

Plasmainduzierte Modifikation  
selbstorganisierender Polystyrolkugeln  
mittels dielektrisch behinderter  
Entladung

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Lienhard Wegewitz**

aus Halberstadt

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der  
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
10.04.2015

**D104**

Vorsitzender der Promotionskommission  
*Prof. Dr. rer. nat. habil. Winfried Daum*

Hauptberichterstatter  
*apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Maus-Friedrichs*

Mitberichterstatter  
*Prof. apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Viöl*



als wir  
das Hüpfen verlernten  
sind wir  
zugrunde gegangen  
an uns

– Georg Oswald Cott



# Abstract

The ability of colloids to form self-organized structures is not only a fascinating natural phenomenon, but is nowadays used in many technical applications. Among other scientific areas colloidal crystals find application in the development of battery electrodes and catalyst supports. Mostly polymer colloids are in use, which require moderate temperatures in all process steps they pass. Therefore cold plasmas, like Dielectric Barrier Discharges (DBD), are suitable for such processes. In this work three consecutive issues are studied, who have in common that the approach for their solution includes the application of a DBD.

The electrochemical deposition of conducting materials in the interstices of colloidal crystals is a procedure, which can be used to prepare three-dimensional ordered macroporous (3DOM) materials for battery applications. Especially relevant materials like copper, aluminum and lithium show a tendency to relocate the colloids during electrochemical deposition from Ionic Liquids. The material loses its desired ordered structure. A procedure that prevents this relocation based on a DBD treatment in oxygen and the deposition of a polysiloxane layer is introduced.

Subsequently the question if 3DOM-materials can be produced by coating of colloidal crystals in a DBD is addressed. It is shown that 3DOM-structures consisting of silicon nitride compounds and silicon dioxide can be prepared in a DBD.

The aforementioned results in functionalization and material deposition by DBDs are transferred to twodimensional colloidal crystals. A concept for the lithographic preparation of structured substrates is introduced. The DBDs are applied for plasma etching of the colloids and for the coating of the substrates.



# Zusammenfassung

Die Fähigkeit von Kolloiden zur Selbstorganisation ist nicht nur ein faszinierendes Naturphänomen sondern wird heutzutage in vielen technischen Anwendungen genutzt. So kommen unter anderem bei der Entwicklung von Batterieelektroden und Katalysatorträgern kolloidale Kristalle zum Einsatz. Häufig werden Polymerkolloide verwendet, die von allen Verfahrensschritten moderate Temperaturen verlangen. Deshalb eignen sich kalte Plasmen, zum Beispiel Dielektrisch Behinderte Entladungen (DBE), zur Weiterverarbeitung der kolloidalen Kristalle. Diese Arbeit greift drei aufeinander aufbauende Fragestellungen aus dem Bereich kolloidaler Kristalle auf, deren Gemeinsamkeit darin besteht, dass die Lösungsansätze auf dem Einsatz der DBE basieren. Die elektrochemische Abscheidung von leitenden Materialien in den Zwischenräumen kolloidaler Kristalle ist ein Verfahren, das unter anderem der Herstellung dreidimensionaler geordneter makroporöser (3DOM) Materialien für Batterieelektroden dienen kann. Gerade bei dafür relevanten Materialien, wie Kupfer, Aluminium und Lithium kommt es während der elektrochemischen Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten häufig zur Verschiebung der Kolloide. Das Material verliert dadurch die gewünschte Struktur. Ein Verfahren, das diese Verschiebung durch die Kombination einer DBE in Sauerstoff mit einer Polysiloxanbeschichtung zu verhindern vermag wird vorgestellt.

Anschließend wird die Frage beantwortet, ob sich 3DOM-Materialien durch eine Beschichtung kolloidaler Kristalle in einer DBE erzeugen lassen, die aus Materialien bestehen, deren Abscheidung elektrochemisch nicht möglich ist. Unter Anwendung der DBE in einem Gemisch aus Stickstoff und Silan werden 3DOM-Strukturen aus Siliziumnitridverbindungen präpariert. In einem weiteren Schritt lassen sich diese Verbindungen durch Plasmabehandlung umwandeln, sodass ohne Veränderung der Ordnung Siliziumdioxidstrukturen entstehen.

