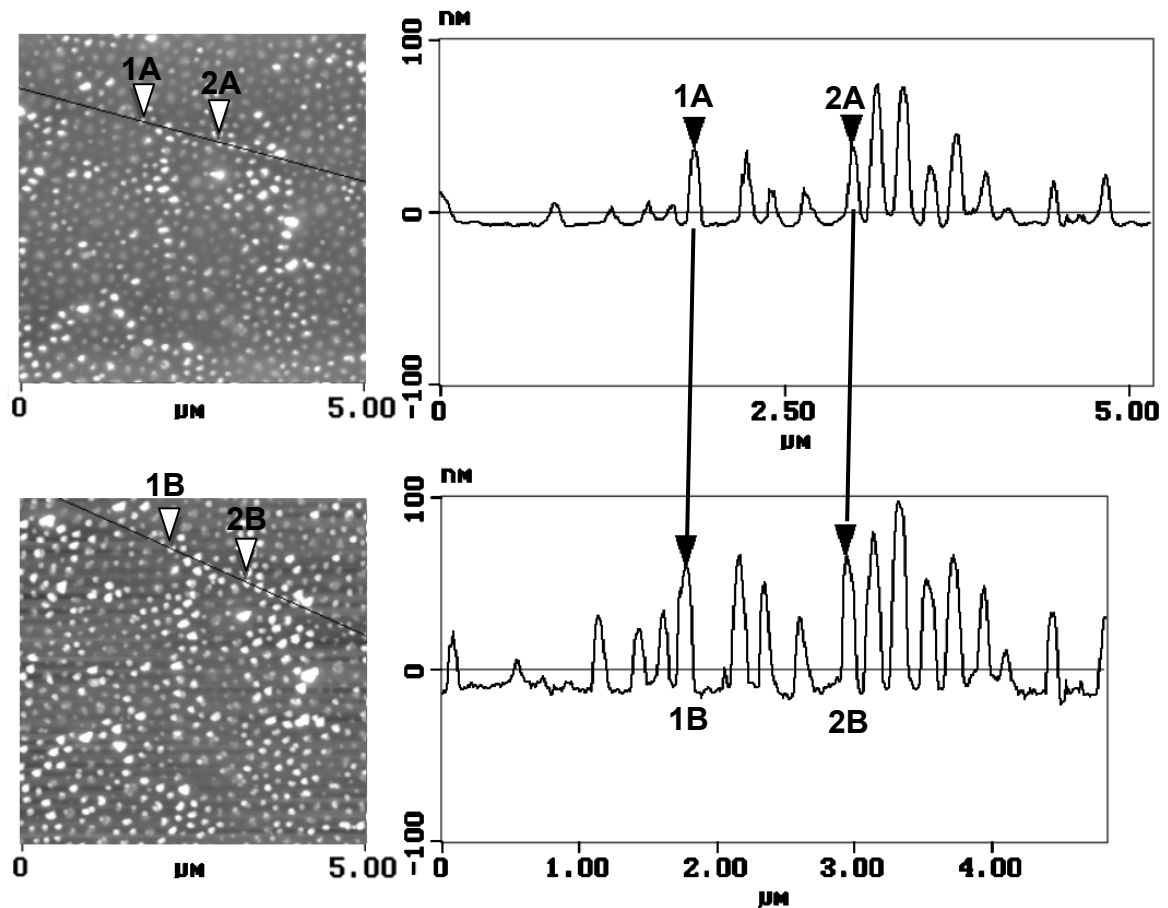


Abb. 56 AFM-Aufnahmen von mit PMMA bedeckten nanostrukturierten Siliziumoberflächen vor (oben) und nach (unten) Behandlung mit Sauerstoffplasma über eine Dauer von 5 s. Auf der rechten Seite sind die jeweiligen Höhenprofile über die gezogenen Linien abgebildet. In beiden Aufnahmen beträgt die z-Skala: 200 nm.

Neben der Zunahme der Säulenhöhen fällt die erhöhte Rauheit der Flächen zwischen den Säulen nach Behandlung mit Sauerstoffplasma auf. Dies ist typisch für unter diesen Bedingungen geätztes PMMA (vgl. Abb. 34, S. 57). Daher ist davon auszugehen, dass sich zwischen den Säulen noch PMMA befindet. Durch Kratzen mit der AFM-Spitze unter hoher Kraft gelang es, Siliziumsäulen und PMMA beiseite zu schieben. Die Höhe zwischen der freigeschobenen Siliziumoberfläche und der Schicht zwischen den Säulen konnte über die entstandene Kante zu 13 ± 2 nm bestimmt werden (vgl. Abb. 53, S. 83). Die in Abb. 56 exemplarisch gezeigten Säulen zeigen eine Zunahme in der Höhe von 45 nm (1A) auf 69 nm (1B) bzw. von 51 nm (2A) auf 79 nm (2B). Einen Vergleich der Zunahme in den Säulenhöhen nach Behandlung mit Sauerstoffplasma zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7 Vergleich der Säulenhöhen vor und nach Behandlung mit Sauerstoffplasma.

Säule	Höhe vor O ₂ - Plasma in nm (h ₁)	Höhe nach O ₂ - Plasma in nm (h ₂)	Verhältnis h ₁ /h ₂	Absolute Abnahme in nm
1	3,3 ± 0,3	7,4 ± 0,4	0,45	4,1 ± 0,7
2	5,1 ± 0,5	10,3 ± 0,8	0,49	5,2 ± 1,3
3	8,1 ± 0,4	13,9 ± 1,0	0,58	5,8 ± 1,4
4	9,0 ± 0,8	20,3 ± 1,2	0,44	11,3 ± 2,0
5	9,4 ± 0,7	21,3 ± 1,5	0,44	10,9 ± 2,2
6	12,6 ± 0,6	22,0 ± 1,2	0,57	9,4 ± 1,8
7	17,4 ± 0,9	27,5 ± 1,3	0,63	10,1 ± 2,1
8	22,8 ± 0,7	33,5 ± 1,6	0,68	10,7 ± 2,3
9	41,2 ± 1,4	55,4 ± 1,6	0,63	14,1 ± 3,0
10	62,6 ± 1,7	79,5 ± 2,2	0,78	16,9 ± 3,9

Die Tabelle gibt einen Überblick über einige untersuchte Säulenhöhen vor und nach Behandlung mit Sauerstoffplasma. Es handelt sich um dieselben Säulen, die in Tabelle 6, S. 85 vor und nach Spincoating mit PMMA miteinander verglichen wurden. Es fällt auf, dass sowohl bei sehr kleinen Säulen als auch bei sehr großen Säulen die Höhen zunehmen. Dies ist nicht unbedingt zu erwarten. Unter der Annahme der vollständigen Bedeckung von Säulen, die erheblich kleiner sind als die Dicke der aufgetragenen Polymerschicht, sollte nach einem gleichmäßigen Ätzen kein Höhenunterschied erkennbar sein. Erst wenn die Säulen an ihrer Spitze frei von PMMA sind, Silizium herausragt und das Ätzen an dieser Stelle stoppt, sollte ein Höhenunterschied zu bemerken sein. Dass Höhenunterschiede schon bei sehr kleinen Säulen zu beobachten sind, könnte daran liegen, dass PMMA zwischen den Säulen schneller geätzt wird als auf den Säulen. Diese These wird durch die Tatsache gestützt, dass bei hohen Säulen (z.B. Säulen 9 und 10 in Tabelle 7) der Höhenunterschied viel größer ausfällt als bei kleineren. Analog zu der AFM-Aufnahme unter hoher Vergrößerung, die nach Spincoating mit PMMA erstellt wurde (vgl. Abb. 55, S. 86), wurden auch nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma die Oberflächen unter hoher Vergrößerung untersucht. Dabei wurden ähnliche Beobachtungen festgestellt. Hohe Säulen scheinen frei von PMMA zu sein, wohingegen kleinere mit Polymer bedeckt sind.

2.2.3. Silanisierung und Fixierung von Gold-Nanoteilchen

Zur kovalenten Anbindung von Gold-Nanoteilchen an die Siliziumsäulenspitzen muss die Oberfläche funktionalisiert werden. In Anlehnung an Arbeiten zur Fixierung von Clustern und Kolloiden auf unterschiedlichen Oberflächen [173], wurde als funktionalisierendes Molekül (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (3-MPTMS) verwendet. Die Silanisierung wurde auf zwei Wegen durchgeführt: aus der Lösung und aus der Gasphase. Als zu fixierende Gold-Nanoteilchen wurden in Wasser lösliche 18-nm Kolloide mit Citrathülle und in Dichlormethan lösliche Au_{55} -Cluster eingesetzt (vgl. Kap. B3, S. 23).

2.2.3.1. Vorversuche an unstrukturierten Siliziumoberflächen

Durch Vorversuche an unstrukturierten Siliziumoberflächen wurde untersucht, wie gut die nass- und trockenchemischen Silanisierungen mit 3-MPTMS zur Fixierung von Gold-Nanoteilchen geeignet sind. Bei den verwendeten unstrukturierten Siliziumoberflächen handelt es sich um Siliziumwafer, die vor der Silanisierung durch Behandlung mit einem Sauerstoffplasma oxidiert wurden. Die Oxidation wurde mit 10 min genauso lange durchgeführt wie die der nanostrukturierten Siliziumoberflächen nach dem RIE-Prozess. Vor den Silanisierungen wurde die Siliziumoberfläche kurz mit Wasser abgespült und mit Stickstoff abgeblasen. Abb. 57 zeigt, wie die Ausbildung der kovalenten Bindungen zwischen oxidierter Siliziumoberfläche und Silanmolekülen stattfindet.

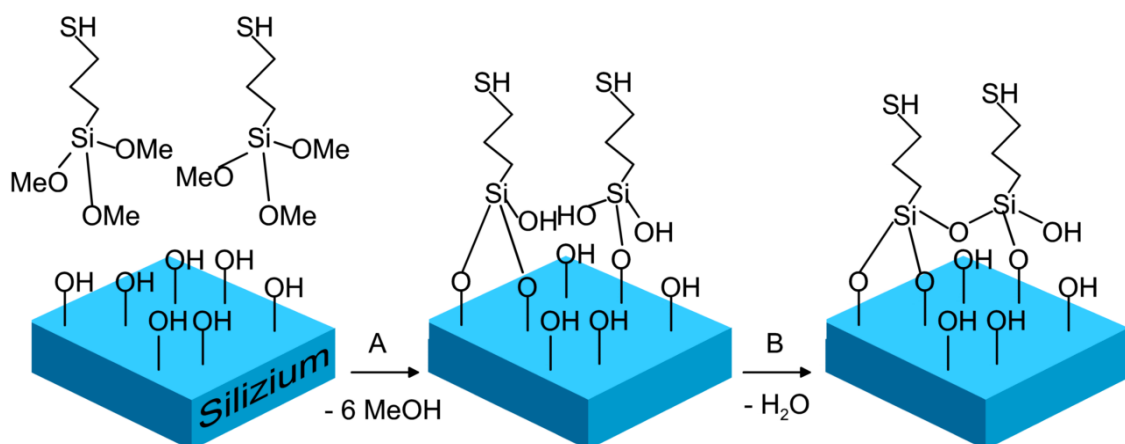


Abb. 57 Prinzip-Zeichnung der Anbindung von 3-MPTMS an oxidierten Siliziumoberflächen.

Mit Hilfe des Oxidationsprozesses wird erreicht, dass die Siliziumoberfläche mit einem amorphen Siliziumoxid bedeckt wird. Durch das Abspülen mit Wasser wird

gewährleistet, dass ein dünner Wasserfilm auf der Siliziumoberfläche liegt und sich Hydroxylgruppen auf der Oberfläche bilden. Die Methoxysilane, die sich der Siliziumoxid-Oberfläche nähern, können mit dem Wasser unter Abspaltung von Methanol zu Silanolen reagieren. Die gebildeten Silanole bzw. die noch nicht umgesetzten Methoxysilane reagieren in einer Kondensationsreaktion mit den Hydroxylgruppen an der Siliziumoberfläche (A). Dadurch werden kovalente Si-O-Si-Bindungen zwischen der Siliziumoberfläche und den Silanmolekülen ausgebildet, während Wasser bzw. Methanol abgespalten wird. Da 3-MPTMS über drei Methoxy-Gruppen verfügt, können bis zu drei kovalente Bindungen zur Siliziumoberfläche ausgebildet werden. Daneben können auch Kondensationsreaktionen mit benachbarten Silanmolekülen unter Entstehung von Disiloxangruppen stattfinden (B). Es kommt zur Ausbildung von quervernetzenden Si-O-Si-Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen. Diese Polymerisationsreaktionen können bewirken, dass sich kein monomolekularer Film aus einzelnen Silanmolekülen bildet. Finden diese quervernetzenden Reaktionen verstärkt statt, kann sich ein Netzwerk aufbauen, so dass eine Schicht aus polymerisiertem Silan auf der Siliziumoberfläche entsteht.

Über die Thiolgruppe des 3-MPTMS Moleküls kann eine Bindung zu Gold-Nanoteilchen ausgebildet werden. Aufgrund der hohen Thiophilie von Gold können sehr stabile S-Au-Bindungen ausgebildet werden. Die Liganden der Gold-Teilchen, wie Citrate und Triphenylphosphin ($P(C_6H_5)_3$) bei den verwendeten 18-nm Kolloiden bzw. den Au_{55} -Clustern, können durch den Schwefel verdrängt werden. Dadurch können Kolloide und Cluster fest auf verschiedenen Oberflächen angebunden werden.

Zur nasschemischen Silanisierung wird eine Lösung aus Mercaptosilan und Heptan hergestellt, in die Siliziumwafer unter Schutzgas-Atmosphäre eingetaucht werden. Bei trockenchemischen Verfahren aus der Gasphase nach [174] kann auf die Herstellung einer Lösung aus Silan verzichtet werden. Das Silan wird unverdünnt eingesetzt. Es verdampft langsam, wird von einem Argon-Strom mitgerissen und scheidet sich auf der Siliziumoberfläche ab, um dort mit der Oberfläche zu reagieren (vgl. Kap. E2, S. 128).

Silanisierung aus Lösung und Fixierung von Gold-Nanoteilchen

Gereinigte und mit Sauerstoffplasma behandelte Siliziumwafer wurden für 20 min in eine Lösung aus Mercaptosilanen in Heptan eingetaucht. Direkt anschließend wurden die Wafer in die Lösung der Gold-Nanoteilchen überführt. Dabei betrug die Verweildauer im Fall wasserlöslicher 18-nm Kolloide 4 h. Durch diese lange Zeit sollte gewährleistet werden, dass die Thiofunktionen des Silans die Citrathülle der Kolloide durchdringen und an die Goldatome binden konnten. Im Fall der Fixierung der in Dichlormethan löslichen Cluster betrug die Zeiten zwischen 5 und 20 min. Alle Schritte fanden hierbei in Stickstoffatmosphäre statt, um eine Reaktion des Silans mit Luftsauerstoff oder Wasser zu vermeiden. Nach durchgeführter Fixierung wurden die Siliziumwafer aus den Lösungen herausgenommen und abgespült, um lose anhaftende Goldteilchen zu entfernen.

Nach erfolgter Fixierung der Gold-Nanoteilchen wurden die Oberflächen im AFM untersucht. Abb. 58 zeigt AFM-Aufnahmen von auf Siliziumoberflächen gebundenen Kolloiden.

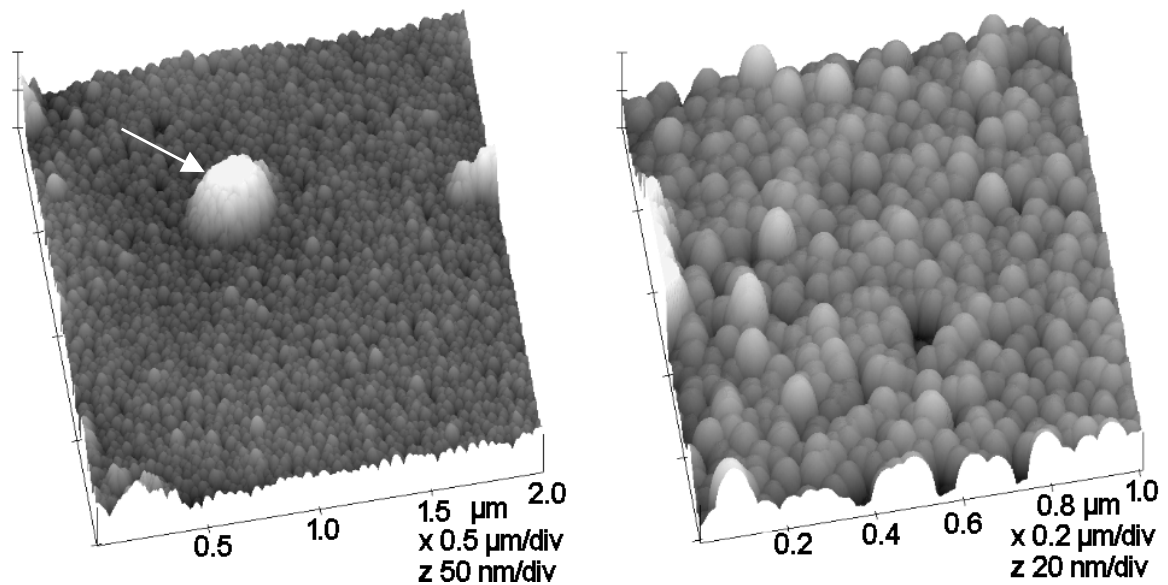


Abb. 58 AFM-Aufnahmen von 18-nm Goldkolloidlagen auf nasschemisch silanisierten Siliziumoberflächen. Links: $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$, rechts: $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$. Der Pfeil (linkes Bild) weist auf eine große Erhebung, die sich auf der Kolloidmonolage befindet.

Zu erkennen ist die Ausbildung einer Monolage aus Kolloiden. Die Höhe der Teilchen liegt mit $17,2 \pm 1,3 \text{ nm}$ im erwarteten Bereich. Messungen über größere Flächen auf verschiedenen Stellen der Oberfläche zeigten, dass die Ausbildung dieser Kolloidschichten nicht auf kleine Bereiche beschränkt ist.

Allerdings erkennt man auf der Oberfläche Erhebungen über 100 nm und Durchmessern von bis zu 500 nm. Beispielhaft ist dies im linken Teil der Abb. 58 gezeigt (mit Pfeil markiert). Dabei könnte es sich um Kolloidagglomerate und/oder um polymerisiertes Silan handeln.

Der Abstand der Kolloide untereinander in der Monolage beträgt im Mittel etwa 50 nm. Dies bedeutet, dass die im AFM abgebildete dichte Packung durch die Geometrie der Spitze vorgetäuscht wird. REM-Aufnahmen bestätigen dies.

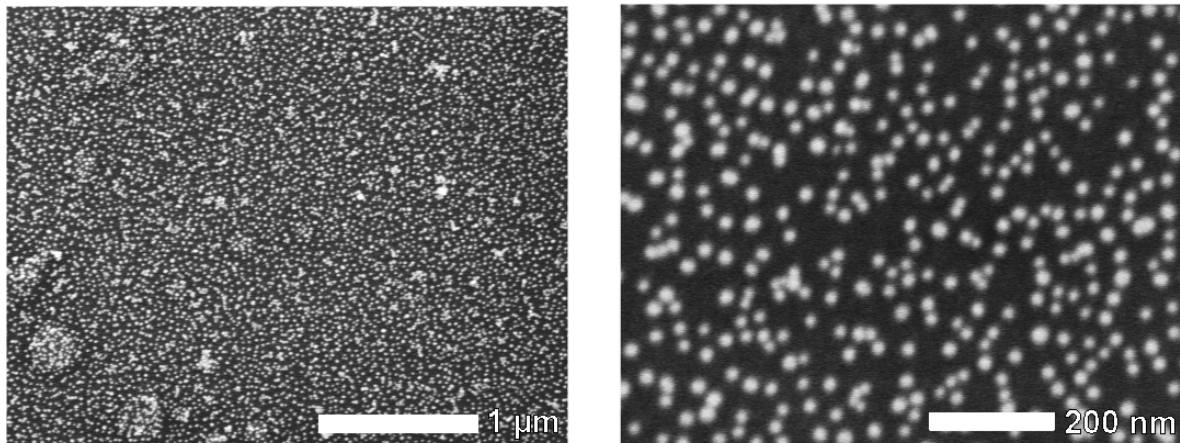


Abb. 59 REM-Aufnahmen von 18 nm-Goldkolloidlagen auf nasschemisch silanisierten Siliziumoberflächen.

Anhand der REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Kolloide keine dichteste Packung ausbilden. Es scheiden sich einzelne voneinander separierte Kolloide auf den silanisierten Siliziumoberflächen ab. Der Bedeckungsgrad kann mit etwa 16 % angegeben werden.

Um die Qualität der Silanschicht besser untersuchen zu können, wurden Siliziumwafer nach der nasschemischen Silanisierung in Lösungen mit geringerer Kolloidkonzentration getaucht. Wegen der geringen Konzentration wurde der Bedeckungsgrad erwartungsgemäß vermindert, wodurch die unter den Kolloiden liegende Silanschicht für die AFM-Spitze zugänglich war. Abb. 60 zeigt AFM-Aufnahmen von solchen Oberflächen.

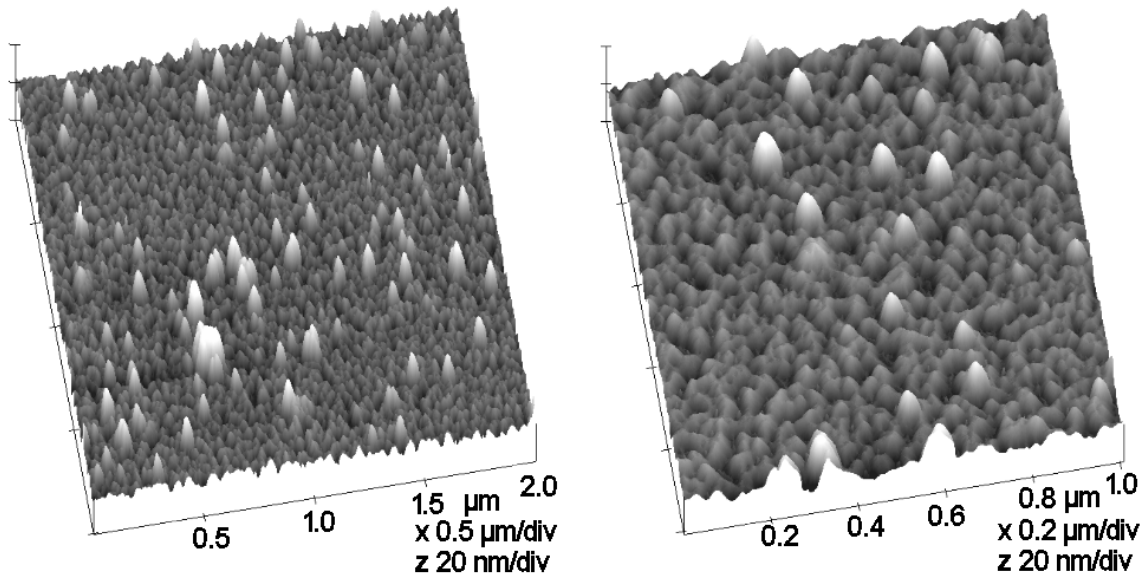


Abb. 60 AFM-Aufnahmen von nasschemisch erzeugten Silanschichten mit vereinzelten fixierten Goldkolloiden. Links: $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$, rechts: $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$.

Deutlich ist der geringere Bedeckungsgrad gegenüber in den vorherigen Aufnahmen (Abb. 58, S. 91) zu erkennen. Die Kolloide, als helle Strukturen erkennbar, bedecken nur einen kleinen Teil der gesamten Fläche. Bei höherer Vergrößerung (rechter Teil der Abbildung) fällt auf, dass die Oberfläche eine unregelmäßige, netzartige Struktur aufweist. Hierbei handelt es sich um das aufgebrauchte Silan, das die Siliziumoberfläche offensichtlich nicht vollständig bedeckt und eine netzartige Struktur ausbildet. Die mittlere Höhe dieser Schicht wurde gegen die nicht-silanisierte Siliziumoberfläche zu $5,8 \pm 0,7 \text{ nm}$ bestimmt. Ferner war es möglich, durch geringfügige Erhöhung der Schwingungsamplitude während der AFM-Messung diese Silanschicht zu verschieben. Daraus kann geschlossen werden, dass sich keine festhaftende Monolage aus Silan auf der Siliziumoberfläche bildet (vgl. Abb. 57, S. 89). Vielmehr treten Kondensationsreaktionen von Silanen untereinander, die zu quervernetzenden Si-O-Si-Bindungen führen, in den Vordergrund. Durch diese Polymerisationsreaktionen entsteht eine dicke und nicht festhaftende Schicht auf den Siliziumoberflächen.

Die Höhen der fixierten Kolloide wurden ebenfalls gegen die freie Siliziumoberfläche gemessen und lag mit $17,7 \pm 1,5$ nm im Bereich der eingesetzten Kolloide. Es ist demnach anzunehmen, dass die Kolloide in die Netzmaschen der Silanschicht bis auf die Siliziumoberfläche einsinken und durch die Thiolgruppen am Silan angebunden werden können (Abb. 61).

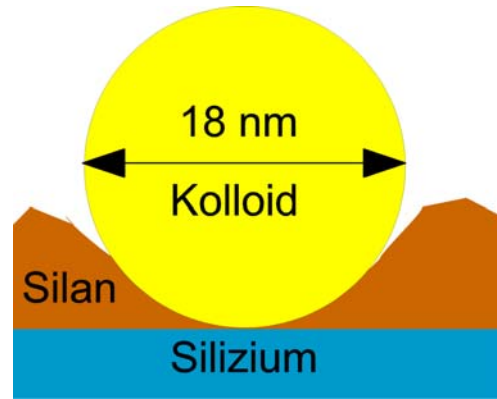


Abb. 61 Fixierung von 18-nm Kolloiden auf nasschemisch silanisierten Siliziumoberflächen.

Geht man von einer durchschnittlichen Höhe von 6 nm der nasschemisch erzeugten Silanschicht und von Kolloiddurchmessern von etwa 18 nm aus, steht mehr als ein Drittel der Gesamtfläche des Kolloids zur Fixierung zur Verfügung.

Neben Kolloiden wurden $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster auf nasschemisch silanisierten Oberflächen aufgebracht und mittels AFM untersucht.

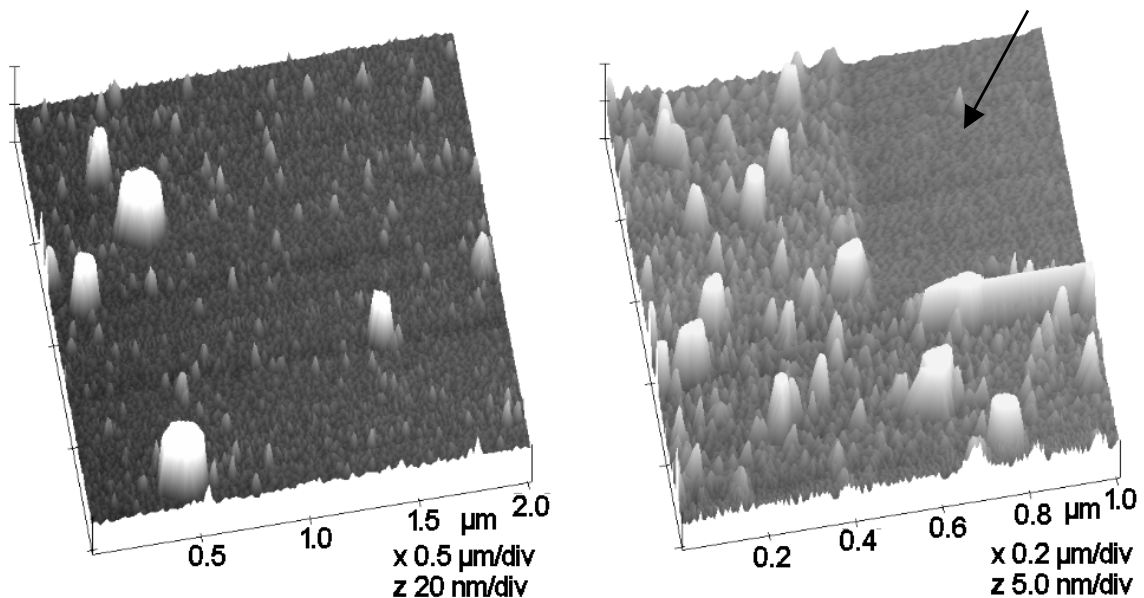


Abb. 62 AFM-Aufnahmen von Au_{55} -Clusterlagen auf nasschemisch silanisierten Siliziumoberflächen. Links: $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$, rechts: $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$. Der Pfeil markiert den freigeschobenen Bereich.

Abb. 62 zeigt AFM-Aufnahmen von Siliziumoberflächen, die nasschemisch silanisiert und in Clusterlösung getaucht wurden. Neben den großen Teilchen sind kleinere Erhöhungen zu erkennen. Bei beiden sollte es sich um Agglomerate aus Clustern handeln. Durch Aufbringen einer höheren Kraft während des Rasterns mit dem AFM wurde ein Teil der Schicht entfernt (in der rechten Aufnahme mit Pfeil markiert). Zurück bleibt eine Oberfläche, deren Rauheit in der Größenordnung derjenigen von reinen Siliziumoberflächen liegt. Es steht daher zu vermuten, dass es sich hierbei um die freigelegte Siliziumoberfläche oder um eine dünne Rest-Silanschicht handelt. Die Höhe zwischen dem freigeschobenen Bereich und der Schicht liegt im Bereich von <2 nm bis etwa 4 nm.

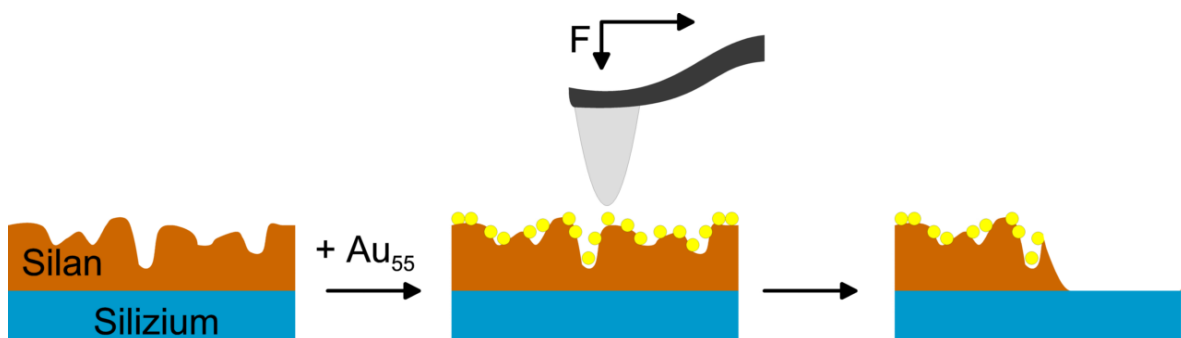


Abb. 63 Schematische Darstellung der Abscheidung von Au_{55} -Clustern auf nasschemisch silanisierten Siliziumoberflächen.

Die schematische Darstellung zeigt, wie die Beobachtungen gedeutet werden können. Die Siliziumoberfläche wird silanisiert und anschließend in die Clusterlösung getaucht. Die Cluster liegen in den Mulden und auf den Anhöhen der netzartigen Oberfläche. Nach Kratzen mit der AFM-Spitze werden Cluster und nicht festhaftendes Silan beiseite geschoben.

Genauere Untersuchungen der Silanschicht zeigten, dass deren Struktur sowie deren Höhe variieren. Es konnten sowohl die Bildung von netzartigen Strukturen, wie in Abb. 60, S. 93 gezeigt, als auch geschlossene Schichten beobachtet werden. Gemessen gegen die freie Siliziumoberfläche konnten Höhen von unter 2 bis über 6 nm ermittelt werden.

Bei den im Vergleich zu den 18 nm-Kolloiden deutlich kleineren Clustern treten aufgrund der variierenden Höhe der Silanschicht gravierende Abbildungsschwierigkeiten auf. Die Cluster scheiden sich sowohl in den Mulden als auch auf den Anhöhen ab. Dadurch können sie aufgrund der AFM-Spitzengeometrie nicht mehr zweifelsfrei nachgewiesen werden (Abb. 64).

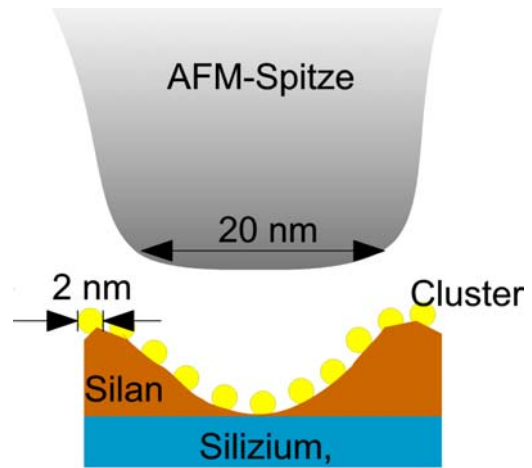


Abb. 64 Fixierung von Au_{55} -Clustern auf nasschemisch silanisierten Siliziumoberflächen.

Die Anbindung von Gold-Nanoteilchen auf nasschemisch silanisierten, unstrukturierten Siliziumoberflächen ergab aufgrund dieser Resultate nur teilweise zufriedenstellende Ergebnisse. Die Ausbildung einer monomolekularen, fest haftenden Schicht aus Silanmolekülen konnte nicht beobachtet werden. Während die Abscheidung und der Nachweis von Kolloiden auf Siliziumsäulen möglich erscheint, ist dies bei der Verwendung von Clustern offensichtlich nicht der Fall.

Silanisierung aus der Gasphase und Fixierung von Gold-Nanoteilchen

Da eine nasschemische Silanisierung hinsichtlich der Abscheidung von Clustern keine überzeugenden Resultate ergab, wurde eine Silanisierung aus der Gasphase durchgeführt, sodass Lösungsmiteleinflüsse unterbunden wurden.

Die Siliziumoberflächen wurden wie bei der nasschemischen Silanisierung gereinigt und mit Sauerstoffplasma und Wasser behandelt. Die Proben wurden in die Silanisierungsapparatur unter Argonatmosphäre eingeschleust und dem Silandampf ausgesetzt (vgl. Kap. E2, S. 128). Die Menge des Silans und des Argon-Gasflusses betragen 20 μL bzw. 1000 sccm. Direkt nach erfolgter Silanisierung wurden die Oberflächen im AFM untersucht.

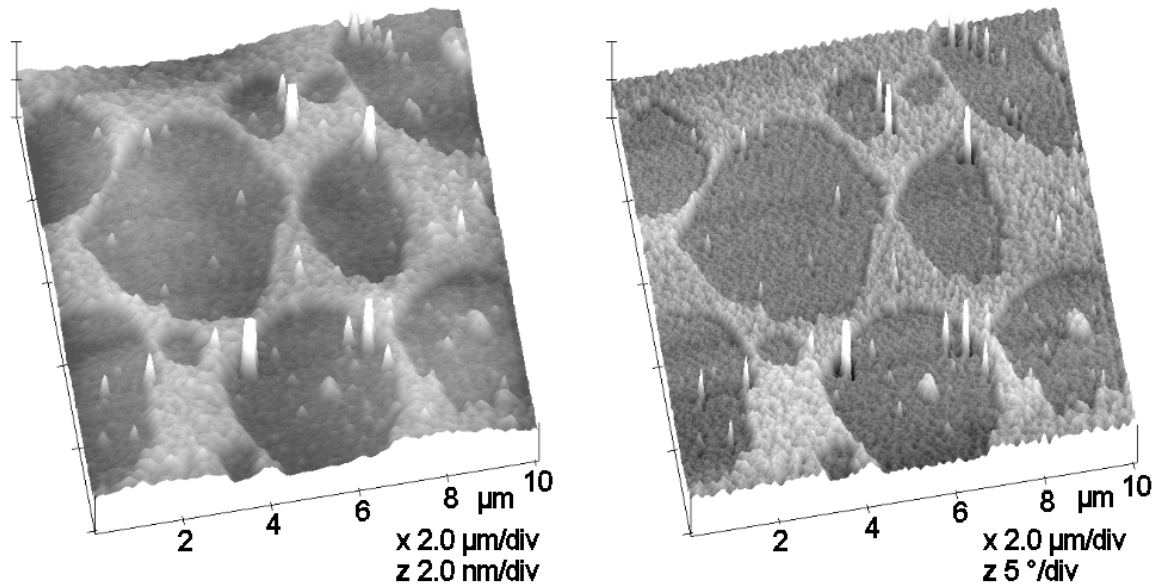


Abb. 65 AFM-Aufnahmen von Siliziumoberflächen, die trockenchemisch für 1 h silanisiert wurden. Links: Topografische Abbildung. Rechts: Abbildung des Phasenkontrast-Bildes.

Abb. 65 (links) zeigt die Topografie einer für die Dauer von 1 h silanisierten Siliziumoberfläche. In der Aufnahme ist zu sehen, dass sich Bereiche aus einer wenige Å dicken Silanschicht (helle Bereiche) gebildet haben. In den inselartigen freien Flächen sind kleine Erhebungen zu erkennen. Dabei scheint es sich um einzelne oder wenige Silanmoleküle zu handeln. Das Phasenkontrast-Bild (rechte Seite) liefert Abbildungen von Strukturen, die mit der Topografie übereinstimmen. Die Aufnahmen wurden im Tapping-Mode unter hoher Kraffteinwirkung aufgenommen. Dabei konnte beobachtet werden, dass auch unter sehr hoher Kraffteinwirkung die Silanschicht nicht verschoben werden konnte. Die Höhen der Schicht und der Erhebungen wurden durch Höhenprofile bestimmt.

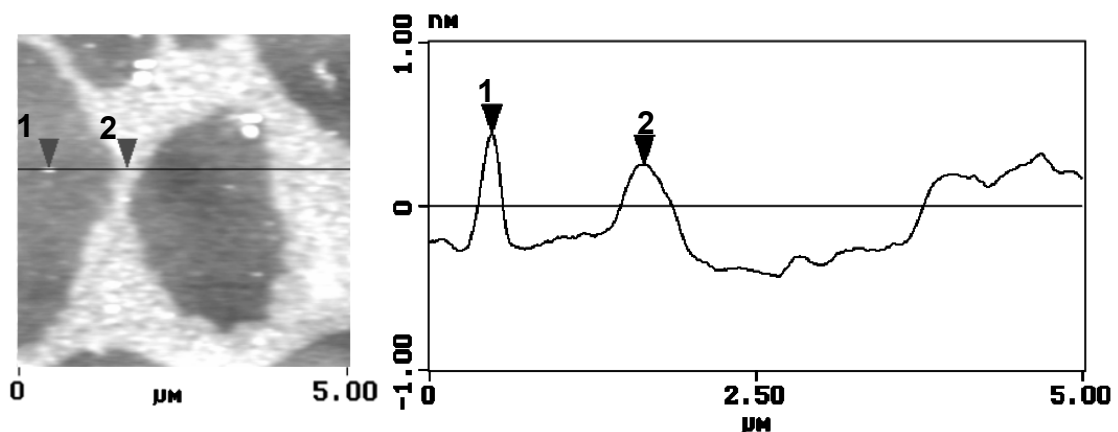


Abb. 66 Links: AFM-Aufnahme einer trockenchemisch erzeugten Silanmonolage auf Silizium

(Dauer: 1h). Die z-Skala beträgt 2 nm. Rechts: Höhenprofil über die gezogene Linie.

Abb. 66 zeigt eine AFM-Aufnahme einer über 1 h trockenchemisch silanisierten Siliziumoberfläche mit Höhenprofil über die gezogene Linie. Sowohl die einzelnen Erhebungen (1) als auch die Schicht (2) haben eine Höhe von etwa 7 Å. Es ist aufgrund der oben dargestellten Beobachtungen und der ermittelten Höhe davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine nicht-geschlossene, aber fest-haftende, monomolekulare Schicht aus Silanmolekülen handelt. Diese sind dabei über Si-O-Si-Bindungen fest mit der Siliziumoberfläche verbunden (vgl. Abb. 57, S. 89). Kondensationsreaktionen, die im Fall der nasschemischen Silanisierung auftraten und die zu dicken Schichten aus polymerisierten Silanmolekülen führten, wurden hier nicht beobachtet.

Nebenstehende Abbildung zeigt das Modell eines auf einer Siliziumoberfläche gebundenen 3-MPTMS-Moleküls. Steht es senkrecht auf der Oberfläche, so ist eine Länge von 8,8 Å zu erwarten. Weitere Berechnungen [175] zeigten, dass eine Anbindung in einem Winkel von 60° thermodynamisch begünstigt ist. Es ergibt sich danach eine Höhe von 7,6 Å. Diese stimmt mit den experimentell erhaltenen Werten sehr gut überein.

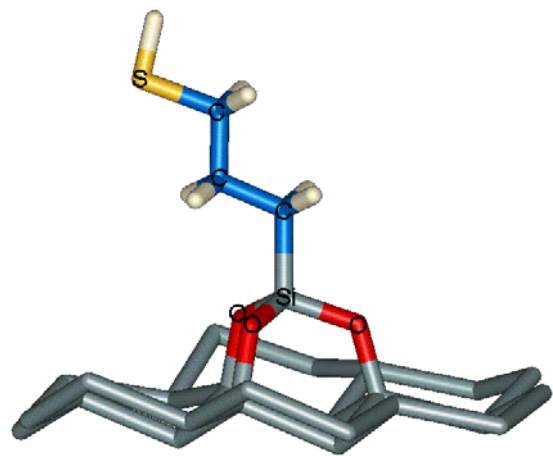


Abb. 67 Modell eines auf einer Siliziumoberfläche angebondenen 3-MPTMS-Moleküls.

Um den Bedeckungsgrad mit Silan zu erhöhen, wurden die Zeiten der Silanisierung verlängert. Nachstehende Abbildung zeigt die Ergebnisse nach 14 h und nach 16 h trockenchemischer Silanisierung.

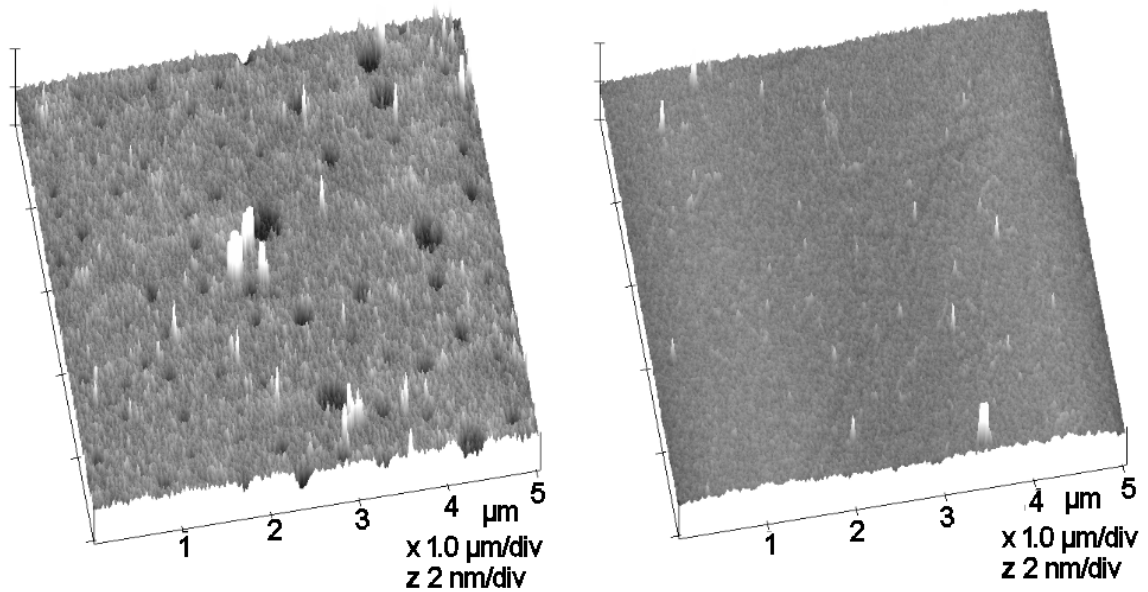


Abb. 68 AFM-Aufnahmen von trockenchemisch erzeugten Silanmonolagen auf Siliziumoberflächen. Links: nach 14 h. Rechts: nach 16 h.

Nach einer Silanisierungsdauer von 14 h hat sich eine nahezu vollständig geschlossene Silanschicht ausgebildet. Kleinere Flächen (dunkle Bereiche im linken Bild) sind noch nicht mit Silan bedeckt. Die Höhe dieser Schicht wurde wie bei den Silanisierungen zuvor zu etwa 7 \AA bestimmt. Wird die Silanisierungsdauer weiter erhöht, entwickelt sich eine vollständig geschlossene Silanschicht. Es zeigen sich nur wenige Defekte, an denen die Höhe bestimmt werden konnte. Sie beträgt ebenfalls etwa 7 \AA . Damit kann festgehalten werden, dass durch Silanisierung aus der Gasphase geschlossene, festhaftende, monomolekulare Schichten aus 3-MPTMS-Molekülen auf Siliziumoberflächen erhalten werden. Die Polymerisationsreaktionen, die im Fall der nasschemischen Silanisierungen beobachtet wurden, waren hier nicht festzustellen.

Fixierung von Kolloiden

Die trockenchemisch silanierten Siliziumoberflächen wurden 4 h in 18 nm-Goldkolloidlösungen eingetaucht, anschließend abgespült und mittels AFM untersucht. Abb. 69 gibt typische AFM-Aufnahmen wieder, die nach Silanisierung und Eintauchen erstellt wurden.