Die zuvor gewonnenen Ergebnisse in den Bereichen Funktionalisierung und Beschichtung mittels DBE lassen sich auf zweidimensionale kolloidale Kristalle übertragen. Ein Konzept zur lithografischen Präparation strukturierter Substrate wird vorgestellt. Die DBE wird dabei zum Plasmaätzen der Kolloide in Sauerstoff und zur Beschichtung der Substrate eingesetzt.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Dielektrisch behinderte Entladungen	3
2.1	Plasmen und ihre Anwendung . . . . .	4
2.2	Filamentierte dielektrisch behinderte Entladungen . . . . .	7
2.2.1	Streamer-Mechanismus . . . . .	9
2.2.2	Mikroentladungen . . . . .	11
2.2.3	Der Memory-Effekt . . . . .	13
2.3	Homogene Entladungen . . . . .	15
2.3.1	Kategorisierung homogener Entladungsmodi . . . . .	16
2.3.2	Der Einfluss des Memory-Effekts . . . . .	17
2.4	Technische Anwendungen der DBE . . . . .	18
2.5	Plasmabehandlung von Polymeren . . . . .	23
2.5.1	Plasma-Polymer Wechselwirkungen . . . . .	24
2.5.2	Dielektrisch behinderte Entladungen an Polymeren . . . . .	28
2.5.3	Plasmabehandlung von Polystyrol . . . . .	31
2.6	Plasmabasierte Siliziumnitrid- und -oxidbeschichtung . . . . .	33
2.6.1	Siliziumdioxidschichten . . . . .	34
2.6.2	Siliziumnitridschichten . . . . .	36
2.6.3	Nitridumwandlung . . . . .	37
2.7	Bewertung der Einsetzbarkeit . . . . .	38
3	Kolloidale Kristalle	41
3.1	Selbstorganisation . . . . .	42
3.2	Feldinduzierte Anordnung . . . . .	44
3.3	Anordnung durch Volumenbeschränkung . . . . .	45
3.4	Strömungsinduzierte Anordnung . . . . .	45
3.5	Vergleich der Herstellungsmethoden . . . . .	50
3.6	Anwendungsgebiete kolloidaler Kristalle . . . . .	54
3.6.1	Makroporöse Materialien . . . . .	55
3.6.2	Photonische Kristalle . . . . .	57
3.6.3	Sensoren . . . . .	57

## Inhaltsverzeichnis

3.6.4	Kolloidlithografie . . . . .	58
3.6.5	Andere Anwendungen . . . . .	58
4	Probenpräparation und Analysemethoden . . . . .	59
4.1	Herstellung geordneter Multilagen . . . . .	59
4.2	Plasmabehandlung in der DBE . . . . .	61
4.3	Chemische Stabilisierung der Polystyrolkugeln . . . . .	62
4.4	Elektrochemische Abscheidung . . . . .	63
4.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	64
4.5.1	Interpretation der Spektren . . . . .	66
4.5.2	Analyse chemischer Zustände . . . . .	71
4.5.3	Quantifizierung . . . . .	71
4.5.4	Oberflächenmorphologie . . . . .	75
4.5.5	Schichtdickenberechnung . . . . .	78
4.5.6	Apparativer Aufbau . . . . .	79
4.6	Augerelektronenspektroskopie . . . . .	81
4.6.1	Augereffekt . . . . .	82
4.6.2	NanoSAM . . . . .	83
4.7	Konfokale Laserraster-Mikroskopie . . . . .	83
4.8	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	85
4.8.1	Primärteilchenerzeugung . . . . .	85
4.8.2	Sekundärteilchenerzeugung . . . . .	86
4.8.3	Elektronendetektion . . . . .	87
4.9	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	88
5	Oberflächenfunktionalisierung kolloidaler Kristalle . . . . .	91
5.1	Charakterisierung unbehandelter kolloidaler Kristalle . . . . .	92
5.2	Sauerstoff- und Luftplasmabehandlung . . . . .	99
5.2.1	Sauerstoffplasmabehandlung . . . . .	99
5.2.2	Luftplasmabehandlung . . . . .	103
5.2.3	Sauerstoff- und Luftplasma im Vergleich . . . . .	107
5.3	Siloxanbeschichtung . . . . .	110
5.4	Elektrochemische Abscheidung . . . . .	114
5.5	Einordnung der Ergebnisse . . . . .	117
6	Plasmabasierte Herstellung geordneter makroporöser Materialien . . . . .	119
6.1	Nitridbeschichtung im Silanplasma . . . . .	121
6.2	Nitridumwandlung in Sauerstoff- und Luftplasmen . . . . .	130
6.3	Pyrolyseschritt . . . . .	137
6.4	Einordnung der Ergebnisse . . . . .	146