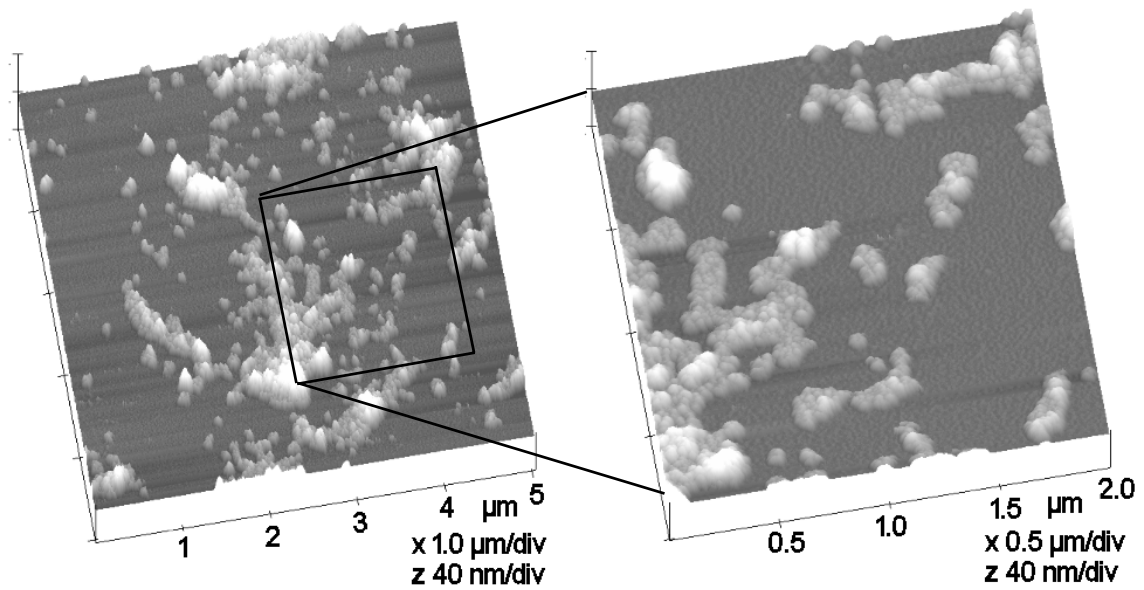


Abb. 69 AFM-Aufnahmen von 18 nm-Goldkolloiden auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen. Links: $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. Rechts: vergrößerter Ausschnitt $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$.

Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass sich keine geschlossenen Monolagen aus Kolloiden bildeten; vielmehr waren einzelne oder Ansammlungen weniger Kolloide zu beobachten. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt dies deutlich. Der Bedeckungsgrad ist gering und variiert über die Fläche stark. Hier nicht gezeigte REM-Aufnahmen bestätigten, dass der Großteil der silanisierten Siliziumoberfläche nicht von Kolloiden bedeckt war. Neben der Ausbildung von partiellen Monolagen sind Mehrfachlagen auszumachen, wie die AFM-Aufnahme mit Höhenprofil in Abb. 70 zeigt.

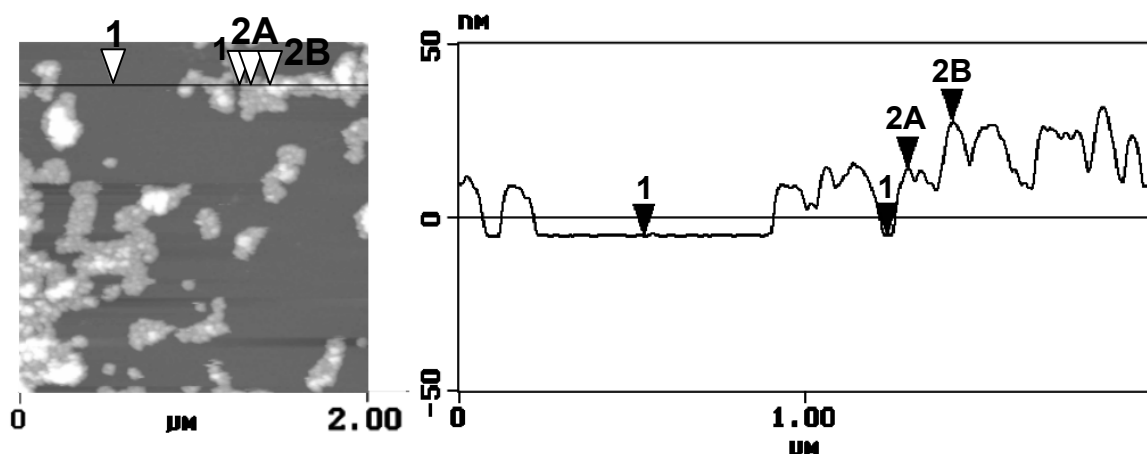


Abb. 70 Links: AFM-Aufnahme von 18 nm-Goldkolloiden auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen. Die z-Skala beträgt 100 nm. Rechts: Höhenprofil über die gezogene Linie.

Bei den Stellen, die mit 1 im Höhenprofil gekennzeichnet sind, handelt es sich um silanisierte Siliziumoberflächen. Höhenmessungen ergaben, dass Monolagen aus Kolloiden (2A) mit einer Höhe von $16,9 \pm 0,9$ nm entstehen. Daneben wurden auch Mehrfachlagen gebildet. Dies wird am Beispiel der Bildung einer Doppellage (2B) mit einer Höhe von $33,8 \pm 1,5$ nm gezeigt. Um den Bedeckungsgrad der Oberflächen mit Kolloiden zu erhöhen, wurden verschiedene Parameter variiert, die in Tabelle 8 zusammengefasst werden.

Tabelle 8 Variation der Parameter zur Abscheidung von Kolloiden auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen.

	Parameter
Silanisierung	Dauer (12 h bis 24 h)
	Menge (10 μ L bis 30 μ L)
	Argon-Gasfluss (300 bis 1000 sccm)
Eintauchen in Kolloidlösung	Dauer (2 h bis 12 h)
	Rührgeschwindigkeit (0 bis 120 U min^{-1})
	Konzentration (anhand der Farbtönung von hellrot bis dunkelrot)

Es konnte keine Abhängigkeit der aufgezeigten Parameter hinsichtlich des Bedeckungsgrads mit Kolloiden festgestellt werden. Es war nicht möglich, geschlossene Monolagen aus Kolloiden auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen herzustellen. Eine schematische Darstellung der Fixierung von Kolloiden auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen zeigt Abb. 71.

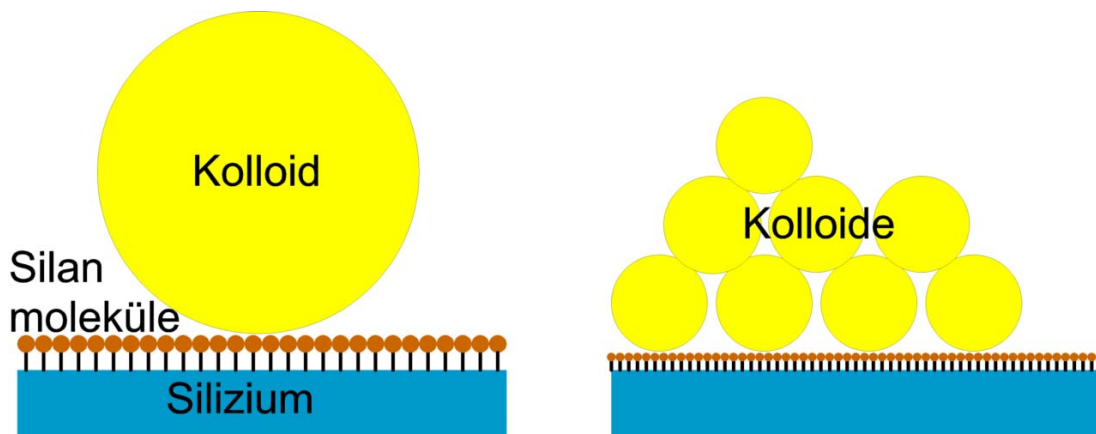


Abb. 71 Schematische Darstellung der Fixierung von 18 nm Goldkolloiden auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen

Der Grund für den schlechten Bedeckungsgrad könnte die geringe zur Anbindung zur Verfügung stehende Fläche sein. Kolloide können im Vergleich zur nasschemisch aufgetragenen Silanschicht nur mit einer zu ihrer Größe vergleichsweise kleinen Fläche an die Silanmoleküle anbinden. (linke Seite in Abb. 71). Durch attraktive Wechselwirkungen von Kolloiden untereinander entstehen bevorzugt Mehrfachlagen (rechte Seite in Abb. 71).

Fixierung von Clustern

Neben Versuchen zur Anbindung von Kolloiden wurden trockenchemisch silanisierte Siliziumoberflächen in Clusterlösungen getaucht und untersucht. Abb. 73 zeigt AFM-Aufnahmen, die nach Silanisierung über 14 h und Eintauchen in Clusterlösung für 5 min erstellt wurden.

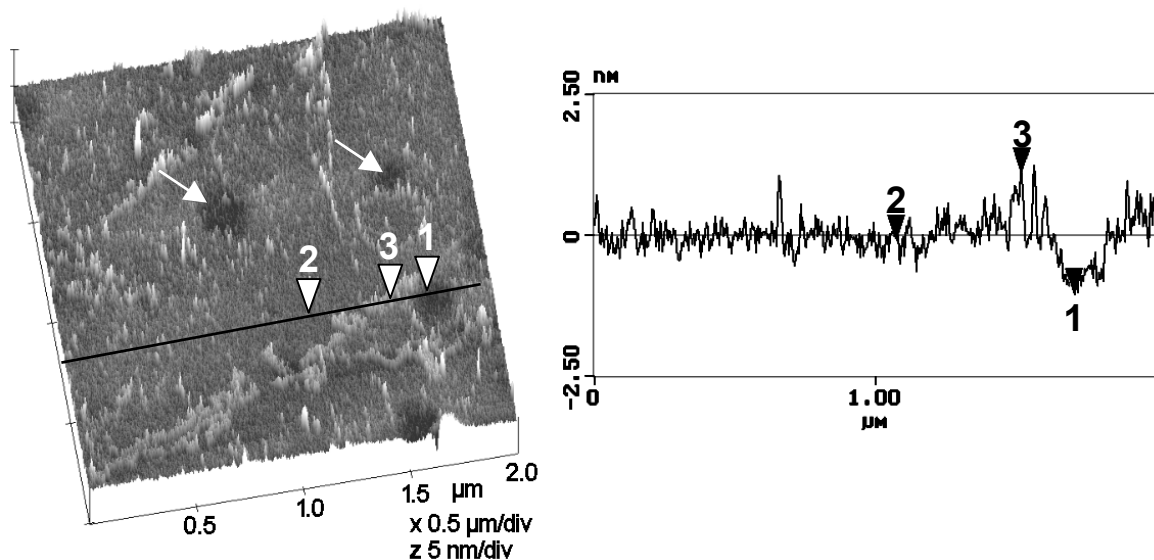


Abb. 72 Links: AFM-Aufnahme von Au_{55} -Clustern, die auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen fixiert wurden. (Dauer der Silanisierung: 14 h, Dauer des Eintauchprozesses: 5 min). Rechts: Höhenprofil über die gezogene Linie. Die Pfeile weisen auf Löcher in der Silanmonolage.

Zu erkennen sind eine nahezu vollständig geschlossene Silanschicht und einzelne Cluster auf der Schicht. Die Pfeile in der AFM-Aufnahme weisen auf Flächen hin, die durch das Silan nicht belegt wurden (vgl. Abb. 68 links, S. 99). Im Höhenprofil wurde die Höhe der Silanschicht zu etwa 6 bis 7 Å bestimmt (zwischen 1 und 2). Die Höhe zwischen dem silanfreien Bereich (1) und der Erhebung (3) betrug etwa 2,5 nm, was dem Clusterdurchmesser entspricht.

Um den Bedeckungsgrad mit Clustern zu erhöhen wurde die Silanisierungsdauer auf bis zu 16 h ausgedehnt. Dadurch wurde eine geschlossene Silanschicht gebildet. Ferner wurde die Reaktionsdauer mit der Clusterlösung auf 20 min erhöht. Abb. 73 zeigt AFM-Aufnahmen von Oberflächen, die mit diesen Parametern erhalten wurden.

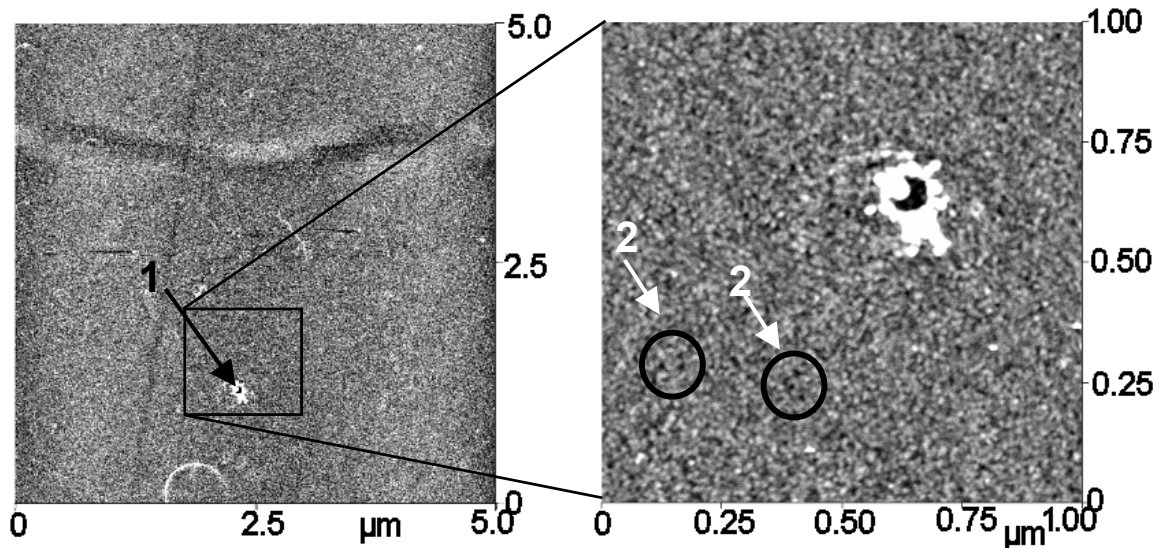


Abb. 73 AFM-Aufnahmen von Monolagen aus Au_{55} -Clustern, die auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen fixiert wurden (Dauer der Silanisierung: 16 h, Dauer des Eintauchprozesses: 20 min). Die z-Skala beträgt in beiden Aufnahmen 2 nm. Die Pfeile zeigen auf markante Bereiche.

Es ist eine geschlossene Oberfläche zu erkennen, deren Rauheit im Nanometer-Bereich liegt. Nur an vereinzelt Stellen sind kleinere Defekte auszumachen, wie z.B. Stelle 1 in der linken Aufnahme. Bei hoher Vergrößerung kann die Rauheit der Oberfläche deutlich erkannt werden (rechts). Durch die hohe Ortsauflösung können selbst kleinere Löcher in der Schicht, wie die Stellen 2 in der rechten Aufnahme, abgebildet werden.

In Abb. 74 wird das Höhenprofil entlang einer durch die im AFM abgebildeten Rauheit gezogenen Linie gezeigt.

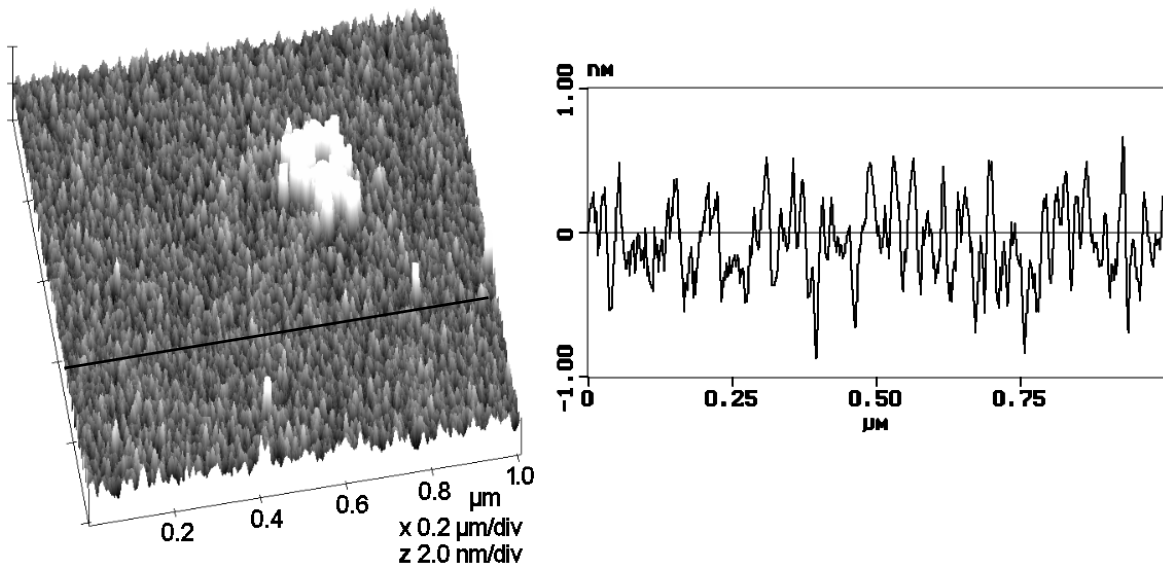


Abb. 74 Links: AFM-Aufnahme einer Monolage aus Au_{55} -Clustern, die auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen fixiert wurden. Rechts: Höhenprofil über die gezogene Linie. Die z-Skala beträgt 2 nm.

Die Höhe der Rauheit liegt in der Größenordnung von 1 – 2 nm. Dies deutet darauf hin, dass sich eine geschlossene Monolage aus Goldclustern auf den silanisierten Siliziumoberflächen abgeschieden hat. Genauere Höhenmessungen ergeben sich, wenn mit der AFM-Spitze unter hoher Krafteinwirkung über die Strukturen gerastert wird (Abb. 75).

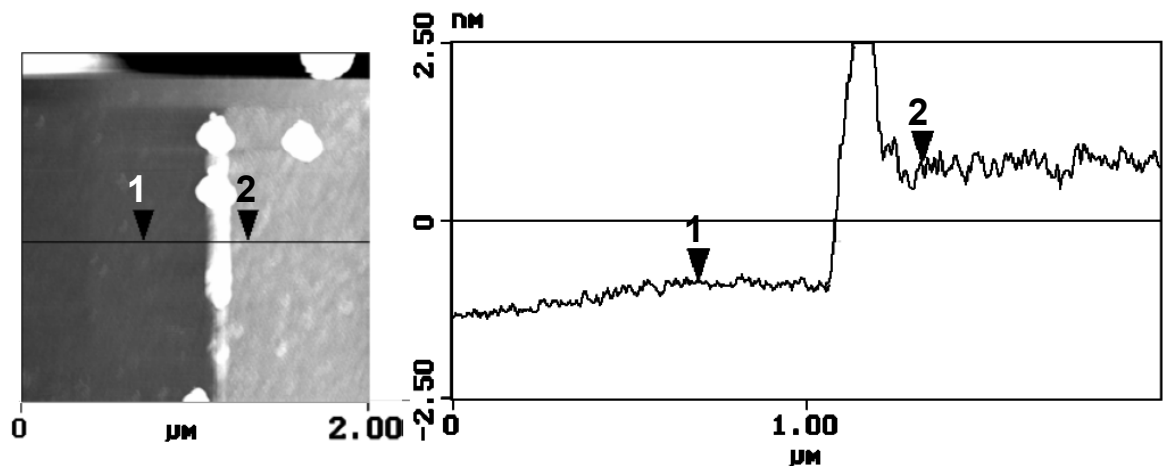


Abb. 75 AFM-Aufnahmen von Monolagen aus Au_{55} -Clustern, die auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen fixiert wurden. Zu sehen ist der mit der AFM-Spitze freigeschobene Bereich (links). Rechts: Höhenprofil über die gezogene Linie. Die z-Skala beträgt 5 nm. Der Höhenunterschied zwischen den Stellen 1 und 2 beträgt etwa 1,7 bis 1,8 nm.

In der AFM-Aufnahme ist zu erkennen, dass eine Schicht weggeschoben wurde. Allerdings musste dazu die Schwingungsamplitude deutlich über den Normalwert erhöht werden. Die Höhe zwischen der freien Oberfläche (Stelle 1) und der nicht weggeschobenen Schicht (Stelle 2) kann mit etwa 1,7 bis 1,8 nm angegeben werden. Untersuchungen des freigeschobenen Bereichs ergaben, dass es sich aufgrund der Rauheit und des unterschiedlichen Phasenkontrastes nicht um Silizium handelt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass es das aufgebrauchte Silan ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass ein Cluster durch das Anbinden des Silans die Hälfte seiner Ligandhülle verliert, reduziert sich seine ursprüngliche Größe von 2,1 nm auf 1,75 nm. Dieser Zahlenwert deckt sich sehr gut mit den gefundenen Höhenangaben. Um Gewissheit zu bekommen, dass es sich tatsächlich um Clustermonolagen handelt, wurden die Oberflächen im REM untersucht.

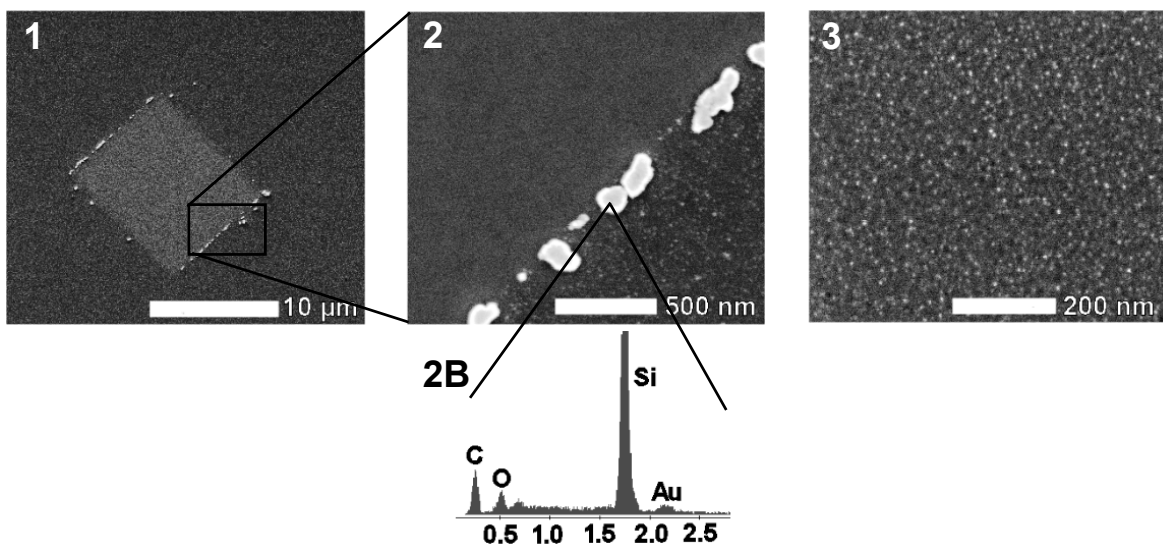


Abb. 76 REM-Aufnahmen von Monolagen aus Au_{55} -Clustern, die auf trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen fixiert wurden. 1: Abbildung des mit der AFM-Spitze freigeschobenen Bereichs. 2A: Vergrößerter Ausschnitt von 1. 2B: Ausschnitt des EDX-Spektrums, das von der Anhäufung aus Bild 2A erstellt wurde. Dabei sind die Intensitäten gegen die Energie in keV aufgetragen. 3: Aufnahme von der mit Clustern bedeckten Fläche unter hoher Vergrößerung.

Abb. 76 zeigt mehrere REM-Aufnahmen einer trockenchemisch silanisierten und in Clusterlösung getauchten Siliziumoberfläche. Bild 1 zeigt den mit der AFM-Spitze freigelegten Bereich. Deutlich ist ein Kontrast zwischen den unterschiedlichen Flächen zu erkennen. Dies kann auch in den hier nicht gezeigten in Aufnahmen,

die durch Rückstreuielektronen erstellt wurden, beobachtet werden. Es ist ein Hinweis auf einen vorhandenen Materialkontrast zwischen der Schicht und dem Untergrund.

EDX-Messungen ergaben, über die betrachtete Fläche gesehen, kein eindeutiges Goldsignal. Cluster sind, wie vergleichende Untersuchungen ergaben, erst ab 2 Clustermonolagen mittels EDX flächenhaft nachweisbar. Aus diesem Grund wurden EDX-Messungen von den Schichtanhäufungen durchgeführt (Bilder 2A und 2B). Dabei war bei einer Energie von etwa 2,2 keV ein Goldsignal zu detektieren. In Bild 3 ist eine weitere Vergrößerung der Probenoberfläche zu sehen. Es fallen kleine helle Punkte auf, die über die gesamte Probenoberfläche verteilt sind. Aufgrund ihrer geringen Größe können die Cluster im REM nicht mehr sicher als einzelne Teilchen abgebildet werden. Der beobachtete Kontrast ist jedoch als Materialkontrast zu deuten, was den Schluss nahe legt, dass es sich hier um Goldcluster handelt.

Zusammenfassung der Vorversuche

Im Fall der Silanisierung aus Lösung schied sich eine etwa 2 bis 6 nm dicke, nicht-geschlossene, vernetzte und nicht festhaftende Silanschicht auf der Siliziumoberfläche ab. 18 nm-Goldkolloide bildeten darauf Monolagen. Die kleineren Cluster hingegen schieden sich in den Mulden und auf den Anhöhen der Polymerschicht ab, wodurch ihr Nachweis erschwert wurde.

Durch den trockenchemischen Prozess entstanden monomolekulare, festhaftende Silanschichten, die mit zunehmender Silanisierungsdauer die gesamte Siliziumoberfläche bedeckten. An dieser etwa 7 Å dicken Schicht konnten Kolloide nur über eine kleine Fläche anbinden. Dadurch hafteten nur wenige Kolloide auf den silanisierten Oberflächen. Neben der geringeren Fläche könnte die Dicke der Ligandhülle der Kolloide eine Anbindung verhindern. Teilweise wurden auch Mehrfachlagen beobachtet.

Cluster hingegen bildeten geschlossene Monolagen auf der trockenchemisch erzeugten Silanschicht (Abb. 77).

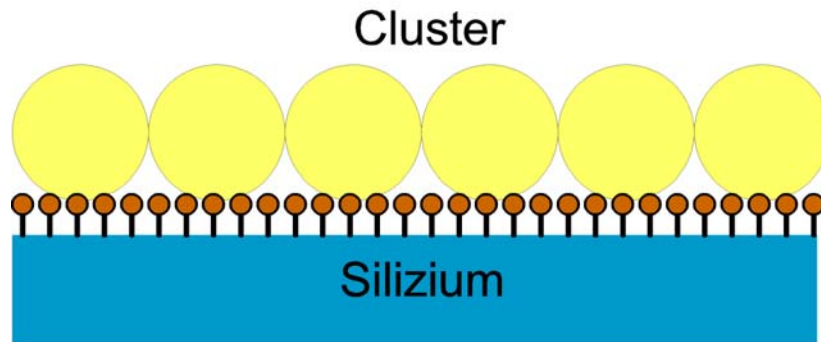


Abb. 77 Schematische Darstellung der Fixierung von Au_{55} -Clustern auf trockenchemisch silanisierter Siliziumoberflächen.

Die Cluster konnten im AFM über die Topografie und über Höhenmessungen nachgewiesen werden. Aus REM-Untersuchungen konnte aufgrund des Materialkontrastes und aus EDX-Daten von zusammengeschobenen Bereichen geschlossen werden, dass sich Cluster auf den silanisierter Oberflächen befanden. Laut diesen Ergebnissen ist davon auszugehen, dass sich Monolagen aus Au_{55} -Clustern gebildet haben.

2.2.3.2. Funktionalisierung der Silizium-Nanostrukturen

Die Ergebnisse aus den Vorversuchen wurden genutzt, um Gold-Nanoteilchen auf den Silizium-Nanosäulen zu fixieren. Auf die Anbindung von Goldclustern auf nasschemisch silanisierter Siliziumoberflächen wurde verzichtet, da aufgrund der undefinierten Struktur der Silanschicht ein Nachweis von angebundenen Clustern mittels REM und AFM nicht möglich erschien. Im Fall der trockenchemischen Silanisierung wurden sowohl Kolloide als auch Cluster eingesetzt.

Fixierung von Kolloiden auf nasschemisch silanisierter Silizium-Nanosäulen

Die nanostrukturierten Siliziumoberflächen, mit PMMA beschichtet und mit Sauerstoffplasma behandelt, (vgl. Kap C2.2.2, S. 86), wurden nasschemisch silanisierter und für 4 h in Kolloidlösung getaucht. Die PMMA-Schicht wurde hierbei noch nicht entfernt. Anschließend wurden die Oberflächen im REM untersucht.

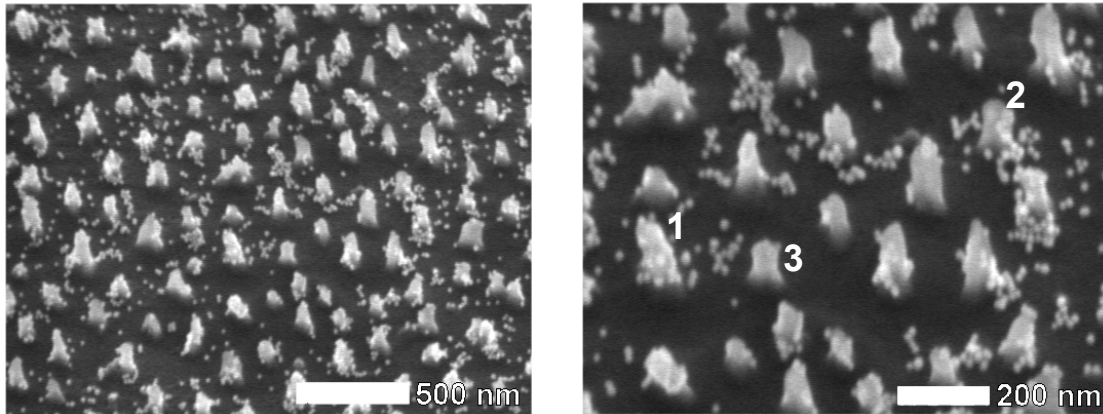


Abb. 78 REM-Aufnahmen unter einer Probenverkipfung von 45° einer mit PMMA beschichteten nanostrukturierten Siliziumoberfläche nach nasschemischer Silanisierung und Eintauchen in eine Kolloidlösung.

Abb. 78 zeigt typische REM-Aufnahmen von mit Kolloiden belegten nanostrukturierten Siliziumoberflächen. Es sind Kolloide zu erkennen, die sowohl an den Säulen als auch zwischen den Säulen haften. Aufgrund des hohen Materialkontrasts können die Kolloide auf den Säulen nachgewiesen werden, wie z.B. im Fall der Säulen 1 und 2 in der rechten Aufnahme. Auf der Säule 3 scheinen sich hingegen keine Kolloide zu befinden. EDX-Messungen bekräftigten diese Annahmen. So wurde an den Säulen 1 und 2 in Abb. 78 ein Goldsignal nachgewiesen, wohingegen bei der Säule 3 kein Gold zu detektieren war.

Anschließend wurden die mit PMMA beschichteten, nanostrukturierten Siliziumoberflächen in Aceton getaucht. Dadurch sollte das PMMA aufgelöst und auf dem PMMA anhaftende Kolloide abgespült werden. Dies konnte allerdings nicht beobachtet werden. Die aufgebrachte PMMA-Schicht war nach der nasschemischen Silanisierung nicht mehr in Aceton löslich. Auch Verwendung von anderen Lösungsmitteln, in denen sich PMMA gut löst, wie z.B. Chlorbenzen und Dichlormethan, sowie Erwärmen bis zu den Siedepunkten der Lösungsmittel zeigten keine Wirkung.

Untersuchungen zur Erklärung dieses Phänomens wurden an unstrukturierten, mit PMMA beschichteten Siliziumoberflächen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die nasschemisch abgeschiedene Silanschicht ein Auflösen des PMMA verhinderte. Offensichtlich konnte aufgrund der Dicke und der Struktur der Silanschicht kein Angriff des Lösungsmittels auf die darunter liegende PMMA-Schicht erfolgen. Somit konnte nicht erreicht werden, dass sich die unerwünschten Kolloide zwischen den Säulen ablösen.

Fixierung von Kolloiden und Clustern auf trockenchemisch silanisierten Silizium-Nanosäulen

Im ersten Schritt wurde das Auflösungsverhalten von trockenchemisch silanisierten PMMA-Schichten untersucht. Dazu wurden nanostrukturierte Siliziumoberflächen mit PMMA beschichtet, trockenchemisch silanisiert und für 4 h in Kolloidlösungen getaucht. An vereinzelt Stellen konnten Kolloide zwischen den Säulen mittels REM nachgewiesen werden. Nach Eintauchen in Aceton wurden diese Stellen erneut untersucht. Kolloide konnten nicht mehr detektiert werden. Dies bedeutet, dass der Lift-Off-Prozess funktionierte: PMMA löste sich auf und anhaftende Kolloide wurden abgelöst.

Wie in Kap. C2.2.3.1, S. 89 beschrieben, binden auf trockenchemisch silanisierten, unstrukturierten Siliziumoberflächen nur vereinzelt Kolloide an. Da im Fall des nanostrukturierten Siliziums die Fläche der Säulenspitzen, bezogen auf die gesamte Oberfläche, sehr gering ist, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Kolloid auf einer Säulenspitze haftet, ebenfalls sehr gering. Tatsächlich konnten auch keine Kolloide auf den Säulenspitzen gefunden werden.

Bei der Belegung von trockenchemisch silanisierten PMMA-Oberflächen mit Clustern wurde ebenfalls beobachtet, dass der Lift-Off-Prozess von PMMA erfolgreich durchgeführt werden konnte. Als Lösungsmittel fungierte in diesem Fall Dichlormethan, in welchem die Cluster gelöst waren. Dies bedeutet, dass bereits beim Eintauchen der Probe in die Clusterlösung das PMMA zwischen den Säulen mitsamt angebondenen Silanmolekülen abgelöst wurde. Dadurch konnten keine Cluster zwischen den Säulen an die Siliziumoberfläche anbinden.

Aufgrund des hohen Bedeckungsgrads der unstrukturierten, silanisierten Siliziumoberflächen mit Clustern sollten sich auf von PMMA befreiten, silanisierten Säulenspitzen Cluster befinden. Der Nachweis gestaltete sich allerdings äußerst schwierig. Können Cluster auf planer, unstrukturierten Siliziumoberfläche unter hoher Vergrößerung aufgrund des Materialkontrasts zwischen Silizium und Gold im REM gerade noch detektiert werden, ist dies auf den Siliziumsäulen nicht mehr der Fall. Aufgrund des starken Kantenkontrasts der Säulen ist keine Aussage bzgl. eines Materialkontrasts mehr möglich. EDX-Messungen an einzelnen Clustern sind, wie bereits erwähnt, ebenfalls nicht durchführbar.

Mittels AFM wurde versucht, eine mögliche Anbindung von Clustern durch Höhenbestimmung gleicher Säulen vor und nach Belegung mit Clustern nachzuweisen. Im Fall der Anwesenheit von Clustern auf den Säulen, sollten sich die Höhen der einzelnen Säulen um wenige Nanometer ändern. Höhenbestimmungen einzelner Säulen durch Histogramme und durch Höhenprofile zeigten allerdings, dass die Fehler stets größer waren als der Durchmesser eines einzelnen Clusters.

Aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeit von Goldclustern und Silizium könnte sich durch Messungen mittels STM zeigen, ob sich Cluster auf den Säulenspitzen befinden. In Zusammenarbeit mit Dr. Zhang, Arbeitskreis Prof. Hartmann, Universität Saarbrücken, wurden nanostrukturierte Siliziumoberflächen mit und ohne Cluster vermessen. Die Abbildung der Säulenstrukturen verursachte dabei große messtechnische Probleme. Es konnte kein konstanter Tunnelstrom zwischen Spitze und Probenoberfläche eingestellt werden. Die Spitze war entweder mit der Probenoberfläche in direktem Kontakt oder entfernte sich zu weit von ihr. Gründe für dieses Verhalten können vielfältig sein. Zum einen wurden die Siliziumsäulen durch Behandlung mit einem Sauerstoffplasma erzeugt. Dadurch entstand im Vergleich zur nativen eine dickere Oxidschicht, wodurch die Leitfähigkeit des Siliziums herabgesetzt wurde. Ferner waren die Cluster durch isolierende Silanmoleküle an die Oberfläche gebunden, was ebenfalls die für die STM-Messungen notwendige Leitfähigkeit beeinträchtigte. Die Hauptursache lag allerdings in den Geometrien der Siliziumsäulen im Vergleich zu den verwendeten STM-Spitzen.

Ein direkter Nachweis von auf Säulenspitzen angebondenen Clustern durch REM, AFM und STM war somit nicht möglich. Aus diesem Grund wurde versucht, indirekt auf die Anwesenheit von Clustern auf den Säulenspitzen zu schließen. Dazu wurden in speziellen Versuchen Siliziumsäulen vor der Silanisierung und der Belegung mit Clustern mit der AFM-Spitze mit hoher Kraft beiseite geschoben. Es blieben flache, nur wenige Nanometer hohe Stümpfe stehen, deren Oberflächen frei von PMMA waren. Nach anschließender Behandlung mit Sauerstoffplasma und trockenchemischer Silanisierung wurde die Probe in Clusterlösung getaucht und erneut an dieser Stelle vermessen. Abb. 79 zeigt AFM-Aufnahmen des entsprechenden Bereichs.

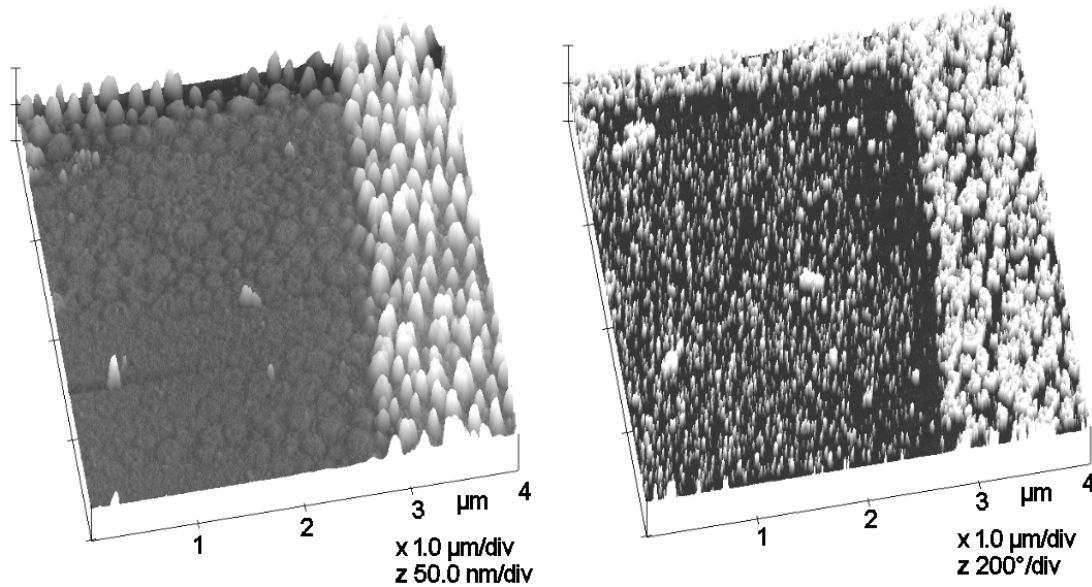


Abb. 79 AFM-Aufnahmen des freigeschobenen Bereichs nach trockenchemischer Silanisierung der nanostrukturierten Siliziumoberflächen und nach Eintauchen in Clusterlösung. Links: Topografische Abbildung. Rechts: Phasenkontrast-Bild.

In der topografischen Aufnahme (linke Seite) ist der freigeschobene Bereich zu erkennen. Deutlich sind die nach dem Kratzen stehen gebliebenen etwa 2 nm hohen Säulenstümpfe zu erkennen. Im Phasenkontrast-Bild sieht man im freigeschobenen Bereich helle Strukturen, die sich im Kontrast deutlich vom Untergrund unterscheiden. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei diesen Strukturen um einzelne Cluster handelt. Abb. 80 zeigt Aufnahmen unter höherer Vergrößerung.

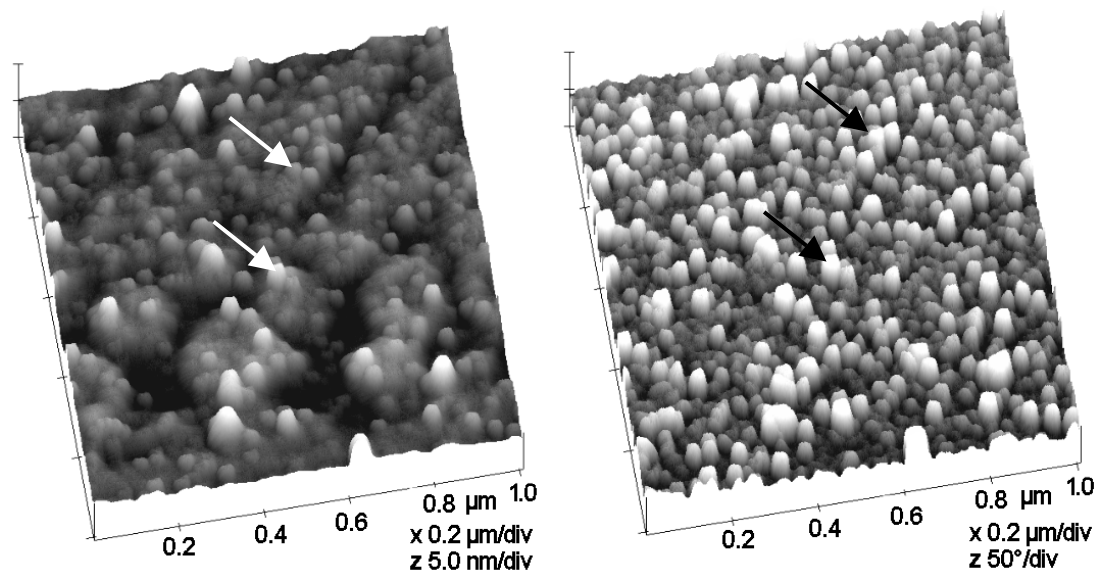


Abb. 80 AFM-Aufnahmen von Au_{55} -Clustern auf trockenchemisch silanisierten Säulenstümpfen. Links: Topografische Abbildung. Rechts: Phasenkontrast-Bild. Die Pfeile weisen auf einzelne Cluster.

In der topografischen Abbildung sind sowohl auf den Säulenstümpfen als auch zwischen ihnen Erhebungen zu erkennen. Deren Höhen betragen etwa 1,5 bis 2,5 nm und liegen damit in der Größenordnung der Cluster. In der Phasenkontrast-Aufnahme sieht man deutlich helle Punkte, die mit der Topografie-Aufnahme übereinstimmen (in beiden Aufnahmen durch Pfeile markiert). Diese Strukturen werden mit der AFM-Spitze zusammen geschoben (Abb. 81).

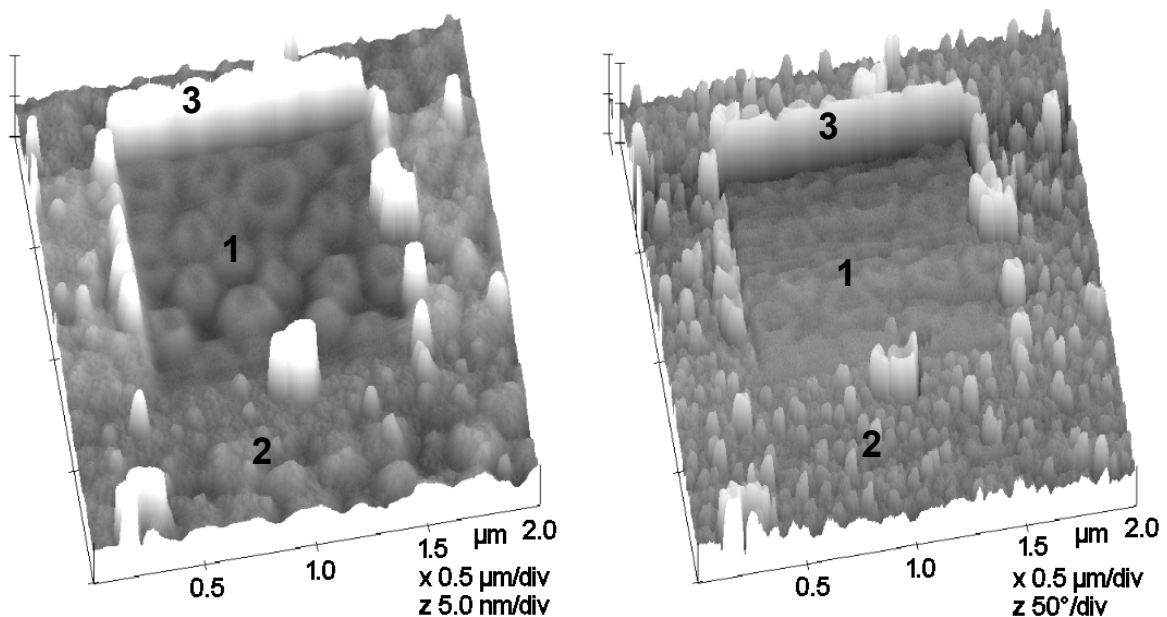


Abb. 81 AFM-Aufnahme von Au₅₅-Clustern auf trockenchemisch silanisierten Säulenstümpfen. Links: Topografische Abbildung des freigeschobenen Bereichs. Rechts: Phasenkontrast-Bild. Bereich 1: Säulenstümpfe, Bereich 2: Bereich mit fixierten Clustern, Bereich 3: Anhäufung.