7	Herstellung skalierbarer Templates	149
7.1	Lithografie mit Kolloiden . . . . .	149
7.2	Konzept der Templatherstellung . . . . .	151
7.3	Abscheidung der Monolagen . . . . .	153
7.3.1	Direkte Anordnung auf festen Substraten . . . . .	154
7.3.2	Anordnung an Grenzflächen und Übertragen auf Substrate . . . . .	155
7.3.3	Experimentelle Monolagenpräparation . . . . .	156
7.4	Plasmaätzen der Kolloide . . . . .	158
7.5	Vorgriff auf folgende Verfahrensschritte . . . . .	160
8	Zusammenfassung und Ausblick	161
	Publikationsverzeichnis	163
	Abkürzungsverzeichnis	167
	Literatur	169
	Abbildungsverzeichnis	203
	Tabellenverzeichnis	207



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Miniaturisierung von Bauteilen in den Bereichen Mikro- und Optoelektronik lässt sich aufgrund der Fertigungsverfahren, die die Größe der Strukturen nach unten begrenzen, häufig nicht weiter vorantreiben. Methoden, mit denen sich Strukturen im Nanometerbereich herstellen lassen, haben oft das Problem, dass die Elemente der Struktur seriell, also nacheinander erzeugt werden [1]. Diese Verfahren sorgen für einen größeren zeitlichen und präparativen Aufwand pro Bauteil. Der Wechsel zwischen serieller und paralleler Herstellung und das Verschieben des Größenlimits lassen sich bei Strukturen, die aus periodisch angeordneten Elementen bestehen sollen, durch den Einsatz zwei- oder dreidimensionaler kolloidaler Kristalle verwirklichen. Diese Kristalle entstehen bei der periodischen Anordnung von Kolloiden, kleinen, in Suspension befindlichen Partikeln. Der Durchmesser der Kolloide liegt meist zwischen 50 nm und 10  $\mu\text{m}$ . Die kolloidalen Kristalle können dann über Beschichtungsverfahren und Ätzprozesse weiterverarbeitet werden. Derart präparierte Kristalle werden als Katalysatoren [2, S. 32], für Batterieelektroden [3], in Opto- und Mikroelektronikbauteilen [4, 5] und für Sensoren in Biologie und Chemie [6, 7] eingesetzt. Zu den Beschichtungs- und Ätzverfahren zählen u.a. die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), elektrochemische Abscheidung, Materialabscheidung aus Niederdruck-Plasmen, Sol-Gel-Prozesse, chemisches Ätzen und Plasmaätzen.

Die Verwendung von Atmosphärendruckplasmen ist in diesem Bereich unüblich. Vor allem dielektrisch behinderte Entladungen (DBE) bieten hier interessante Möglichkeiten. Mit dielektrisch behinderten Entladungen ist es möglich, diese kolloidalen Kristalle zu Ätzen oder zu Beschichten. Als kaltes Plasma haben sie die Eigenschaft, dass die Proben temperatur nur leicht über der Raumtemperatur liegt [8]. Deshalb können polymere Kolloide, die sich bei höheren Temperaturen zersetzen, zum Aufbau der Kristalle eingesetzt werden. Neben diesem Vorteil kann in vielen Fällen im Bereich des

## *Kapitel 1 Einleitung*

Atmosphärendrucks gearbeitet werden. DBEs geben damit den Weg zur kontinuierlichen Herstellung von Bauteilen mit Strukturen im Mikro- oder Nanometermaßstab frei.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit einigen Teilaspekten der Anwendung von DBEs an kolloidalen Kristallen. In diesem Zusammenhang werden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Durch elektrochemische Abscheidungen in den Zwischenräumen kolloidaler Kristalle können sich die Kolloide verschieben, der Kristall verliert seine Periodizität und ist für viele Anwendungen nicht länger geeignet. Wie kann dieses Verhalten verhindert werden?
- Lassen sich mit der Kombination von kolloidaler Selbstorganisation und der Abscheidung von Material aus einer dielektrisch behinderten Entladung dreidimensional geordnete makroporöse (3DOM) Materialien präparieren?
- Ist die dielektrisch behinderte Entladung als Werkzeug in der Kolloidlithografie einsetzbar? Lassen sich mit ihrer Hilfe periodische Template herstellen?

Um Lösungen für diese speziellen Fragestellungen zu erarbeiten, müssen verschiedene Gebiete verbunden werden. Wissen und Techniken aus der Plasmaphysik, der Selbstorganisation von Kolloiden, der Lithografie und der Oberflächenanalytik sind notwendig. Diese Gebiete werden in den Kapiteln 2-4 umrissen, dazu wird ein Einblick in den Stand der Forschung und in die jeweiligen Anwendungen gegeben. Kapitel 5 ist den Ergebnissen der Funktionalisierung kolloidaler Kristalle für elektrochemische Abscheidungen gewidmet, während Kapitel 6 die Präparation von 3DOM-Materialien mit Hilfe von dielektrisch behinderten Entladungen beschreibt. Der Fortschritt der Kolloidlithografie ist in Kapitel 7 dargestellt, darauf aufbauend wird ein Verfahren zur Herstellung von Templaten unter Verwendung der DBE konzeptuell dargestellt. Die in Kapitel 7 verwendeten Techniken greifen auf die in Kapitel 6 gewonnenen Erkenntnisse zurück und projizieren diese von dreidimensionalen auf zweidimensionale Strukturen.