In der AFM-Aufnahme sind deutlich freigeschobene Säulenstümpfe (1) und einzelne Cluster (2) zu erkennen. Daneben sind die Anhäufungen (3) zu sehen, von denen EDX-Spektren aufgenommen wurden. Dabei konnte ein Signal bei einer Energie von etwa 2,2 keV beobachtet werden, das auf die Anwesenheit von Gold zurückzuführen ist.

Um festzustellen, ob sich Cluster auch auf den ursprünglichen Säulenspitzen befinden, wurden auf derselben Probe nach der Silanisierung und nach dem Eintauchen in Clusterlösung Siliziumsäulen mit der AFM-Spitze beiseite geschoben (vgl. Abb. 79, S. 111). Anschließend wurden an diesen Anhäufungen EDX-Messungen zur Bestimmung von Gold durchgeführt. In der Tat wurde bei der zur erwartenden Energie von 2,2 keV ein Signal detektiert. Da zwischen den

Säulen aufgrund des Lift-Off-Prozesses von PMMA keine Goldcluster vorhanden waren, kann es sich nur um Au₅₅-Cluster von den Säulenspitzen handeln.

2.3. Zusammenfassung der Funktionalisierungsergebnisse

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit Gold-Nanoteilchen auf Silizium-Nanostrukturen. Dabei sollten ausschließlich die Säulenspitzen mit wenigen, im Idealfall einzelnen Teilchen belegt werden, wohingegen die restliche Säulenfläche sowie die Säulenzwischenräume frei bleiben sollten.

Um dies zu erreichen, wurden zwei Verfahren untersucht. Das erste beschäftigte sich mit der Herstellung von goldbedeckten Siliziumsäulen. Nach Funktionalisierung des Goldes mit Dithiolen bestand die Möglichkeit, dass Gold-Nanoteilchen ausschließlich auf die mit Gold bedeckten Siliziumsäulenspitzen anbinden. Um goldbedeckte Siliziumsäulen herzustellen, mussten, ausgehend von den freigeätzten PMMA-Säulen, mehrere Aufdampfungs- und Lift-Off-Prozesse durchgeführt werden. Im ersten Schritt wurde Chrom auf die PMMA-Säulen aufgedampft. Anschließend wurden in einem Lift-Off-Prozess die PMMA-Säulen mitsamt anhaftendem Chrom abgelöst, so dass eine Lochstruktur im PMMA entstand. Dabei stellte sich heraus, dass sich Chromreste in den Löchern befanden, die nicht vollständig entfernt werden konnten. Dadurch konnten die nachfolgenden Schritte, die das Aufdampfen von Gold und den Lift-Off-Prozess von Chrom einschlossen, nicht wie vorgesehen durchgeführt werden. Aus diesem Grund konnten keine goldbedampften Siliziumsäulen erzeugt werden, die zu einer selektiven Anbindung von Gold-Teilchen nötig wären.

Im zweiten Verfahren wurden die Flächen zwischen den Silizium-Nanostrukturen mit PMMA bedeckt. Siliziumsäulen, die aus dieser Schicht herausragten, konnten in nachfolgenden Prozessschritten funktionalisiert und mit Gold-Teilchen belegt werden. Ein Lift-Off-Prozess des PMMA löste die Gold-Teilchen ab, die zwischen den Säulen auf dem PMMA gebunden waren.

Dazu wurde im ersten Schritt PMMA durch Spincoating auf die nanostrukturierten Siliziumoberflächen aufgeschleudert. Aufgrund der breiten Höhenverteilung der Siliziumsäulen ragten höhere aus der PMMA-Schicht heraus, während kleinere von PMMA bedeckt wurden. Um zu gewährleisten, dass die Säulenspitzen frei von PMMA waren, wurden die Oberflächen kurzzeitig mit einem Sauerstoffplasma

behandelt. Anhand der unterschiedlichen Kontraste der Säulen in den AFM-Aufnahmen wurde darauf geschlossen, dass höhere Säulen an deren Spitze frei von PMMA waren.

Zur Anbindung von Gold-Nanoteilchen wurden die Säulenspitzen durch Mercaptosilan (3-MPTMS) funktionalisiert. Die Silanisierung wurde auf zwei Wegen durchgeführt: aus der Lösung und aus der Gasphase. Als Gold-Nanoteilchen wurden in Wasser lösliche 18-nm Kolloide mit Citrathülle und in Dichlormethan lösliche $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster eingesetzt.

In Vorversuchen wurden an unstrukturierten Siliziumoberflächen nass- und trockenchemische Silanisierungen und die Anbindung von Gold-Nanoteilchen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass sich bei der nasschemischen Silanisierung eine etwa 2 bis 6 nm dicke, netzartige Schicht aus polymerisiertem Silan auf den Siliziumoberflächen bildete. Durch die AFM-Spitze konnten die Schichten mit geringer Kraft verschoben werden, was den Schluss zulässt, dass sich keine festen Si-O-Si-Bindungen zwischen Substrat und Silan ausbildeten. In die Netzmaschen dieser Schicht konnten Kolloide einsinken und Monolagen bilden. Aufgrund der netzartigen Struktur der Schicht konnten angebundene Cluster nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Bindungsstärke der Cluster an die Schicht war gering: es reichte eine geringe Kraft aus, um die Cluster mit der AFM-Spitze zu verschieben.

Im Fall der trockenchemischen Silanisierung wurden perfekte, festhaftende Silanmonolagen auf Siliziumoberflächen erzeugt. Bei kurzen Silanisierungszeiten konnte die Ausbildung einer Silanschicht beobachtet werden, die nicht die gesamte Oberfläche bedeckte. Nach Erhöhung der Silanisierungsdauer auf 16 h wurde die Siliziumoberfläche vollständig mit Silan bedeckt. Die Höhe der Schicht konnte mittels AFM zu 7 Å bestimmt werden. Damit stimmten die experimentell ermittelte Höhe sowie die Höhe, die sich aus Modellrechnungen von auf Siliziumoberflächen angebundene 3-MPTMS Molekülen ergab, überein.

Auf diese monomolekularen Silanschichten wurden Kolloide und Cluster abgeschieden. Im Fall der Abscheidung von Kolloiden zeigte sich, dass nur vereinzelt Kolloide auf den silanisierten Oberflächen angebonden wurden. Es entstand im Gegensatz zur nasschemisch aufgetragenen Silanschicht keine Kolloidmonolage. Als Grund dafür wurde die geringe Dicke der trockenchemisch

erzeugten Silanschicht angesehen. Die den Kolloiden zur Verfügung stehende Fläche zur Anbindung an die Silanmoleküle war weit geringer als dies bei der dickeren nasschemisch erzeugten Silanschicht der Fall war. Hingegen konnte die Anbindung von Clustern erfolgreich durchgeführt werden. Bei kurzen Eintauchzeiten in die Clusterlösung konnte die Abscheidung einzelner Cluster auf den Oberflächen beobachtet werden. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer konnten geschlossene, festhaftende Clustermonolagen erzeugt werden, die die gesamte Siliziumoberfläche bedeckten. Durch AFM-, REM- und EDX-Untersuchungen wurde die Existenz von Clustern zweifelsfrei nachgewiesen.

Auf nanostrukturierten Siliziumoberflächen, die mit PMMA bedeckt wurden, wurden nach nasschemischer Silanisierung Kolloide abgeschieden. Dabei konnten aufgrund des unterschiedlichen Materialkontrasts zwischen Gold und Silizium Kolloide auf den Säulen mittels REM nachgewiesen werden. Die auf die PMMA-Oberflächen nasschemisch aufgetragenen Silanschichten verhinderten jedoch ein Auflösen des PMMA und somit ein Ablösen der Kolloide in den Bereichen zwischen den Säulen.

Weiterhin wurden Abscheidungen von Kolloiden auf trockenchemisch silanisierten PMMA-Oberflächen durchgeführt. In diesem Fall konnte der Lift-Off-Prozess beobachtet werden, d.h. Kolloide zwischen den Säulen konnten abgelöst werden. Aufgrund der geringen Fläche der Säulenspitzen bezogen auf die gesamte Oberfläche und des schlechten Bedeckungsgrads von trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen mit Kolloiden konnten keine Kolloide auf den Säulenspitzen nachgewiesen werden.

Der Nachweis von Clustern auf trockenchemisch silanisierten Spitzen der Siliziumsäulen erwies sich als äußerst schwierig. Ein direkter Nachweis mittels AFM, REM oder STM gelang nicht. Die Anwesenheit von Clustern auf den Säulenspitzen wurde jedoch auf indirektem Weg gezeigt. Dazu wurden Siliziumsäulen nach deren Belegung mit Clustern mit der AFM-Spitze unter hoher Kraftereinwirkung beiseite geschoben. Durch EDX-Messungen an den erhaltenden Anhäufungen konnte dort Gold nachgewiesen werden. Da durch den Lift-Off-Prozess die Cluster zwischen den Säulen abgelöst wurden, kann das Signal nur von Goldclustern stammen, die sich vor dem Entfernen der Säulen auf den Säulenspitzen befanden.

D Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, einzelne $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster auf Silizium-Nanostrukturen abzuscheiden. Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Erzeugung der für die Abscheidung von Clustern benötigten Silizium-Nanostrukturen durch Verwendung nanoporösen Aluminiumoxids als strukturgebende Maske. Im zweiten Teil wurde gezeigt, wie die erzeugten Silizium-Nanosäulen ausschließlich an deren Spitze mit Goldteilchen belegt werden können.

Zur Herstellung von nanostrukturiertem Silizium unter Verwendung von nanoporösem Aluminiumoxid wurden zwei Verfahren genutzt. Das erste Verfahren beruht auf der Herstellung von nanoporösem Aluminiumoxid durch Anodisierung von auf Siliziumoberflächen aufgedampften Aluminiumschichten. Aufgrund der ungünstigen Korngrößenverteilung der aufgedampften Aluminiumschichten war es nicht möglich, die zur Strukturierung erforderlichen durchgehenden Poren im Aluminiumoxid und damit Silizium-Nanostrukturen zu erzeugen.

Im zweiten Verfahren wurde durch Prägung die Porenstruktur des Aluminiumoxids in auf Silizium aufgeschleuderten PMMA-Schichten als Säulenstruktur abgeformt. Die erzeugte Säulenstruktur konnte anschließend durch reaktives Ionenätzen (RIE) in Silizium übertragen werden, so dass Silizium-Nanosäulen entstanden. Zur Abformung der Porenstruktur mussten zahlreiche Parameter wie Reinheit und Polierung der Aluminiumscheiben sowie Druck- und Temperaturverhältnisse während der Abformung optimiert werden. Eine Abformung der Porenstruktur konnte sowohl mit großen (80 V-Maske) als auch mit kleinen Poren (20 V-Maske) erzielt werden. Dadurch entstanden Siliziumsäulen, deren Durchmesser denen der Poren im Aluminiumoxid entsprachen. Abhängig von der Schichtdicke des aufgeschleuderten PMMA-Films wurden mittlere Höhen der PMMA-Säulen von 180 ± 40 nm bis zu 410 ± 60 nm erhalten.

Die PMMA-Restschicht zwischen den Säulen, die sich nicht in die Poren abformte, konnte durch eine kurzzeitige Behandlung (<25 s) in einem Sauerstoffplasma vollständig entfernt werden. Dabei reduzierten sich die Höhen der Säulen um durchschnittlich 20 bis 30 nm. Der Strukturübertrag in Silizium wurde durch einen RIE-Prozess in einem CF_4/H_2 -Plasma mit anschließender Behandlung mit

Sauerstoffplasma realisiert. Es entstanden kegelförmige Siliziumssäulen mit einer mittleren Höhe von 40 ± 20 nm und Basisdurchmessern < 60 nm (80 V-Maske) und < 35 nm (40 V-Maske). Während des Strukturübertrags wurden die PMMA-Säulen im RIE-Prozess schneller als erwartet abgetragen. Dadurch wurden die kegelförmige Geometrie sowie die breite Höhenverteilung der Siliziumssäulen verursacht. In speziellen Versuchen konnten durch kurzes Ätzen im CF_4/H_2 -Plasma und unter Verzicht des anschließenden Sauerstoffplasmas Siliziumssäulen erzeugt werden, die sich durch relativ konstante Höhen sowie durch Plateaus auszeichneten. Diese wiesen mit 2–3 nm jedoch nur eine geringe Höhe auf. Einen großen Einfluss auf das Ätzverhalten hatte das Sauerstoffplasma. Die Siliziumoberflächen werden dadurch stark angegriffen. Es scheint, dass geringe Mengen PMMA den Angriff des Siliziums katalytisch unter Bildung von SiO_x -Verbindungen beschleunigten.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Abscheidung von Gold-Nanoteilchen auf den Spitzen von Siliziumssäulen. Das zuerst vorgestellte Verfahren sollte die selektive Anbindung von Gold-Nanoteilchen auf goldbedeckten Siliziumsäulenspitzen nutzen. Um die mit Gold bedeckten Siliziumssäulen erzeugen zu können, waren ausgehend von den freigeätzten PMMA-Säulen verschiedene Beschichtungs- und Lift-Off-Prozesse nötig. Dieses Verfahren konnte jedoch nicht erfolgreich weitergeführt werden, da der zur weiteren Bearbeitung notwendige Lift-Off-Prozess von PMMA nicht die erforderlichen Resultate lieferte.

Zur Anbindung von Gold-Nanoteilchen ausschließlich auf Siliziumsäulenspitzen wurden im zweiten Verfahren die Flächen zwischen den Siliziumssäulen vollständig mit PMMA bedeckt. Höhere Säulen ragten aus der PMMA-Schicht heraus, während kleinere von PMMA bedeckt wurden. Um zu gewährleisten, dass die Säulenspitzen frei von PMMA waren, wurden die Oberflächen kurzzeitig mit einem Sauerstoffplasma behandelt.

Die Funktionalisierung der freigeätzten Siliziumspitzen zur Anbindung von Gold-Nanoteilchen (18-nm Kolloide und Au_{55} -Cluster) wurde mit einem Mercaptosilan (3-MPTMS) auf zwei Wegen durchgeführt: aus der Lösung und aus der Gasphase. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich im Fall der nasschemischen Silanisierung auf unstrukturierten Siliziumoberflächen eine 2 bis 6 nm dicke, z.T. netzartige Schicht aus Silan bildete. Diese Schicht war nicht fest auf der Oberfläche

gebunden, so dass kleine Kräfte ausreichten, um sie mit der AFM-Spitze zu verschieben. In die Netzmaschen der Schicht aus vermutlich polymerisiertem und relativ rauem Silan konnten Kolloide gut fixiert werden. Aufgrund der unebenen Struktur der Schicht konnten dagegen Cluster mittels AFM nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Bei der trockenchemischen Silanisierung wurden perfekte festhaftende Silanmonolagen auf unstrukturierten Siliziumoberflächen erzeugt. Während Kolloide sich darauf nur vereinzelt abscheiden ließen, wurden mit Au₅₅-Clustern geschlossene, festhaftende Clustermonolagen erzeugt, was durch AFM-, REM- und EDX-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Im Fall der nasschemischen Silanisierung der nanostrukturierten, mit PMMA beschichteten Siliziumoberflächen konnten Kolloide auf den Siliziumsäulen mittels REM anhand des Materialkontrasts zwischen Silizium und Gold nachgewiesen werden. Die Ausbildung einer festhaftenden, kompakten Silanschicht auf den PMMA-Oberflächen zwischen den Siliziumsäulen verhinderte jedoch den notwendigen Lift-Off-Prozess von PMMA. Dies hatte zur Folge, dass sich Kolloide nicht nur auf den Säulenspitzen, sondern auch zwischen den Säulen befanden. Bei trockenchemisch silanisierten Siliziumoberflächen hingegen war der Lift-Off-Prozess und damit ein Ablösen der Gold-Nanoteilchen zwischen den Säulen erfolgreich.

Ein direkter Nachweis von auf Siliziumsäulenspitzen gebundenen Clustern mittels AFM, REM oder STM gelang aufgrund der Säulen- und Spitzengeometrien bzw. der geringen Clustergröße nicht. Allerdings wurden Cluster auf den Säulenspitzen auf indirektem Weg (AFM, REM, EDX) nachgewiesen.

Durch das vorgestellte Prägeverfahren wurde eine Möglichkeit zur Erzeugung von nanostrukturierten Siliziumoberflächen mittels nanoporösem Aluminiumoxid aufgezeigt. Durch die frei einstellbare Porengröße des Aluminiumoxids konnten die zur Abscheidung von Au₅₅-Clustern notwendigen kleinen Strukturgrößen erzeugt werden. Über die Bedeckung der Zwischenräume mit PMMA wurden Cluster ausschließlich auf den Spitzen der Siliziumsäulen abgeschieden.

E Experimenteller Teil

1. Nanostrukturiertes Silizium

In diesem Kapitel wird auf das Beschichtungsverfahren und auf das Prägeverfahren eingegangen. Es werden die Funktionsweisen der verwendeten Apparaturen sowie die Grundlagen und Prinzipien der Prozesse erläutert.

1.1. Beschichtungsverfahren

Vor dem Beschichtungsprozess wurden die Wafer aus n-dotiertem Silizium (111) (spez. Widerstand = $0,003 \Omega \text{ cm}$) in $(10 \times 10) \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten und in Ethanol (p.a.) gereinigt. Es wurden sowohl Siliziumwafer mit und ohne native Oxidschicht mit Aluminium beschichtet. Um die Oxidschicht zu entfernen, wurden die Wafer für 60 s in eine HF-Lösung (HF : Ethanol : Wasser 1:1:10) eingetaucht. Danach wurden sie für 30 s in konz. HNO_3 Lösung gegeben und abschließend erneut für 60 s in die HF-Lösung getaucht, mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Einen Überblick über den Aufbau der Beschichtungsanlage gibt Abb. 82.

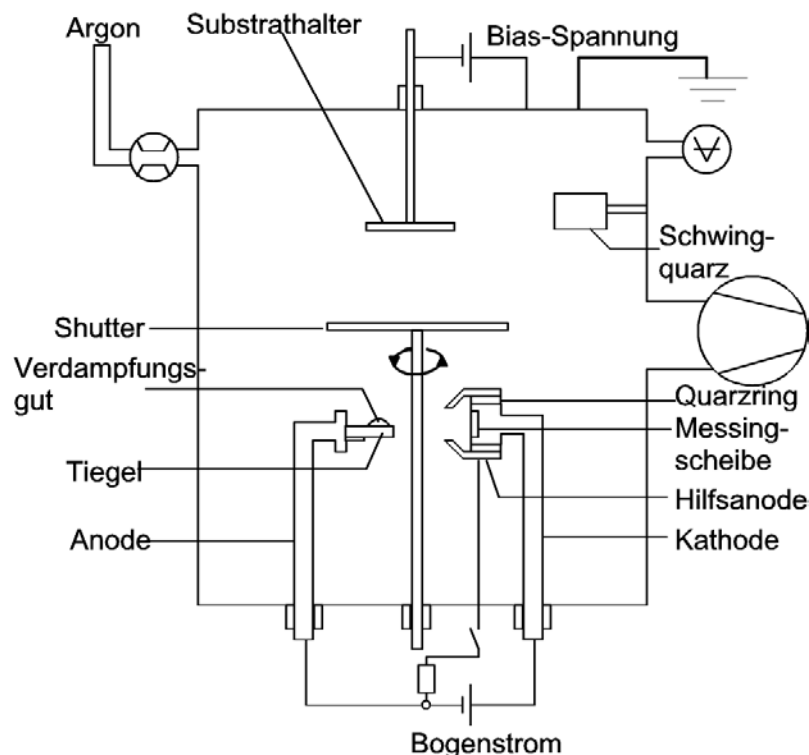


Abb. 82 Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage mit eingebauten Elektroden. Aus Gründen der Übersicht sind die Wasserkreisläufe, welche die Elektroden und den Schwingquarz kühlen, nicht eingezeichnet.

Als Beschichtungsanlage diente das Hochvakuum-Beschichtungssystem Classic 500 S der Fa. Pfeiffer Vacuum mit einem Vakuum-Pumpensystem bestehend aus der Drehschieberpumpe DUO 065 DC und der Turbomolekularpumpe TMH 1601 C sowie dem Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät IL 150. Die Turbopumpe konnte in ihrer Drehzahl (0–600 Hz) gedrosselt werden, was einen Betrieb bei höheren Drücken ($1 \cdot 10^{-1}$ mbar) erlaubte. Der Rezipient verfügte über eine Wasserversorgung, durch die es möglich war, die vakuumseitigen Oberflächen aufzuheizen bzw. abzukühlen. In den unteren Teil des Rezipienten wurden die wassergekühlten Edelstahlelektroden eingebaut. Als Kathode diente eine Scheibe aus Messing, die wassergekühlt wurde. Die Hilfsanode bestand aus einem konischen Stahlzylinder. Als Tiegel wurden Grafitiegel bzw. Wolframschiffchen verwendet, in die das Verdampfungsgut (Aluminium, >99,9 %) eingefüllt wurde. Der Abstand zwischen der Verdampfungsquelle und dem Substrathalter konnte zwischen 140 mm und 200 mm variiert werden. Zwischen Verdampfungsquelle und Substrathalter befand sich ein drehbarer Shutter, mit dem die Abscheidung des Verdampfungsguts auf das Substrat unterbrochen werden konnte. Bei Experimenten, bei denen der Beschichtungsprozess ohne Heizen des Substrats durchgeführt wurde, wurde als Substrathalter ein Edelstahlblech verwendet, auf dem die Substrate aufgeklebt wurden. In den anderen Versuchen wurden die Siliziumwaferstücke auf einen beheizbaren Block aus Bornitrid geklemmt. Ferner verfügte die Anlage über eine Argon-Gasversorgung, die über Massendurchfluss-Regler (Gasfluss bis maximal 1400 sccm) gesteuert wurde.

Für den Beschichtungsprozess wurden die gereinigten Substrate in die Kammer eingebaut und evakuiert. Zunächst wurde bei hohen Drücken (10^{-1} mbar) eine Glimmentladung aus Argonionen gezündet, um Verunreinigungen von den Substrat-Oberflächen zu entfernen. Dazu wurde die Drehzahl der Turbopumpe auf 300 Hz begrenzt und Argon (Gasfluss: 1000 sccm) eingeströmt, wodurch sich Druck von $1 \cdot 10^{-1}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-1}$ mbar einstellte. Bei einer Spannung von 700 V bis 1000 V (Hochspannungsnetzgerät PNC 3500-200, Fa. Knürr-Heinzinger) wurden die Argonatome ionisiert und trafen auf den als negativen Pol geschalteten Probenhalter. Die Dauer der Glimmentladung betrug 60 s bis 300 s. Anschließend wurde das Argonventil geschlossen und die Turbopumpe auf maximale Drehzahl

beschleunigt. Hatte sich ein Druck von $<5 \cdot 10^{-5}$ mbar eingestellt, wurde der Lichtbogen mittels einer Hilfsanode gezündet. Durch die vertikale Position von Anode und Kathode zueinander konnte der Ionisationsgrad des Plasmas eingestellt werden. Wurde die Kathode relativ zur Anode abgesenkt, trafen die aus der Kathode austretenden Ionen die Unterseite des Anodentiegels. Dadurch war der Ionisationsgrad des Plasmas gering. Wurde hingegen die Kathode nach oben gefahren, traf der Ionenstrahl direkt auf das Verdampfungsgut, wodurch der Ionisationsgrad zunahm (vgl. [169]). Der Stromfluss wurde durch einen Schweißgenerator (ISI 5 CL, Lorch) zwischen Kathode und Anode erzeugt und betrug während der Beschichtung 40 A bis 60 A. Die Beschichtungsrate war stark vom Stromfluss zwischen den Elektroden abhängig und lag für Aluminium zwischen $1,5$ und 7 nm s^{-1} . Die Schichtdicke wurde mit einem wassergekühlten Schwingquarz bestimmt, dessen Resonanzfrequenz sich in Abhängigkeit von der Menge des aufgedampften Metalls änderte. Die aufgetragenen Schichtdicken betrugen zwischen 500 nm und $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Dickere Schichten ($> 2 \text{ }\mu\text{m}$) konnten mit der Anlage nicht aufgedampft werden, da nur eine begrenzte Menge an Aluminium in die Verdampfungsquelle eingefüllt werden konnte. Während des Beschichtungsvorgangs wurde eine negative Biasspannung von 250 V bis 600 V angelegt. Nach der Beschichtung wurden die beschichteten Siliziumwafer entweder direkt anodisiert oder zunächst bei 400°C bis 550°C für 30 min bis 90 min getempert und anschließend anodisiert.

Zur Anodisierung wurden die beschichteten Siliziumwafer in eine spezielle Apparatur eingebaut (Abb. 83).

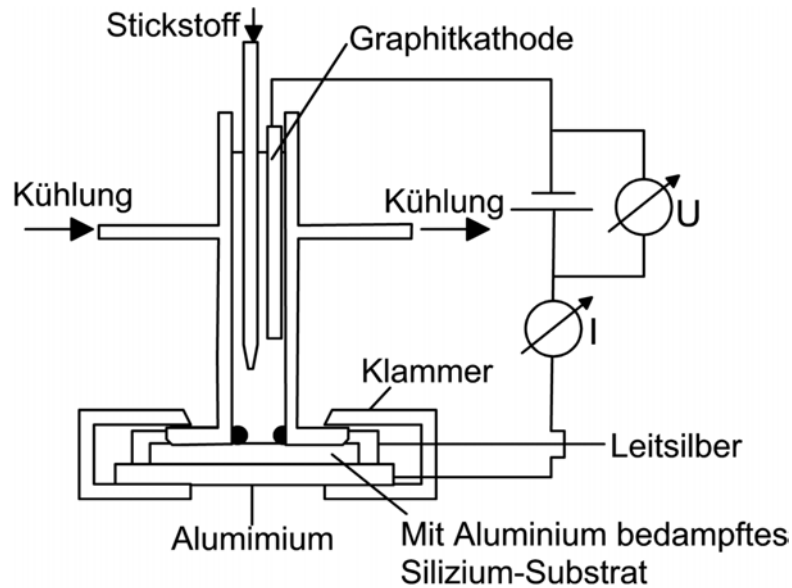


Abb. 83 Schematische Darstellung der Apparatur zur Anodisierung von auf Silizium aufgedampften Aluminiumschichten.

Zwischen einem Glasröhrchen und einem Blech aus Aluminium wurden die beschichteten Wafer eingeklemmt. Dabei wurde die Aluminiumschicht mit dem darunter liegenden Aluminiumblech mit Leitsilber verbunden. In das Röhrchen wurden die entsprechenden Elektrolyte eingefüllt. Als Elektrolyte wurden Oxalsäure ($w = 1\%$) und Oxalsäure ($w = 0,3\%$) für Anodisierungen bei 60 V bzw. 40 V verwendet. Als Kathode diente ein Graphitstab. Die Anodisierung fand bei einer Temperatur von 0°C statt und dauerte bis zu 45 min. Durch einen Stickstoffstrom wurde der Elektrolyt durchmischt.

1.2. Prägeverfahren

Vor dem Spincoaten von PMMA auf Siliziumoberflächen wurden die kleingeschnittenen Siliziumwafer (1 cm^2) mit Ethanol (p.a.) gereinigt und für 1 h bei einer Temperatur von 170°C ausgeheizt. Das verwendete PMMA hatte eine Molmasse von 950K und war in Chlorbenzen mit einem Massenanteil von 2 % gelöst. Der Spincoating-Prozess fand in einem Spincoater Model 6700, Speciality Coating Systems Inc. statt. Die Wafer wurden bei einer Drehzahl von 100 U min^{-1} mit $85\text{ }\mu\text{L}$ der PMMA Lösung bedeckt. Anschließend wurde innerhalb von 1 s auf die Enddrehzahlen von 2000, 4000, 6000 bzw. 8000 U min^{-1} beschleunigt. Nach 30 s wurde die Drehzahl auf 0 heruntergeregelt und die beschichteten Wafer lichtmikroskopisch untersucht. Bei sichtbaren Unregelmäßigkeiten in der

aufgebrachten Schicht wurde das PMMA mit Aceton abgelöst und der gesamte Prozess erneut durchgeführt.

Als formgebende Masken wurden anodisierte Aluminiumfolien (99,0 %) und Scheiben aus Aluminium (99,5 % und 99,999 %) verwendet. Die Scheiben mit Durchmessern von 30 mm wurden aus 6 mm dicken Blechen herausgeschnitten. Die Folien aus Aluminium wurden vor der Anodisierung für 15 min in Chromsäure (12 g Kaliumdichromat in 50 g H_3PO_4 (w = 50 %) gelöst und mit Wasser auf 250 mL aufgefüllt) bei einer Temperatur von 70°C bis 75°C gereinigt. Im nächsten Schritt wurden die Folien bei einer Temperatur von 80°C für die Dauer von 60 s bei einer Spannung von 15 V elektroliert. Als Elektroliertlösung diente eine Mischung aus 110 mL konz. Phosphorsäure (p.a.) und 70 mL konz. Schwefelsäure (p.a.). Anschließend wurden die Folien mit Wasser abgespült und erneut in die Chromsäure für 15 min gegeben.

Die Aluminiumscheiben wurden vor der Anodisierung mechanisch geschliffen und poliert. Das Schleifen wurde mit Siliziumcarbid-Nassschleifpapier (1200er Körnung) per Hand auf einer Drehscheiben durchgeführt. Die anschließende Politur fand in einer halbautomatischen Polierapparatur (Rotopol 31 mit Rotoforce 4) statt. Der erste Polierschritt erfolgte mit Diamantspray (Korngröße 6 μm , Fa. Testa, mit MD-Dac Tuch von Strues) unter einer Kraft von 25 N für 12 min. Anschließend erfolgte eine Politur mit Diamantspray mit Korngrößen von max. 1 μm (Fa. Testa, mit Nap Tuch von Strues) unter einer Kraft von 25 N für 20 min. Abschließend fand ein Polierschritt mit einer SiO_2 -Suspension (Korngröße 250 nm, Fa. Testa) statt. Die aufgebrachte Kraft betrug 25 N. Die Polierdauer variierte zwischen 15 min und 45 min.

Die Anodisierung der vorbehandelten Folien und Scheiben fand in Apparaturen statt, die schematisch in Abb. 84 dargestellt sind.

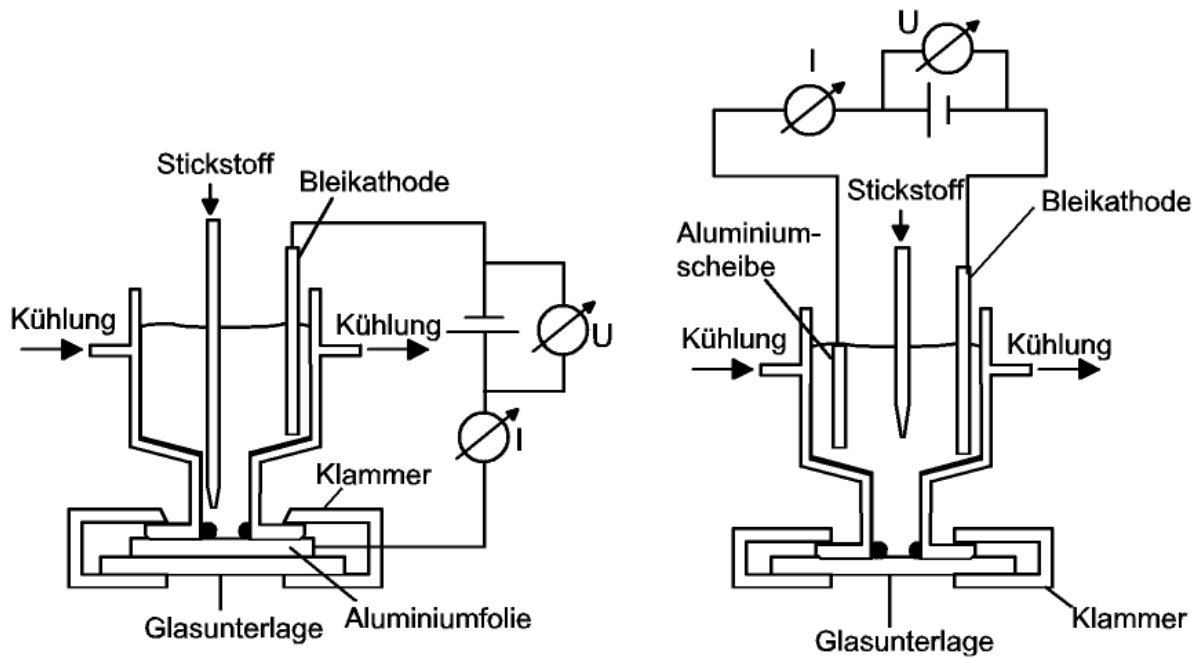


Abb. 84 Schematische Darstellung der Apparatur zur Anodisierung von Folien (links) und Scheiben (rechts) aus Aluminium.

Folien aus Aluminium wurden zwischen einem Glasrohr und einer Glasplatte eingeklemmt. Als Kathode diente eine Bleiplatte. Die Scheiben wurden vor der Anodisierung auf der nicht polierten Seite mit einer Schicht aus Nagellack versehen. Diese sollte einen Stromfluss durch die Rückseiten der Scheiben verhindern. Auch hier diente eine Bleiplatte als Kathode. In beiden Fällen wurden abhängig von den angelegten Spannungen unterschiedliche Elektrolyte verwendet. Anodisierungen bei 20 V fanden in Schwefelsäure ($w = 10\%$), bei 40 V und 60 V in Oxalsäure ($w = 0,3\%$ bzw. $w = 1\%$) sowie bei 80 V in Phosphorsäure ($w = 0,3\%$) statt. Zunächst wurde eine Voranodisierung bei einer Temperatur von 0°C über eine Dauer von 30 min durchgeführt. Anschließend wurde die gebildete Oxidschicht durch Eintauchen über eine Dauer von 45 min in 80°C heiße Chromsäure entfernt. Die eigentliche Anodisierung fand mit gleichen Parametern wie die Voranodisierung statt und dauerte 60 min.

Die anodisierten Folien und Scheiben wurden in die aufgebrauchte PMMA-Schicht eingepreßt. Als Prägemaschinen wurden eine hydraulische Handpresse (Fa. Perkin Elmer) sowie ein elektromechanischer Belastungsrahmen (Typ RME, Fa. Trebel) verwendet. Die Scheiben wurden in eine Apparatur gelegt, die in nachstehender Abb. 85 gezeigt ist.

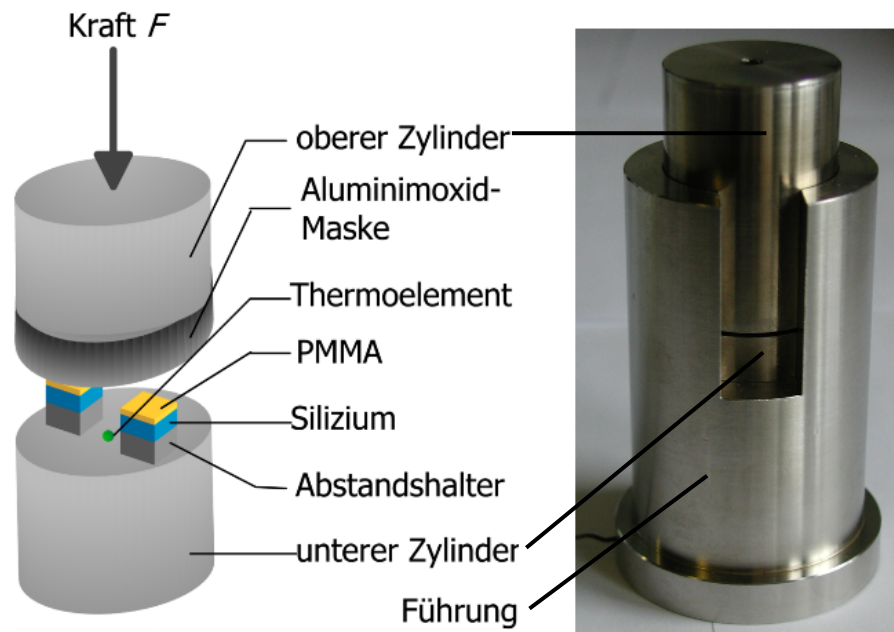


Abb. 85 Schematische (links) und fotografische (rechts) Darstellung der Apparatur zum Abformen von nanoporösem Aluminiumoxid in aufgeschleuderten PMMA-Schichten. In der schematischen Abbildung ist die Führung aus Edelstahl nicht eingezeichnet. Ebenso sind die Prägemaschinen, über die die Kraft aufgewandt wird, in beiden Bildern nicht gezeigt.

Die Apparatur bestand aus zwei Zylindern aus Edelstahl, die sich in einer Führung befanden. Durchmesser und Höhe der Zylinder waren 31 mm bzw. 50 mm. Auf dem unteren Zylinder wurden auf Abstandshalter zwei mit PMMA beschichtete Waferstücke von einer Größe von je 1 cm^2 gelegt. Auf diese Wafer wurde die anodisierte Aluminiumscheibe und schließlich ein zweiter Zylinder gelegt. Zur Temperaturmessung befand sich ein Thermoelement (Ni/CrNi) zwischen den Proben. Die gesamte Apparatur wurde für die Dauer von 1 h auf 170°C erwärmt und anschließend in die Prägemaschinen eingesetzt. Die Temperaturen der Proben waren zu Beginn der Prägung $>160^\circ\text{C}$. Über den oberen Zylinder wurde die Kraft aufgebracht, die im Fall der Handpresse mehr als 10 kN betrug. Bei der Verwendung der Zug-Prüfmaschine von Trebel konnte die Kraft besser dosiert werden. Optimale Ergebnisse wurden durch Aufbringen von Kräften zwischen 1,7 – 1,8 kN erreicht. Nach erfolgter Prägung wurden die Proben auf unter 100°C abgekühlt, wobei die aufgebrachte Kraft konstant gehalten wurde. Anschließend wurde die Kraft langsam auf 0 kN vermindert. Die Proben wurden auf 80°C

abgekühlt und die Aluminiumoxidmasken entfernt. Die Dauer des gesamten Prägeprozesses ohne den Aufheizvorgang der Proben betrug etwa 15 min.

1.3. Strukturübertrag

Das Entfernen der PMMA-Restschicht sowie der Strukturübertrag fanden durch Trockenätzprozesse statt. Dazu wurde eine Anlage aufgebaut, mit der beide Prozesse durchgeführt werden konnten. Abb. 86 zeigt diese Anlage.

Die Anlage bestand im Wesentlichen aus der Kammer aus Edelstahl (1), dem Pumpensystem (2a) mit Inertgaspanel (2b), der Gasversorgung (3), dem HF-Generator (4a) mit Anpassungsteil (4b), der Ätzkathode (5) und der Druckmesseinheit (6). Als Pumpensystem diente der Roots Pumpenstand WOT 200 D-4 der Fa. Pfeiffer Vacuum. Dieser war mit einem Inert-Gaspanel ausgerüstet, der bei Verwendung korrosiver Gase die Pumpen durch Spülen mit Stickstoff schützt. Die Gase, wie CF_4 , O_2 , H_2 , Cl_2 und BCl_3 , wurden über Zuleitungen und Massendurchfluss-Regler (MFC-7700CD, und MFC-7800CD, beide Fa. Vacom) in die Kammer geleitet.

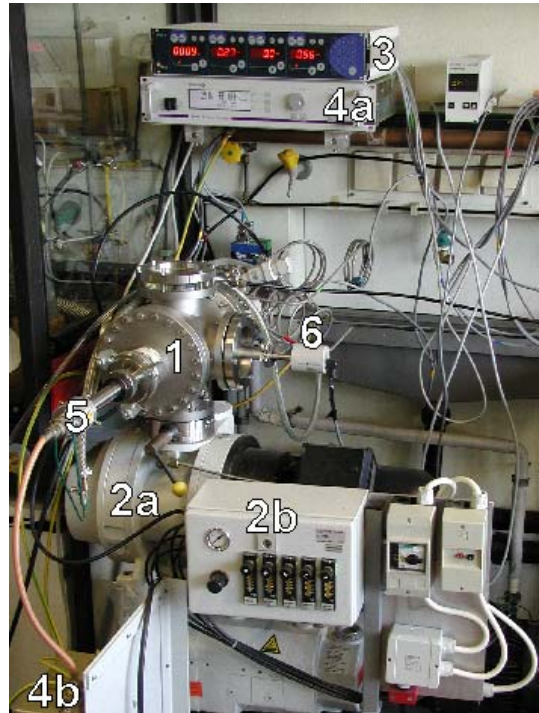


Abb. 86 Fotografie der Anlage zur Durchführung von RIE-Prozessen.

Die über die Ätzkathode (Fa. 4-Tec) eingekoppelte Leistung (0...100 W) wurde mit einem System, bestehend aus einem HF-Generator (Caesar 133, Fa. Dressler) mit einer Frequenz von 13,56 MHz und einem Anpassglied (VM 600 A, Fa. Dressler), erzeugt und gesteuert. Der Druck (1,6 Pa...10 Pa) wurde mit einem kapazitiven Druckmesskopf (CMR 263, Fa. Pfeiffer Vacuum) gemessen.

Abb. 87 zeigt eine schematische Darstellung der Vakuumkanter.

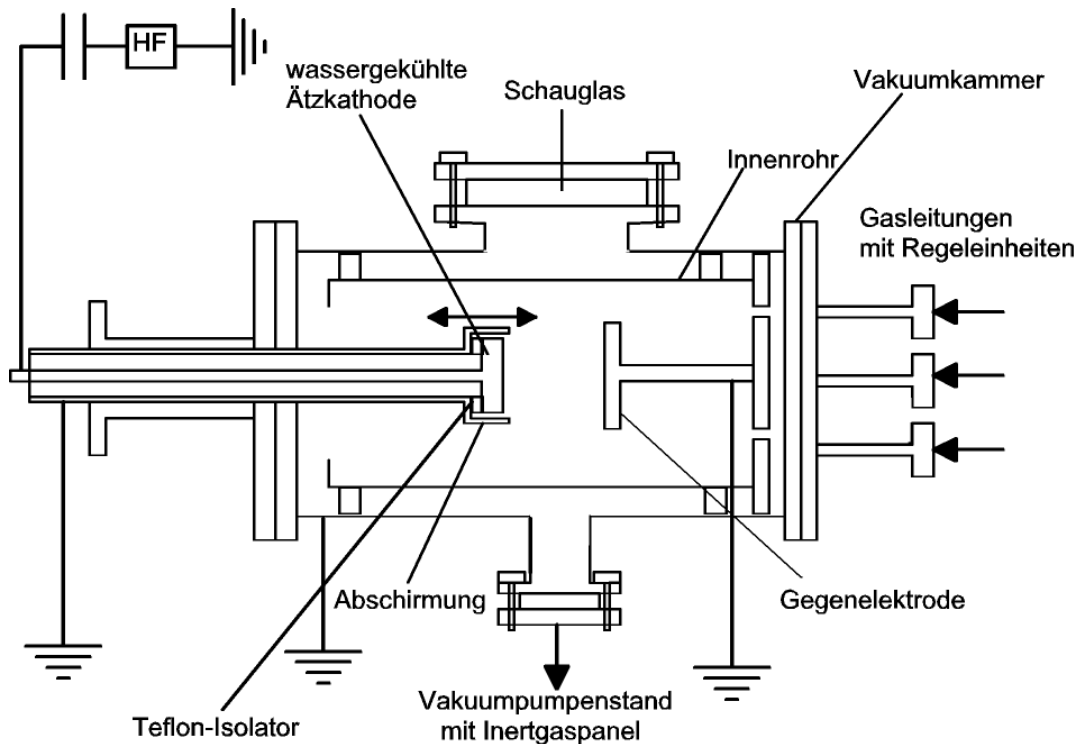


Abb. 87 Schematische Darstellung Anlage zur Durchführung von RIE-Prozessen.

Die Vakuumkammer (Länge: 278 mm, Durchmesser: 155 mm) bestand aus Edelstahl und war über einen ISO-K 100 Flansch mit dem Vakuumpumpensystem verbunden. Quer zur Abpumprichtung waren die Gaseinleitungen sowie die wassergekühlte Ätzkathode und die Gegenelektrode angebracht. Damit die Gase nicht direkt nach Eintritt in die Kammer durch das Pumpensystem abgepumpt wurden, wurde ein Rohr (Länge: 230 mm, Durchmesser: 130 mm) aus Edelstahl in die Kammer eingebaut. Dieses hatte in der Stirnseite in Richtung Gaseinlass mehrere Bohrungen (Durchmesser: 8 mm). In Richtung der Ätzkathode war das Rohr offen. Dadurch wurde gewährleistet, dass die zudosierten Gase durch die Löcher in der Stirnseite die Substrate auf der Ätzkathode erreichten. Über der Ätzkathode befand sich ein Loch im Innenrohr, welches mit einer Glasplatte in einer dem Rohr angepassten Form zugedeckt wurde. Durch ein Schauglas war es möglich, das Plasma während des Betriebs zu beobachten.

Die wassergekühlte Ätzkathode bestand aus Edelstahl und hatte einen Durchmesser von 50 mm. Sie konnte in ihrer Tiefe über einen Bereich von 200 mm verschoben werden, wodurch der Abstand zwischen Kathode und Gegenelektrode eingestellt wurde. Um die Elektrode befand sich eine Abschirmung aus Edelstahl mit einem Durchmesser 54 mm und einer Wandstärke

von 1 mm. Diese verhinderte eine direkte Entladung der reaktiven Spezies an den äußeren Seitenflächen der Ätzkathode. Sie war durch Teflonisolierungen von der Ätzkathode abgetrennt. Die Gegenelektrode hatte einen Durchmesser von 60 mm und befand sich in einem Abstand von 70 mm zur Ätzkathode. Gegenelektrode sowie die gesamte Kammer waren sternförmig geerdet.