# Kapitel 2

## Dielektrisch behinderte Entladungen

Langmuir wählte im Jahr 1928 die folgenden Worte für die Definition eines Plasmas:

[...] We shall use the name plasma to describe this region containing balanced charges of ions and electrons. [9]

Im Kern trifft seine Aussage immer noch zu, ein Plasma wird als quasineutrales Gas aus geladenen und ungeladenen Teilchen beschrieben, die kollektives Verhalten zeigen. Dabei wird zwischen Hochtemperaturplasmen, die in der Fusionsforschung untersucht werden, und Niedertemperaturplasmen unterschieden. Hochtemperaturplasmen zeichnen sich durch sehr hohe Ionen- und Elektronentemperaturen aus, die sich im Gleichgewicht befinden ( $T_I = T_e$ ). Das Gas ist nahezu vollständig ionisiert, sodass im Plasma sehr hohe Ladungsträgerdichten vorherrschen. In Niedertemperaturplasmen herrscht kein thermisches Gleichgewicht, die Elektronentemperatur übersteigt die Temperatur der Ionen und Neutralen um ein Vielfaches ( $T_e \gg T_I$ ). Der Ionisationsgrad und die Ladungsträgerdichten sind deutlich geringer als in Hochtemperaturplasmen [10]. Typische Werte für den Ionisationsgrad liegen im Bereich  $\chi = 0,01-0,1$ . Niedertemperaturplasmen tragen im Neutralgas und auf möglichen behandelbaren Oberflächen nahezu keine thermische Energie ein, sie sind sogar für die Bearbeitung von Kunststoffen und Papier geeignet. Lange Zeit war die Fusionsforschung die Haupttriebfeder für die Weiterentwicklung der Plasmaphysik. Erst durch die Vielfalt der Anwendungen von Niedertemperaturplasmen und deren Nutzung in der Halbleiter-, Metall- und Kunststoffindustrie wandte sich das Forschungsinteresse diesen Plasmen zu.

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Arten von Niedertemperaturplasmen und ihre Anwendungen kurz beschrieben, darauf folgt eine ausführliche Erläuterung der Dielektrisch Behinderten Entladung (DBE) und ihrer technischen Nutzung. Anschließend wird die Eignung der DBE für die Bearbeitung der in der Einleitung vorgestellten Fragestellungen bewertet.

## 2.1 Plasmen und ihre Anwendung

Eine einfache Möglichkeit Plasmen zu erzeugen besteht darin, zwischen zwei Metallplatten (Elektroden), die sich in einem geeigneten Abstand zueinander befinden, eine Spannung anzulegen. Ist die Feldstärke im Raum zwischen den Platten ausreichend groß, entsteht eine Entladung, deren Charakter vom Material, der Geometrie und dem Abstand der Platten, der Gasart und dem Druck im Zwischenraum, sowie der angelegten Spannung abhängig ist. Je nach Spannungsversorgung, Druck und weiteren Plasmaparametern lassen sich Townsend-, Glimm- und Bogenentladungen oder zum Beispiel kapazitiv beziehungsweise induktiv gekoppelte Entladungen erzeugen.

Townsendentladungen werden durch extern erzeugte Initialladungsträger gezündet, die Elektronenlawinen auslösen. In Glimmentladungen werden Ladungsträger durch das Auftreffen von Ionen und Metastabilen an der Kathode nachgeliefert. Bogenentladungen zünden über den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen *Streamer-Mechanismus*. Durch thermische Emission weiterer Ladungsträger an den Elektroden verstärkt sich der Stromfluss. Bogenentladungen bei Atmosphärendruck können mit 8000–15 000 K sehr heiß werden [11]. Einige Anwendungen von Glimm- und Bogenentladungen sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

Magnetronentladungen werden zum Beispiel zur Beschichtung mit Metallen, Oxiden und Nitriden genutzt. Prinzipiell handelt es sich um Glimmentladungen, allerdings sind hinter einer Elektrode Magneten angebracht. Das zwingt Elektronen nahe der Elektrode auf eine Spiralbahn und erhöht so die Ionisationswahrscheinlichkeit und damit die Plasmadichte deutlich.