2. Funktionalisierung der Silizium-Nanostrukturen

Die für das Lift-Off-Verfahren mit Chrom durchgeführten Chrom- bzw. Goldbedampfungen fanden in der gleichen Beschichtungsanlage wie sie in Kap. E1.1, S. 119 beschrieben wurde, statt. Stromflüsse betragen 28 A und 35 A bei der Bedampfung mit Chrom bzw. mit Gold. Die Schichtdicken wurden im Fall des Chroms zwischen 15 nm und 65 nm variiert. Zur verbesserten Haftung wurde vor der Beschichtung mit Gold eine dünne Schicht aus Titan (< 5 nm) aufgedampft. Die Schichtdicke des aufgetragenen Golds lag zwischen 15 nm und 30 nm.

Der Lift-Off-Prozess von PMMA wurde in Aceton (p.a.), THF (p.a.) und Dichlorbenzen (p.a.) bei Raum- und bei den jeweiligen Siedetemperaturen durchgeführt. Die aufgedampfte Chromschicht wurde mit alkalischen Lösungen aus Kaliumhexacyanoferrat (III) (3 mL wässrige $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung ($c = 0,76 \text{ mol L}^{-1}$) plus 1 mL wässrige NaOH-Lösung ($w = 50 \%$)) aufgelöst. Die Ätzraten betragen zwischen 4 nm min^{-1} (bei 1:10 Verdünnung) und 100 nm min^{-1} (unverdünnt).

Die Beschichtung der nanostrukturierten Siliziumoberflächen mit PMMA wurde mittels Spincoating unter den gleichen Bedingungen, wie sie in Kap. E1.2, S. 122 beschrieben wurden, durchgeführt. Zur Erzeugung von Schichtdicken < 50 nm wurden hier die PMMA-Lösung mit Chlorbenzen verdünnt. Es wurden Lösungen mit Konzentrationen von PMMA von 2 %, 1,5 %, 1 % und 0,5 % verwendet.

Für die nasschemische Silanisierung wurde eine Lösung aus 119 μL (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan in 3,5 mL getrocknetem Heptan hergestellt. Die Siliziumwafer wurden mit Ethanol gereinigt und für 10 min einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Anschließend wurden sie für die Dauer von 20 min in die Silanlösung eingetaucht. Danach wurden sie herausgenommen, mit Heptan abgespült und in die Lösungen aus Gold-Nanoteilchen gegeben. Die Silanisierungsschritte und das

Eintauchen in die Lösungen aus Gold-Nanoteilchen fanden in einer Inertgasatmosphäre statt.

Die trockenchemische Silanisierung wurde in einer speziellen Apparatur durchgeführt (Abb. 88).

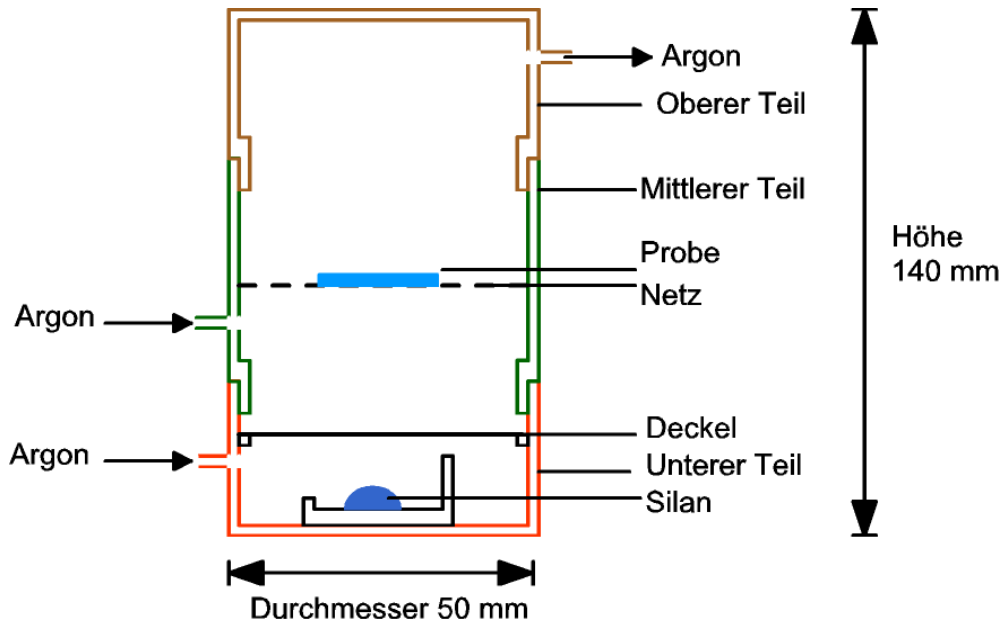


Abb. 88 Schematische Darstellung der Anlage zur Trockensilanisierung

Die Siliziumwaferstücke wurden mit Ethanol gesäubert, für 10 min einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Eine geringe Menge Silan ($<20 \mu\text{L}$) wurde unter Argonatmosphäre in einen Behälter im unteren Teil der Anlage gefüllt. Auf ein Netz im mittleren Teil wurde die Probe mit der zu silanisierenden Seite nach oben gelegt. Damit gewährleistet war, dass unter Argonatmosphäre gearbeitet wurde und dass sowohl Probe als auch der Behälter mit Silan leicht zugänglich waren, bestand die Anlage aus drei ineinander steckenden Teilen. Nach erfolgter Silanisierung wurden die Siliziumwafer unter Argonatmosphäre in die Kolloidlösungen für 4 h und in die Clusterlösungen für 5 min bis 20 min getaucht.

3. Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der Probenoberflächen wurde vor allem auf mikroskopischen Methoden zurückgegriffen. Dazu zählten neben der Lichtmikroskopie, vor allem die Rasterkraft- und Rasterelektronen-Mikroskopie.

Nach jedem Prozessschritt wurden von den Probenoberflächen lichtmikroskopische Aufnahmen erstellt. Als Lichtmikroskop diente das Modell BX 41 der Fa. Olympus. Die gesamte Probenoberfläche wurde unter verschiedenen Vergrößerungen (50-fach bis 1000-fach) betrachtet. An geeigneten Stellen wurden Markierungen gesetzt und mittels Digitalkamera Fotos (C 3030-Zoom, Digital Camera, Fa. Olympus) aufgenommen. Anhand dieser Fotos wurden an diesen Stellen die Oberflächen mittels AFM und/oder REM untersucht. Als AFM wurde ein MultiMode Nanoscope IIIa von Digital Instruments mit einem Scanbereich von etwa $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ verwendet. Sofern es nicht anders im Text beschrieben ist, wurden die Probenoberflächen zur Abbildung der Topografie im Tapping-Mode™ untersucht.

Als REM diente das Modell XL 30, SFEG der Fa. Philips. Auf die Untersuchung von PMMA-Strukturen auf den Probenoberflächen wurde verzichtet, da sie durch die geringe Leitfähigkeit des Polymers die Probenoberfläche zu stark aufgeladen wurde. Die Messungen waren hierdurch nicht verwertbar. Sämtliche anderen Proben wurden unter Probenverkipungen von 0° und von 45° untersucht. Die Probenoberflächen wurden ohne zusätzliche aufgedampfte Schichten in die Vakuumkammer des REM eingeschleust. Neben der Abbildung durch Sekundärelektronen wurden Aufnahmen durch Rückstreuelektronen erstellt. Mit diesem REM wurden ebenso EDX-Messungen durchgeführt.

4. Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte

- Beschichtung der Substrate

Aluminium	> 99.9 %. Fa. Balzers Materials, Liechtenstein
Drehschieberpumpe	DUO 065 DC, Fa. Pfeiffer Vacuum
Grafit	Halbzeug R510, Fa. SGL Carbon GmbH, Bonn
Hochspannungsnetzgerät	PNC 3500-200 ump PNC60/10, Fa. Knürr-Heinzinger
ät	AG, Köln
Hochstromnetzgerät	ISI 5 CL, Fa. Lorch
Schwingquarzmeßgerät	IL150, Fa. Intellectrics
Silizium	As- dotiert, Orientierung (111), 0,003 Ω cm, Dicke: 375 μ m, Fa. SilChem
Turbomolekularpumpe	TMH 1601 C, Fa. Pfeiffer Vacuum GmbH, Aslar
Vakuumpumpenstand	PLS 500 S, Fa. Pfeiffer Vacuum GmbH, Aslar
Wolframschiffchen	BD 482 042-T, Fa. Balzers Materials, Liechtenstein

- Anodisierung der beschichteten Substrate bzw. der Scheiben und der Folien aus Aluminium

Aluminium	Folien: Dicke: 75 μ m, Reinheit: 99,0 %, Goodfellow Limited, England Scheiben: Dicke: 6 mm, Durchmesser: 30 mm, Reinheiten: 99,5 % bzw. 99,999 %, VAW Aluminium AG, Bonn
Kaliumdichromat	z. A., Fa. Merck
Multimeter	VC-150 und M-3650D, Fa. VoltCraft
Netzgerät	Laboratory Power Supply PS2403D, Conrad Electronics
Oxalsäure	z. A., Fa. Merck
Phosphorsäure	z. A., Fa. J. T. Baker
Schwefelsäure	z. A., Fa. J. T. Baker

- Aufbringen von PMMA

PMMA-Lösung	AR-P 671.02, Allresist GmbH, Strausberg
Silizium	As- dotiert, Orientierung (111), 0,003 Ω cm, Dicke: 375 μ m, Fa- SilChem.
Spincoater	Spincoater Model 6700, Speciality Coating Systems Inc.

- Politur der Scheiben

Apparatur	Rotopol 31 mit Rotoforce 4
Diamantspray	Korngrößen: 6 µm und 1 µm, Fa. Testa
Handpoliermaschine	Bühler Polimet Polisher
Oxidpolitursuspension	Korngröße: 250 nm, Fa. Testa
Poliertücher	MD-Dac, Nap, Fa. Strues

- Abformung

Apparatur	Handpresse (fa. Perkin Elmer), elektromechanischer Belastungsrahmen (Typ RME, Fa. Trebel)
-----------	---

- Strukturübertrag

Anpassungsgerät	VM 600 A Automaching 7/16, 90-240 VAC, Fa. Dressler HF-Technik GmbH, Stolberg.
Ätzkathode	Aktiver Tellerdurchmesser. 50 mm. Höhe: 200 mm, mit Dunkelraumschild, Fa. 4-tec GmbH.
Gase	Cl ₂ (2.8), BCl ₃ (3.0), H ₂ (5.0), O ₂ (4.5), CF ₄ (3.5), alle Fa. Messer Griesheim.
Gasregelung	Massendurchfluss-Regler FC-7700CD und FC-7800CD mit Anzeige- und Kontrollgerät ROD4, Fa. Vacom.
HF-Generator	CESAR 133, 13,56 MHz, 300 W, Fa. Dressler HF-Technik GmbH
Vakuumpumpenstand	WOT 200 D-4, Fa. Pfeiffer Vacuum

- Silanisierung und Anbindung von Gold-Nanoteilchen

Goldcluster	Au ₅₅ (PPh ₃) ₁₂ Cl ₆ in Dichlormethan
Gold-Kolloide	18-nm Kolloide mit Citrathülle in Wasser
Heptan	>99.9 %, Fa. Fluka
Silan	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan, Fa. Fluka

- Untersuchungsmethoden

Lichtmikroskop	BX 41, Fa. Olympus
Digital Kamera	C 3030-Zoom, Digital Camera, Fa. Olympus
AFM	Tapping-Mode AFM Nanoscope IIIa, Fa. Digital Instruments
REM	XL 30, SFEG, Fa. Philips

5. Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

\dot{m}	Massenfluss
λ	Wellenlänge
τ	Verweilzeit
μ -CP	Mikrokontakt-Drucken
3-MTPMS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
A_f	Anisotropieverhältnis
AFM	Rasterkraft-Mikroskop, Rasterkraft-Mikroskopie
A_v	Anodisierverhältnis
c	Konzentration
d_b	Barrierschichtdicke
d_c	Zellendurchmesser
d_p	Porendurchmesser
D_t	Spezifische Dicke
EBL	Elektronenstrahl-Lithografie
EUV	Extrem-Ultraviolett
FIB	Focused ion beam (lithography)
MEMS	Microelectric-mechanical system
m_p	Partikelmasse
NA	Numerische Apertur
NIL	<i>Nano Imprint Lithography</i>
p	Gasdruck
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Primärelektronen
PMMA	Polymethylmethacrylat
QSE	Größenquantisierungseffekt, <i>Quantum Size Effect</i>
RE	Rückgestreute Elektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop, Rasterelektronenmikroskopie
RIE	Reaktives Ionenätzen, <i>Reactive Ion Etching</i>
r_{lat}	Laterale Ätzrate
RT	Raumtemperatur
r_{ver}	Vertikale Ätzrate
SAM	Self-assembled monolayer
SE	Sekundärelektronen
SPL	Rastersonden-Lithografie
STM	Rastertunnelmikroskop, Rastertunnelmikroskopie
STS	Rastertunnelspektroskopie
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskop, -Mikroskopie

T_g	Glaspunkt
T_h	homologe Temperatur
U_A	Anodisierspannung
UV	Ultraviolett
v_P	Partikelgeschwindigkeit
XPS	Röntgenstrahl induzierte Photonenspektroskopie
z.A.	Zur Analyse

F Literaturverzeichnis

- [1] Graue Reihe 36, *Small Dimensions and Material Properties – A Definition of Nanotechnology*, Studygroup "Nanotechnology" of the Europäische Akademie, Bad Neuenahr-Ahrweiler.
- [2] M. Köhler, *Nanotechnologie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2001**.
- [3] S. H. Voldman, *Blitzableiter für Mikrochips*, Spektrum der Wissenschaft **2003**, 6, 82-87.
- [4] G. A. Ozin, *Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions*, Adv. Mater **1992**, 4(10), 612-616.
- [5] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures*, Chem. Rev. **1999**, 99, 1823-1848.
- [6] T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R.P. Andres, *Size-dependent melting temperature of individual nanometre-sized metallic clusters*, Phys. Rev. B **1990**, 13, 8548-8552.
- [7] G. Schmid, G. L. Hornyak, *Metal clusters-new perspectives in future nanoelectronics*, Current Opinion in Solid State & Mater. Sci **1997**, 2. 204-212.
- [8] Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, *Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles*, Nature **1996**, 384, 621-623.
- [9] G. Schmid (Hrsg.), *Clusters and Colloids – From Theory to Application*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [10] U. Simon, G. Schön, *A facinating new field in colloid science: small ligand-stabilized metal clusters and possible application in microelectronics. Part I: State of the art*, Colloid. Polym. Sci. **1995**, 273, 101-117.
- [11] U. Simon, G. Schön, *A facinating new field in colloid science: small ligand-stabilized metal clusters and possible application in microelectronics. Part II: Future directions*, Colloid. Polym. Sci. **1995**, 273, 202-218.
- [12] U. Simon, *Charge transport in nanoparticle arrangements*, Adv. Mater. **1999**, 10. 1487-1492.
- [13] G.M. Wallraff, W.D. Hinsberg, *Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features*, Chem. Rev. **1999**, 99, 1801-1821.
- [14] H. I. Smith, *100 years of X-rays impact on micro- and nanofabrication*, J. Vac. Sci. Technol. **1995**, 13, 2323-2325.
- [15] J. M. Gibson, *Reading and writing with e-beams*, Phys. Today **1997**, 57-61.
- [16] M. A. McCord, *Electron beam lithography for 0.13 μm manufacturing*, J. Vac. Sci. Technol. B. **1997**, 15, 2125-2129.
- [17] Y. Kim, C.M. Lieber, Science **1992**, 257, 375-377.
- [18] E. S. Snow, P. M. Campbell, *AFM Fabrication of sub-10-nanometer metal-oxide devices with in situ control of electrical properties*, Science **1995**, 270, 1639-1641.
- [19] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *"Dip-Pen" nanolithography*, Science **1999**, 283, 661-663.
- [20] S. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Multiple ink nanolithography: toward a multiple-pen nano-plotter*, Science **1999**, 286, 523-525.
- [21] T. Junno, S.-B. Carlsson, H. Xu, L. Montelius, L. Samuelson, *Fabrication of quantum devices by Ångström-level manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. **1998**, 72(5), 548-550.

- [22] C. L. Cheung, J. H. Hafner, T. W. Odom, K. Kim, C. M. Lieber, *Growth and fabrication with single-walled carbon nanotube probe microscopy tips*, Appl. Phys. Lett. **2000**, 76(21), 3136-3138.
- [23] S. Liu, R. Maoz, G. Schmid, J. Sagiv, *Template guided self-assembly of [Au₅₅] Clusters on nanolithographically defined monolayer patterns*, Nanoletters **2002**, 28(10), 1055-1060.
- [24] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*, Science **1993**, 262, 218-220.
- [25] J. W. Lyding, T.-C. Shen, J. S. Hubacek, J. R. Tucker, C. Abeln, *Nanometer scale patterning and oxidation of silicon surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope*, J. Vac. Sci. Technol. **1994**, B12, 3735-3737.
- [26] H. J. Sone, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Manato, S. Matsui, E. Nomura, T. Baba, H. Kawura, T. Sakamoto, C. D. Chen, Y. Nakamura, J. S. Tsai, *Nanofabrication toward sub-10 nm and its application to novel nanodevices*, Nanotechnology **1999**, 10, 135-141.
- [27] R. Maoz, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Nanoelectrochemical patterning of monolayer surfaces. Toward spatially defined self-assembly of nanostructures*, Adv. Mater **1999**, 11, 55-60.
- [28] Y. Hsu, E.F.M. Standaert, G.S. Oehrlein, T.S. Kuan, E. Syre, K. Rose, K. Y. Lee, S.M. Rossnagel, *Fabrication of Cu interconnects of 50 nm linewidth by electron-beam lithography and high-density plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. B **1998**, 16, 3344-3348.
- [29] F. Thibaudau, J. R. Roche, F. Salvan, *Nanometer-scale lithography on silicon surfaces by decomposition of ferrocene molecules using a scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett. **1999**, 64, 523-525.
- [30] P. Vettiger, G. Binnig, *Unterwegs zum Nanolaufwerk*, Spektrum der Wissenschaft **2003**, 5, 90-97.
- [31] P. Vettiger, *The "Millipede"- Nanotechnology entering data storage*, IEEE Transactions in nanotechnology **2002**, 1, 39.
- [32] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Soft Lithography*, Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, 37, 550-575.
- [33] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Soft Lithography*, Annu. Rev. Mater. Sci. **1998**, 28, 153-184.
- [34] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*, Appl. Phys. Lett. **1995**, 67(21), 3114-3116.
- [35] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Imprint Lithography with 25-nm resolution*, Science **1996**, 272, 85-87.
- [36] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang, *Sub-10 nm imprint lithography and applications*, J. Vac. Sci. Ttechnol. B. **1997**, 15(6), 2897-2904.
- [37] X. Sun, L. Zhuang, W. Zhang, S. Y. Chou, *Multilayer resist methods for nanoimprint lithography on nonflat surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. B **1998**, 16(6), 3922-3925.
- [38] H. Schiff, R.W. Jaszewski, C. David, J. Gobrecht, *Nanostructuring of polymers and fabrication of interdigitated electrodes by hot embossing lithography*, Microelectr. Engineer. **1999**, 121-124.
- [39] B. Heidari, I. Maximov, E.-L. Sarwe, L. Montelius, *Large scale nanolithography using nanoimprint lithography*, J. Vac. Sci. Technol. **1999**, 17(6), 2961-2964.

- [40] F. Gottschalch, T. Hoffmann, C. M. Sotomayor Torres, H. Schulz, H.-C. Scheer, *Polymer issues in nanoimprinting technique*, Solid-State Electronics **1999**, 43, 1079-1083.
- [41] H. Schulz, H.-C. Scheer, T. Hoffmann, C. M. Sotomayor Torres, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Grützner, Ch. Cardinaud, F. Gaboriau, M.-C. Peignon, J. Ahopelto, B. Heidari, *New polymer materials for nanoimprinting*, J. Vac. Sci. Technol. B **2000**, 18(4), 1861-1865.
- [42] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Features of gold having μm to cm dimensions can be fabricated through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching*, Appl. Phys. Lett. **1993**, 63, 2002-2004.
- [43] X.-M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Soft lithographic methods for nanofabrication*, J. Mater. Chem. **1997**, 7(7), 1069-1074.
- [44] B. Xu, F. Arias, G. M. Whitesides, *Making honeycomb microcomposites by soft lithography*, Adv. Mater. **1999**, 11(6), 492-495.
- [45] Y. Xia, E. Kim, G. M. Whitesides, *Micro Contact Printing of alkanethiols on silver and its application in microfabrication*, J. Electrochem. Soc. **1996**, 143, 1070-1079.
- [46] N. L. Jeon, J. Hu, G. M. Whitesides, M. K. Erhardt, R. G. Nuzzo, *Fabrication of silicon MOSFETs using soft lithography*, Adv. Mater. **1998**, 10(17), 1466-1469.
- [47] T. Deng, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Fabrication of magnetic microfiltration systems using soft lithography*, Appl. Phys. Lett **2002**, 80(3), 461-463.
- [48] T. W. Odom, J. C. Love, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Improved pattern transfer in soft lithography using composite stamps*, Langmuir **2002**, 18, 5314-5320.
- [49] K. E. Paul, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Patterning spherical surfaces at the two-hundred-nanometer scale using soft lithography*, Adv. Func. Mater. **2003**, 13(4), 259-263.
- [50] H. Wu, T. W. Odom, D. T. Chiu, G. M. Whitesides, *Fabrication of complex three-dimensional microchannel systems in PDMS*, J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 554-559.
- [51] D. Qin, Y. Xia, B. Xu, H. Yang, C. Zhu, G. M. Whitesides, *Fabrication of ordered two-dimensional arrays of micro- and nanoparticles using patterned self-assembled monolayers as templates*, Adv. Mater. **1999**, 11(17), 1433-1437.
- [52] W. T. S. Huck, L. Yan, A. Stroock, R. Haag, G. M. Whitesides, *Patterned polymer multilayers as etch resists*, Langmuir **1999**, 15, 6862-6867.
- [53] S. Forster, M. Antonietti, *Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids*, Adv. Mater. **1998**, 10, 195-217.
- [54] J.T. Chen, E.L. Thomas, C. K. Ober, G.-P. Mao, *Self-assembled smectic phases in rod-coil block copolymers*, Science **1996**, 273, 343-346.
- [55] J. P. Spatz, S. Mössmer, C. Hartmann, M. Möller, T. Herzog, M. Krieger, H.-G. Boyen, P. Ziemann, B. Kabius, *Ordered deposition of inorganic clusters*, Langmuir **2000**, 16(2), 407-415.
- [56] L. Cao, J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, S. Riethmüller, F. Banhart, J. P. Spatz, M. Möller, *Reactive Ion Etching of cylindrical polyferrocenylsilane block copolymer micelles: Fabrication of ceramic nanolines on semiconducting substrates*, Adv. Funct. Mater **2003**, 13(4), 271-276.