Koronaentladungen können mit Gleichspannung oder gepulster Gleichspannung betrieben werden. Sie basieren, wie die Bogenentladungen, auf dem Streamer als Zündmechanismus. Im Gegensatz zur Bogenentladung wird der Stromfluss dadurch begrenzt, dass primäre Ionisationsprozesse nur in bestimmten Regionen eines stark inhomogenen elektrischen Feldes möglich sind. Diese inhomogenen Felder können zum Beispiel realisiert werden, indem eine Elektrode als Spitze ausgeformt ist. So können Durchbrüche und hohe Gas- beziehungsweise Substrattemperaturen vermieden werden. Die Anwendungen der beschriebenen Koronaentladungen finden sich im medizinischen Bereich zur Behandlung von Hautoberflächen, die keine hohen Temperaturen erlauben. Die Anwendungen von Koronaentladungen in der Industrie sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

Zwischen dielektrisch behinderten Entladungen und Koronaentladungen existieren einige Parallelen. Auch DBEs können mit gepulster Gleichspannung betrieben werden und zünden über den Streamermechanismus. Auf die

## 2.1 Plasmen und ihre Anwendung

Besonderheiten dielektrisch behinderter Entladungen wird in Abschnitt 2.2 ausführlich eingegangen, in Tab. 2.1 sind einige Anwendungsbereiche der DBE angegeben um die Vielseitigkeit dieses Plasmas zu unterstreichen.

Zu den mit Wechselspannung oder gepulster Gleichspannung angeregten Plasmen zählen unter anderem kapazitiv gekoppelte Entladungen und induktiv gekoppelte Entladungen, wie auch dielektrisch behinderte Entladungen, die in den folgenden Abschnitten ausführlich behandelt werden. In kapazitiv gekoppelten Entladungen wird die Leistung über den elektrischen Verschiebestrom beim Polaritätwechsel in das Plasma eingebracht, typische Anwendungen sind Plasmaätzen und Plasmabeschichtung bei Drücken von weniger als einem Hectopascal. Wird zusätzlich eine stromdurchflossene Spule eingesetzt, um die Plasmadichte zu erhöhen, handelt es sich um eine induktiv gekoppelte Entladung. Beide Entladungstypen lassen sich aufgrund von Inhomogenitäten im Plasma nicht beliebig skalieren.

Zur Erzeugung eines Mikrowellenplasmas werden Mikrowellen über ein Fenster in das Arbeitsgas eingekoppelt. Die eingekoppelte Leistung wird durch Anregung und Stoßprozesse im Gas dissipiert, so können reaktive Spezies zum Ätzen erzeugt oder Schichten aus polykristallinem Diamant hergestellt werden. Um die Plasmadichte zu erhöhen werden Magnetfelder eingesetzt, die sich mit der Mikrowellenanregung im Entladungsraum überlagern. Die Leistungseinkopplung steigt durch den Energieübertrag an Elektronen bei Resonanzfrequenz. Dieser Entladungstyp wird als *Elektronen-Zyklotron-Resonanz-Plasma* bezeichnet.

Spezielle Erwähnung verdienen die Mikroplasmen, deren Entladungsraum eine Ausdehnung von weniger als  $1\text{ mm}^3$  aufweist. Aufgrund der geringen Ausmaße bilden sich auch bei Atmosphärendruck Glimmentladungen im Nichtgleichgewichtsbereich heraus, die häufig als transiente Glimmentladungen bezeichnet werden. Solche Mikroplasmen können mit Gleichspannung, gepulster Gleichspannung, Wechselspannung oder sogar Mikrowellenanregung betrieben werden, sie finden bereits in miniaturisierten Plasmareaktoren, zur Zersetzung leicht flüchtiger organischer Verbindungen und bei der Detektion von Spurengasen Anwendung [12, S. 463-487].

Komplexe Plasmen können in verschiedenen Entladungen entstehen, wenn beabsichtigt oder unbeabsichtigt Partikel in der Größenordnung von Nanobis hin zu Mikrometern erzeugt oder injiziert werden [12, S. 129]. In der Halbleiterverarbeitung gilt es diese Partikelbildung zu verhindern. Genutzt werden die Eigenschaften komplexer Plasmen unter Anderem für die Herstellung von Nanopartikeln, Oberflächenvergütung durch das Erzeugen harter Nanokristallite und zur Funktionalisierung von Nanopartikeln für pharmazeutische Anwendungen [12, S. 787]. Weiterführende Informationen finden