- [57] J. O. Spatz, *Nano- and micropatterning by organic-inorganic templating of hierarchical self-assembly structures* Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41(8), 3359-3362.
- [58] G. Lengl, A. Plettl, P. Ziemann, J. P. Spatz, M. Möller, *Excimer laser ablation of gold-loaded inverse polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) micelles*, Appl. Phys. Lett **2001**, A72, 679-685.
- [59] M. Haupt, S. Miller, A. Ladenburger, R. Sauer, K. Thonke, J. P. Spatz, S. Riethmüller, M. Möller, F. Banhart, *Semiconductor nanostructures defined with self-organizing polymers*, J. Appl. Phys. **2002**, 91(9), 6057-6059.
- [60] P. Spatz, T. Herzog, S. Mößmer, P. Ziemann, M. Möller, *Micellar inorganic-polymer hybrid systems- A tool for nanolithography*, Adv. Mater. **1999**, 11(2), 129-135.
- [61] M.-V. Meli, R. B. Lennox, *Preparation of nanoscale Au islands in patterned arrays*, Langmuir **2003** 19, 7881-7887.
- [62] C.O. Jung, K.K. Chi, B.G. Hang, J.T. Moon, M.Y. Lee, J.G. Lee, *Advanced plasma technology in microelectronics*, Thin Solid Films **1999**, 341, 112-119.
- [63] G.S. Mathad, D.W. Hess, M. Meyyappan, *Plasma processing for silicon-based integrated circuits*, The Electrochemical Society Interface **1999**.
- [64] I.W. Rangelow, H. Löschner, *Reactive Ion Etching for micromechanical system fabrication*, J. Vac. Sci. Technol. B **1995**, 13(6), 2394-2399.
- [65] F. Ayazi, K. Najafi, *High aspect-ratio polysilicon micromachining technology* Sensors and Actuators **2000**, 87, 46-51.
- [66] I.W. Rangelow, *Reactive ion etching for high aspect ratio silicon micromachining*, Surface and Coatings Technol. **1997**, 97, 140-150.
- [67] M. Köhler, *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **1998**.
- [68] F. Völklein, T. Zetterer, *Einführung in die Mikrosystemtechnik*, Vieweg Verlag, Wiesbaden **2000**.
- [69] W. Menz, P. Bley, *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*, VCH Verlag, Weinheim **1993**.
- [70] Anne Francis, *Spektroskopische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik der Radikale in einer reaktiven Fluor-Kohlenstoff-Entladung*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2003**.
- [71] H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, A. Fujishima, *Fabrication of a nanostructured diamond honeycomb film*, Adv. Mater. **2000**, 12(6), 444-447.
- [72] M. Kruse, S. Franzka, G. Schmid, *Nanostructured silicon surfaces via nanoporous alumina*, Chem. Commun. **2003**, 12, 1333-1335.
- [73] D. Crouse, Y.-H. Lo, A.E. Miller, M. Crouse, *Self-ordered pore structure on anodized alumina on silicon and pattern transfer*, Appl. Phys. Lett. **2000**, 76(1), 49-51.
- [74] J. Choi, G. Sauer, P. Göring, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Monodisperse metal nanowire arrays on Si by integration of template synthesis with silicon technology*, J. Mater. Chem. **2003**, 13, 1100-1103.
- [75] M. S. Sander, L.-S. Tan, *Nanoparticle arrays on surfaces fabricated using anodic alumina films as templates*, Adv. Funct. Mater. **2003**, 13(5), 393-397.
- [76] G. Cheng, M. Moskovits, *A highly regular two-dimensional array of Au quantum dots deposited in a periodically nanoporous GaAs epitaxial layer*, Adv. Mater. **2002**, 14(21), 1567-1570.

- [77] K. Tada, T. Kanayama, K. Koga, P. Weibel, S. J. Carroll, K. Seeger, R. E. Palmer, *Formation of 10 nm Si structures using size-selected metal clusters*, Appl. Phys. **1998**, 31, L21-L24.
- [78] P.A. Lewis, H. Ahmed, T. Sato, *Silicon nanopillars formed with gold colloidal particle masking*, J. Vac. Sci. Technol. B **1998**, 16(6), 2938-2941.
- [79] K. Seeger, R. E. Palmer, *Fabrication of ordered arrays of Silicon nanopillars*, J. Appl. Phys. D **1999**, 32, L129-L132.
- [80] M. Bale, A. J. Turner, *Fabrication of ordered arrays of silicon nanopillars at selected sites*, J. Phys. D.: Appl. Phys. **2002**, 35, L11-L14.
- [81] A. Wellner, P.R. Preece, J. C. Fowler, R.E. Palmer, *Fabrication of ordered arrays of silicon nanopillars in silicon-on-insulator wafers*, Microelectronic Eng. **2001**, 57(8), 919-924.
- [82] R.E. Palmer, *New directions in nanoscience: new challenges for surface analysis*, Surf. Interface Anal. **2002**, 34, 3-9.
- [83] K. Seeger, R.E. Palmer, *Fabrication of cones and pillars using rough metal films as plasma etching mask*, Appl. Phys. Lett. **1999**, 74(11), 1627-1629.
- [84] T. K. Whidden, D. K. Ferry, M. N. Kozicki, E. Kim, A. Kumar, J. Wilbur, G. M. Whitesides, *Pattern transfer to silicon by microcontact printing and RIE*, Nanotechnology **1996**, 447-451.
- [85] G.C. Wood, J.P. O'Sullivan, *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, Proc. R. Soc. **1970**, A317, 511-543.
- [86] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Anodic oxide films on aluminum*, Chem. Reviews **1969**, 69, 365-405.
- [87] J. Broughton, G.A. Davies, *Porous cellular ceramic membranes: a stochastic model to describe the structure of an anodic oxide membrane* J. Memb. Sci. **1995**, 106, 89-98.
- [88] G.E. Thompson, *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*, Thin Solid Films **1997**, 297, 192-201.
- [89] R. C. Furneaux, W.R. Rigby, A. P. Davidson, *The formation of controlled-porosity membranes from anodically anodized aluminium*, Nature **1989**, 337, 147-149.
- [90] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 % porosity rule*, Nanoletters **2002**, 2, 677-680.
- [91] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina*, J. Appl. Phys. **1998**, 84(11), 6023-6026.
- [92] A. Heilmann, F. Altmann, D. Katzer, F. Müller, T. Sawitowski, G. Schmid, *Determination of the pore size and the vertical structure of nanoporous aluminum oxide membranes*, Appl. Surface Sci. **1999**, 144-145, 682-685.
- [93] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum*, J. Vac. Sci. Technol. **1999**, A 17(4), 1428-1431.
- [94] M. Kröll, *Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanodrähte in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen*, Dissertation, Universität Essen **2000**.
- [95] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution*, Jpn. J. Appl. Phys. **1998**, 37, L1340- L1342.
- [96] G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson, *Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium*, Nature **1978**, 272, 433-435.

- [97] D. D. Macdonald, *On the formation of voids in anodic oxide films on aluminum*, J. Electrochem. Soc. **1993**, 140(3), L27-L30.
- [98] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, J. Appl. Phys. Lett. **1998**, 72, 1173.
- [99] H. Masuda, F. Hasegawa, *Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution* J. Electrochem. Soc. **1997**, 144, L127-L130.
- [100] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium* J. Appl. Phys. **1992**, 25, 1258- 1263.
- [101] H. Masuda, K. Fukuda, *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*, Sci. **1995**, 268, 1466-1468.
- [102] H. Masuda, M. Satoh, *Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask*, Jpn. J. Appl. Phys. **1996**, 35, L126-L129.
- [103] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, *Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp*, J. Vac. Sci. Technol. **2002**, 20(4), 1979-1982.
- [104] J. Choi, J. Schilling, K. Nielsch, R. Hillebrand, M. Reiche, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, *Large-area porous alumina photonic crystals via imprint method*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc **2002**, 722, L5.2.1- L5.2.6.
- [105] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, *Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina*, J. Appl. Phys. Lett. **1997**, 71, 2770-2772.
- [106] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, *Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina*, Adv. Mater. **2001**, 13(3), 189-192.
- [107] Sandra Kipke, *Implantierbare diffusionsgesteuerte Drug Delivery Systeme*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2003**.
- [108] Patent DE 19855421 C2 **2001**.
- [109] Patent DE 19910188.4-45 **2001**.
- [110] Patent DE 19948783 C2 **2001**.
- [111] G. Schmid, *Materials in nanoporous alumina*, J. Mater. Chem **2002**, 12, 1231-1328.
- [112] Y. Zhang, G. Li, Y. Wu, B. Zhang, W. Song, L. Zhang, *Antimony nanowire arrays fabricated by pulsed electrodeposition in anodic alumina membranes*, Adv. Mater. **2002**, 14(17), 1227-1230.
- [113] H. Masuda, M. Yotsuya, M. Ishida, *Spatially selective metal deposition into a hole-array structure of anodic porous alumina using a microelectrode*, Jpn. J. Appl. Phys. **1998**, 37, L1090-L1092.
- [114] H. Masuda, M. Satoh, *Fabrication of Gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask*, Jpn. J. Appl. Phys. **1996**, 35, L126-L129.
- [115] H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, K. Nishio, *Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina*, Adv. Mater. **2003**, 15(2), 161-164.
- [116] G. Cheng, M. Moskovits, *A highly regular two-dimensional array of Au quantum dots deposited in a periodically nanoporous GaAs epitaxial Layer*, Adv. Mater. **2002**, 14(21), 1567-1570.
- [117] M. S. Sander, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy, *Fabrication of high-density, high aspect-ratio, large-area Bismuth Telluride nanowire arrays by*

- electrodeposition into porous anodic alumina templates*, Adv. Mater. **2002**, 14(9), 665-667.
- [118] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Electrochemically induced Sol-Gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires*, Nano Lett. **2002**, 2(7), 717-720.
- [119] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, U. Gösele, *Uniform Nickel Deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition*, Adv. Mater. **2000**, 12(8), 582-586.
- [120] G.J. Strijkkers, J.H.J. Dalderop, M.A.A. Broeksteeg, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge, *Structure and magnetization of arrays of electrodeposited Co wires in anodic alumina*, J. Appl. Phys. **1999**, 86(9), 5141-5145.
- [121] R. E. Benfield, D. Grandjean, J.C. Dore, Z. Wu, M. Kröll, T. Sawitowski, G. Schmid, *Structure of metal nanowires in nanoporous alumina membranes studied by EXAFS and X-ray diffraction*, Eur. Phys. J. D **2001**, 16, 399-402.
- [122] S. Kawai, I. Ishiguro, *Recording Characteristics of anodic oxide films on aluminium containing electrodeposited ferromagnetic metals and alloys*, J. Phys. Chem. B. **1997**, 101, 7727-7732.
- [123] M. Kröll, W. J. Blsu, D. Grandjean, R. E. Benfield, F. Luis, P. M. Paulus, L. J. deJongh, *Magnetic properties of ferromagnetic nanowires embedded in nanoporous alumina membranes*, J. Magnetism and Mag. Mat. **2002**, 249(1-2), 241-245.
- [124] M. Geerkens, *Erzeugung und Charakterisierung von III/V-Halbleiter-Nanopartikel in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen*, Dissertation, Universität Essen **2002**.
- [125] G. S. Cheng, L.D. Zhang, X.G. Zhu, S.H. Chen, Y. Li, Y. Zhu, *Synthesis of orderly nanostructure of crystalline GaN nanoparticles on anodic porous alumina membranes*, Nanostructured. Mat. **1999**, 11 (3), 421-426.
- [126] I. Heim, *Darstellung und Charakterisierung von Cadmiumsulfid-Aluminiumoxid-Nanokompositen*, Dissertation, Universität Essen **2002**.
- [127] D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Preparation of CdS single-crystal nanowires by electrochemically induced deposition*, Adv. Mater. **2000**, 12(7), 520-522.
- [128] G. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. Meng, C. S. Lee, S. Fan, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *High-density, ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays*, Adv. Mater. **2003**, 15(10), 838-841.
- [129] G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J.-O. Bovin, G. Karlsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, *Gold Clusters and Colloids in alumina nanotubes*, Chem. Eur. J. **1997**, 3(12), 1951-1956.
- [130] T. Hanaoka, H. P. Kormann, M. Kröll, T. Sawitowski, G. Schmid, *Three-dimensional assemblies of Gold colloids in nanoporous alumina membranes* Eur. J. Inorg. Chem **1998**, 807-812.
- [131] H.P. Kormann, *Gasphasenkatalyse an Nanopartikel-beladenen Aluminiumoxid-membranen*, Dissertation, Universität Essen **2001**.
- [132] T. Sawitowski, *Neue Nanokomposite*, Dissertation, Universität Essen, **1999**.
- [133] H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T.N. Rao, A. Fujishima, *Synthesis of well-aligned diamond nanocylinders*, Adv. Mater. **2001**, 13(4), 247-249.
- [134] E. J. Bae, W. Choi, K. S. Jeong, J. U. Chu, G.-S. Park, S. Song, K. Yoo, *Selective growth of carbon nanotubes on pre-patterned porous anodic aluminium oxide*, Adv. Mater. **2002**, 14(4), 277-279.

- [135] H. Masuda, K. Fukuda, *Change of hole size of Pd- hole-array electrodes in a controlled fashion by cathodic polarization in acidic electrolytes*, J. Electroanal. Chem. **1999**, 473, 240-244.
- [136] H. Masuda, K. Yasui, K. Nishio, *Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask*, Adv. Mater. **2000**, 12(14), 1031-1033.
- [137] D. Almawlawi, K. A. Bosnick, A. Osika, M. Moskovits, *Fabrication of nanometer-scale patterns by ion-milling with porous anodic alumina masks*, Adv. Mater. **2000**, 12(17), 1252-1257.
- [138] M. Levering, *Strukturierung von Oberflächen mit nanoporösem Aluminiumoxid*, Dissertation **2003**, Universität Duisburg-Essen.
- [139] T. Sawitowski, S. Franzka, N. Beyer, M. Levering, G. Schmid, *Nanostructured Surfaces*, Adv. Funct. Mater. **2001**, 11(3), 169-173.
- [140] G. Schmid, B. Corain, *Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities*, Eur. J. Inorg. Chem. **2003**, 3080-3097.
- [141] G. Schmid, *The role of big metal clusters in nanoscience*, Dalton Transactions **1998**, 7, 1077-1085.
- [142] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Chemically induced metal-to-insulator transition in Au₅₅-Clusters: Effect of stabilizing ligands on the electronic properties of nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **2001**, 87(27), 276401-1 - 276401-4.
- [143] L.F. Chi, M. Hartig, T. Drechsler, Th. Schwaak, C. Seidel, H. Fuchs, G. Schmid, *Single Electron Tunneling in Au₅₅-monolayers*, Appl. Phys. A **1998**, 66, 187-190.
- [144] H. Zhang, G. Schmid, U. Hartmann, *Reduced metallic properties of ligand-stabilized small metal clusters*, Nano Lett. **2003**, 3, 305-307.
- [145] H. Zhang, *Analyse elektrischer Eigenschaften ligandstabilisierter Au₅₅-Cluster mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie bei tiefer Temperatur*, Dissertation, Universität Saarbrücken **2002**.
- [146] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Oxidation-resistant Gold-55 clusters*, Science **2002**, 297, 1533-1536.
- [147] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology*, Nature **1998**, 394, 52-55.
- [148] A. N. Cleland, M. L. Roukes, *A nanometre-scale mechanical electrometer*, Nature **1998**, 392, 160-162.
- [149] G. Schmid, *Nanoclusters-building blocks for future nanoelectronic devices?*, Adv. Engineer. Mater. **2001**, 3(10), 737-743.
- [150] D. M. Adams et al., *Charge transfer on the nanoscale: current status*, J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 6668-6697.
- [151] M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Single-electron transfer in metallic nanostructures*, Nature **1992**, 360, 547-553.
- [152] D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, C. Dekker, Nature **2000**, 403, 635-637.
- [153] T. Sato, H. Ahmed, *Observation of a Coulomb-staircase in electron transport through a molecularly linked chain of gold-colloidal particles*, Appl. Phys. Lett. **1997**, 70, 2759-2762.

- [154] A. W. Snow, M. G. Ancona, W. Truppa, G. G. Jernigan, E. E. Foos, D. Park, *Self-assembly of gold-nanoclusters on micro- and nanoelectronic substrates*, J. Mater. Chem. **2002**, 12, 1222-1230.
- [155] T. Reuter, O. Vidoni, V. Torma, G. Schmid, *Two-dimensional networks via quasi one-dimensional arrangements of gold clusters*, Nano Lett. **2002**, 2(7), 709-711.
- [156] T. Teranishi, A. Sugawara, T. Shimizu, M. Miyake, *Planar array of 1D gold nanoparticles on ridge-and-valley structured carbon*, J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 4210-4211.
- [157] V. Santhanam, J. Liu, R. Agarwal, R. P. Andres, *Self-assembly of uniform monolayer arrays of nanoparticles*, Langmuir **2003**, 19, 7881-7887.
- [158] L. F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, M. Obleiche, H. Fuchs, G. Schmid, *Monolayers of nanosized Au₅₅-clusters: preparation and characterization*, Colloids and Surfaces A **2000**, 171, 241-248.
- [159] T. Sato, D. G. Hasko, H. Ahmed, *Nanoscale colloidal particles: Monolayer organization and patterning*, J. Vac. Sci. Technol. B **1997**, 15(1), 45-49.
- [160] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Heidelberg **1973**.
- [161] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, *Revised structure zone model for thin film physical structure*, J. Vac. Sci. Technol. **1984**, A2, 500.
- [162] H. Ehrich, *Production of thin film by arc-evaporation*, Trends in Vacuum Science & Technics **1993**, 1, 359-369.
- [163] H. Ehrich, B. Hasse, M. Mausbach, K.G. Müller, *Plasma deposition of thin films utilizing the anodic vacuum arc*, IEEE Transactions on plasma science **1990**, 18(6), 895-903.
- [164] H. Ehrich, *The anodic vacuum arc I. Basic construction and phenomenology*, J. Vac. Sci. Technol. **1988**, A6(1), 134-138.
- [165] H. Ehrich, *The anodic vacuum arc II. Experimental study of arc plasma*, J. Vac. Sci. Technol. **1988**, A6(4), 2499-2503.
- [166] H.-M. Katsch, M. Mausbach, K.G. Müller, *Investigation of the expanding plasma of an anodic vacuum arc*, J. Appl. Phys. **1990**, 67(8), 3625-3629.
- [167] R. Wang, *Investigation of the properties of an anodic vacuum arc*, Vacuum **1999**, 52, 315-319.
- [168] G. Plester, H. Ehrich, M. Rule, H. Pickel, H. Humele, *Plastic containers with an external gas barrier coating*, US 6,279,505, B1 **2001**.
- [169] M. Mausbach, *Entwicklung eines anodischen Vakuumbogens zur Abscheidung von Cu-Schichten und Untersuchung der Korrelation zwischen Plasmaparametern und Schichteigenschaften*, Dissertation, Universität Essen **1994**.
- [170] H. Ehrich, B. Hasse, M. Mausbach, K.G. Müller, *The anodic vacuum arc and its application to coating*, J. Vac. Sci. Technol **1990**, A8(3), 2160-2164.
- [171] DIN EN ISO 6507-1, *Metallische Werkstoffe- Härteprüfung nach Vickers Teil 1*, Deutsches Institut für Normung e.V. **1997**.
- [172] S. Franzka, *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Reibung von Silizium- und Al₂O₃-Einkristalloberflächen im Kontakt mit Silizium*, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe.
- [173] O. Vidoni, S. Neumeier, N. Bardou, J.-L. Pelouard, G. Schmid, *Self-assembly of gold nanoclusters on molecularly modified GaAs*, Nano Lett. in press

- [174] E. Pavlovic, A. P. Quist, U. Gelius, S. Oscarsson, *Surface Functionalization of Silicon oxide at room temperature and atmospheric pressure*, *J. Coll. Interf. Sci.* **2002**, 254, 200-203.
- [175] Die Berechnung erfolgte mittels Kraftfeldmethoden durch BioSym's Insight II.

Veröffentlichungen

M. Kruse, S. Franzka, G. Schmid, *Nanostructured silicon surfaces via nanoporous alumina*, Chem. Commun. **2003**, 12, 1333-1335.

Überblicke über die Forschungsarbeiten sind im Journal für Oberflächentechnik (JOT), 42. Jahrgang, Nr. 12, Dezember 2002 unter dem Titel *Nanotechnologie: Nanopartikel verändern die Welt der Oberflächen* sowie im Ingenieur Forum Westfalen-Ruhr des VDI, Ausgabe 2/2002 unter dem Titel *Oberflächentechnik: Nanostrukturen in Oberflächen prägen* erschienen.

Curriculum Vitae

MATTHIAS KRUSE

geb. am 04.03.1972 in Gelsenkirchen

ledig, keine Kinder

Promotion

Aug. 2000 – Dez. 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen, Arbeitskreis Prof. Dr. G. SCHMID, mit dem Thema "Herstellung von Silizium-Nanostrukturen und Funktionalisierung mit Gold-Nanoteilchen"

Hochschulbildung

Juni 2000 Abschluss des Diplomstudiengangs Chemie, Universität Essen, Note: sehr gut

Nov. 1999 – Juni 2000 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie, Universität Essen, mit dem Thema "Entwicklung Aluminiumoxid-beschichteter Oberflächen"

Sep. 1999 Diplomprüfungen, viertes Diplomfach: Technische Chemie

Okt. 1994 – Sep. 1999 Diplom-Studium Chemie an der Universität Essen
Schwerpunkt: Materialwissenschaften

Berufserfahrung

Feb. 2001 – Aug. 2002 Arbeitsgruppenleiter im Bereich der plasmagestützten PVD-Beschichtung von Medizinimplantaten bei der AlCove Surfaces GmbH, Gladbeck

Aug. 2000 – Dez. 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Nebentätigkeiten

- Okt. 1997 – Juli 2000 Studienbegleitende Tätigkeit als studentische Hilfskraft an der Universität Essen
- Sep. 1995 – Juli 1996 Studienbegleitende Tätigkeit als Chemielaborant bei der Veba Kraftwerke Ruhr AG, Gelsenkirchen
- Juni 1994 – Sep. 1994 Tätigkeit als Chemielaborant bei der Hüls AG, Marl

Berufsausbildung

- Aug. 1991 – Juni 1994 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Hüls AG, Marl

Schulbildung

- 1978 – 1982 Grundschule an der Langestraße in Gelsenkirchen-Buer
- 1982 – 1991 Max-Planck Gymnasium in Gelsenkirchen-Buer, Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Ersatzdienst

- Apr. 1994 – Feb. 2001 Ersatzdienst beim Technischen Hilfswerk

Essen, im November 2003

Matthias Lense