**Tab. 2.1:** Anwendungen von Gleich- und Wechselspannungsentladungen

Entladungstyp	Anwendungen
Townsendentladung	keine nennenswerten Anwendungen zu geringe Plasmadichte
Glimmentladung	Glimmlampen Oberflächenreinigung
Bogenentladung	Plasmatrennen Plasmaschweißen Plasmaspritzen Schalten hoher Ströme
Magnetronentladung	Erzeugen dünner Metallschichten Herstellung von Nitrid- und Oxidschichten Hartstoffschichten für Werkzeugoberflächen
Koronaentladung	Reinigung von Industrieabgasen Partikelabscheidung
Dielektrisch behinderte Entladung	Oberflächenaktivierung Oberflächenreinigung Reaktivteilchenerzeugung Plasmapolymerisation Plasmabeschichtung
Kapazitive Entladung	Plasmaätzen Plasmabeschichtung
Induktive Entladung	Plasmaätzen Reaktivteilchenerzeugung
Mikrowellenplasma	Herstellung von Diamantschichten Reaktivteilchenerzeugung



sich in den Kapiteln 6 und 30 in Referenz [12].

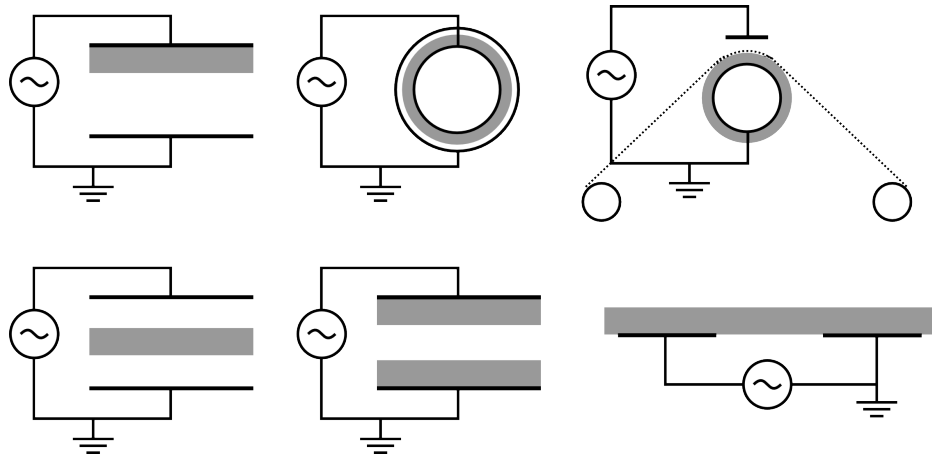
Die meisten in diesem Abschnitt aufgeführten Plasmen können direkt oder indirekt eingesetzt werden. Im direkten Modus befindet sich das Medium im Entladungsraum in Kontakt mit der Entladung, dabei können chemische Reaktionen, physikalische Zerstäubung und weitere Prozesse ablaufen. In einer indirekten Konfiguration sind Erzeugung und zu behandelndes Medium räumlich getrennt, sodass Reaktivteilchen das zu behandelnde Medium nur durch Diffusion oder mit einer Gasströmung (*Plasmajet*) erreichen.

## 2.2 Filamentierte dielektrisch behinderte Entladungen

Dielektrisch behinderte Entladungen werden zu den Niedertemperaturplasmen gezählt. Ihre Bezeichnung rührt daher, dass im Entladungsvolumen ein Dielektrikum eingebracht ist, das den Stromfluss begrenzt. Synonym werden in der Literatur auch die Begriffe *Stille Entladung* und *Barrierenentladung* benutzt. DBEs können sowohl bei Atmosphärendruck, als auch bei Unter- oder Überdruck betrieben werden und bilden ein nicht thermalisiertes Plasma ohne Bogenentladungen aus.

Werner von Siemens ersann die dielektrisch behinderte Entladung 1857 zur Anwendung in einem Ozongenerator [13]. Um das Jahr 1900 installierten mehrere große Städte Ozongeneratoren, die auf dem Prinzip von Siemens basierten, zur Trinkwasserreinigung. In den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts erstarkte das Interesse an der Erforschung der DBEs durch die Beschreibung des filamentierten Charakters der Entladungen [14]. Raether, Loeb und Meek entwickelten um 1940 theoretische Modelle zur Beschreibung des Entladungsverhaltens und der Entwicklung von selbstfortpflanzenden Elektronenlawinen, den Streamern [15, 16]. Der nächste Durchbruch gelang Kevin Donohoe 1979 mit der Entwicklung eines Verfahrens zur plasmabasierten Ethylenpolymerisation [17]. Seit 1987 gilt der dielektrisch behinderten Entladung aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit großes Interesse in Industrie und Forschung. Die referierten Publikationen zum Themengebiet dielektrisch behinderter Entladungen sind von einigen wenigen Beiträgen im Jahr 1987 auf deutlich über 500 im Jahr 2012 angestiegen (ISI Web of Knowledge, Suchbegriff: „dielectric barrier discharge“). Einige technische Anwendungen sind in Abschnitt 2.4 aufgeführt.

Verschiedene Möglichkeiten, die beiden Elektroden und die dielektrische Barriere anzuordnen, sind in Abb. 2.1 dargestellt. Das Einsatzgebiet des zylindrischen Aufbaus ist die Ozonerzeugung, während Metallwalzen mit darüber liegender Elektrode zur großflächigen Steigerung der Benetzbarkeit

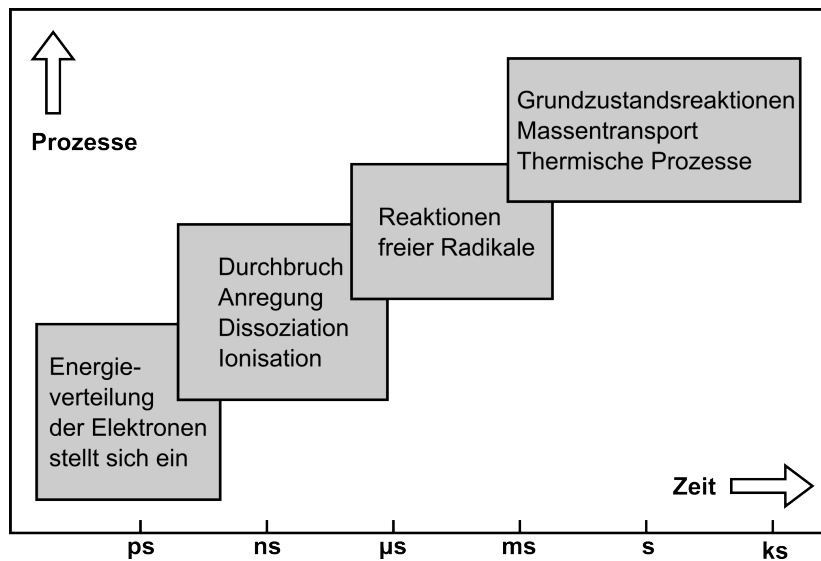


**Abb. 2.1:** Mögliche Anordnungen von Elektroden und dielektrischer Barriere (grau), adaptiert, nach [8].

von Folien genutzt werden. Als Dielektrika dienen Glas, Quarz, Keramiken, Emaille und seltener auch Kunststoffüberzüge, Silikonkautschuk sowie Teflonplatten [12, S. 440]. Bei der Behandlung von Oberflächen wirken oft auch nichtleitende Substrate selbst als Barriere. Die Entladungen werden mit gepulster Gleichspannung oder Wechselspannungen bei Frequenzen zwischen 50 Hz und 10 MHz betrieben. Bei industriellen Anwendungen treten Frequenzen zwischen 20 kHz und 50 kHz auf. Die Betriebsspannung rangiert zwischen 150 V für Plasmafernseher und einigen Kilovolt bei industrieller Verwendung. Typische Entladungsabstände liegen zwischen einigen hundert Mikrometern und einigen Zentimetern.

Dielektrisch behinderte Entladungen bestehen häufig aus räumlich getrennten Mikroentladungen und werden daher als filamentiert bezeichnet. Neben den filamentierten Entladungen existieren auch homogene Entladungen und quasihomogene Entladungen, denen ein großes technologisches Potenzial innewohnt. Das liegt darin begründet, dass ihre Auswirkungen, im Gegensatz zum filamentierten Modus, auch auf großen Flächen gleichmäßig sind. Die Besonderheiten homogener DBEs werden in Abschnitt 2.3 beschrieben.

Abbildung 2.2 zeigt die Zeitspannen der während einer Entladung ablaufenden Prozesse. Die Energieverteilung der Elektronen stellt sich innerhalb von Pico- beziehungsweise Nanosekunden ein, während die Entwicklung einer Mikroentladung einige Nanosekunden in Anspruch nimmt. In diesem Zeitraum finden Anregungs-, Dissoziations- und Ionisationsprozesse statt. Erst nach dem Verlöschen der Mikroentladung beginnen chemische Reak-



**Abb. 2.2:** Die zeitliche Abfolge der Prozesse in filamentierten dielektrisch behinderten Entladungen, adaptiert, nach [18, 19].

tionen, sowie Massentransfer und Austausch thermischer Energie. In den folgenden Abschnitten sind die Zündung über den *Streamer*-Mechanismus und der Verlauf der filamentierten dielektrisch behinderten Entladungen beschrieben.

### 2.2.1 Streamer-Mechanismus

Die Zündung einer Entladung erfordert das Vorhandensein von primären Ladungsträgern (*Initialelektronen*), diese können durch Photoionisation im Gasvolumen, photoelektrisches Auslösen von Elektronen an den Elektrodenoberflächen, kosmische Hintergrundstrahlung oder auf den Elektroden angesammelte Oberflächenladungen (siehe Abschnitt 2.2.3) generiert werden. Erreicht die reduzierte Feldstärke, der Quotient aus elektrischer Feldstärke und Gasdichte,  $E/n$  im Entladungsraum zwischen den Elektroden ausreichend hohe Werte während des Anstiegs der angelegten Spannung, sorgt die Beschleunigung der *Initialelektronen* im elektrischen Feld für die Entstehung einer Elektronenlawine durch Stoßionisation neutraler Gasteilchen. Diese Lawine wird im externen Feld weiter zur Anode hin beschleunigt, dabei steigt die Elektronendichte an der Spitze der Lawine weiter an. Die bei den Stoßprozessen entstandenen Ionen bleiben im Pfad der Lawine zurück, da ihre Beweglichkeit nicht ausreicht, um den Elektronen im Lawinenkopf

zu folgen.

DBEs arbeiten bei Drücken bis zu Atmosphärendruck, in Ausnahmefällen sogar im Megapascalbereich. Die dadurch bedingte große Gasdichte ermöglicht die Entstehung derart hoher Elektronendichten in einem Lawinenkopf, dass dessen elektrisches Feld in der Größenordnung des externen Feldes oder darüber liegt. Ist die Feldstärke zum eigenständigen Zünden einer Entladung (*Zündfeldstärke*) durch das lokale Feld der Lawine erreicht oder überschritten, bezeichnet man sie als *Streamer*. Der Streamer kann sich nun selbst in Regionen niedrigerer Feldstärke fortpflanzen, da die hohe lokale Feldstärke in der Umgebung seines Kopfes ausreicht um Ionisationsprozesse wie Photoionisation, Feldemission und Elektronenstoßionisation in Gang zu setzen.

Wann der Übergang von einer Elektronenlawine zum Streamer stattfindet, wird durch das *Meek-Kriterium* bestimmt und hängt damit vom ersten Townsendkoeffizienten  $\alpha_{eff}(E) = \alpha - \eta$  und der Breite des Entladungsspalts  $d$  ab [20]. Der erste Townsendkoeffizient setzt sich aus Elektronengenerationsrate  $\alpha$  und der Anlagerung von Elektronen  $\eta$ , die nur in elektronegativen Gasen stattfindet, zusammen. Je größer das Produkt von  $\alpha_{eff}$  und  $d$ , desto wahrscheinlicher der Übergang zwischen Lawine und Streamer. Neuere Erkenntnisse zeigen, dass dieses Modell um die Diffusion der Elektronen ergänzt werden muss [21].

Teilhendrift und Reaktionsraten in der Umgebung des Streamers werden durch die große Raumladung des Streamerkopfes und die damit verbundene Modifikation des elektrischen Feldes bestimmt. Im Fall eines negativen Streamers bewegt sich der Kopf mit hoher Elektronendichte in Richtung Anode. Der Streamer kann sich schneller durch den Entladungsspalt bewegen, als es die Driftgeschwindigkeit der Elektronen vermuten lässt. Dies liegt darin begründet, dass Elektronen zwischen Streamerkopf und Anode zum Beispiel durch Photoionisationsprozesse generiert und sofort zur Elektrode hin beschleunigt werden. Streamergeschwindigkeiten liegen im Bereich  $10^6 \text{ m s}^{-1}$ . In Gasen oder Gasgemischen, die hohe Photoionisationsraten aufweisen, können auch positive Streamer entstehen. Durch Photoionisation im Schwanz einer Elektronenlawine entstehen eine Vielzahl von Ionen, die der Bewegung der Elektronen nicht folgen können und daher in Richtung Kathode beschleunigt werden.

Während der Streamerbewegung weitet sich der mit Ionen angefüllte Kanal auf, durch Einsammeln von Elektronen aus der Umgebung stellt sich Quasineutralität ein. Erreicht ein Streamerkopf die Elektrode, dann entsteht eine leitfähige Verbindung zwischen beiden Elektroden über den Entladungsspalt hinweg, die als *Mikroentladung* bezeichnet wird (siehe Abschnitt 2.2.2 auf der nächsten Seite). Die Zeitspanne für die vollständige Ausbildung eines

## 2.2 Filamentierte dielektrisch behinderte Entladungen

Streamers liegt im Nanosekundenbereich. Der Radius eines Streamerkopfes ist abhängig von der Teilchendichte und den Ionisations- und Anlagerungswahrscheinlichkeiten im Gas. Für übliche Gase gilt folgende Einordnung der Streamerradii [8, 18]:

$$O_2 < CO_2 < Luft < N_2 < Xe < He$$

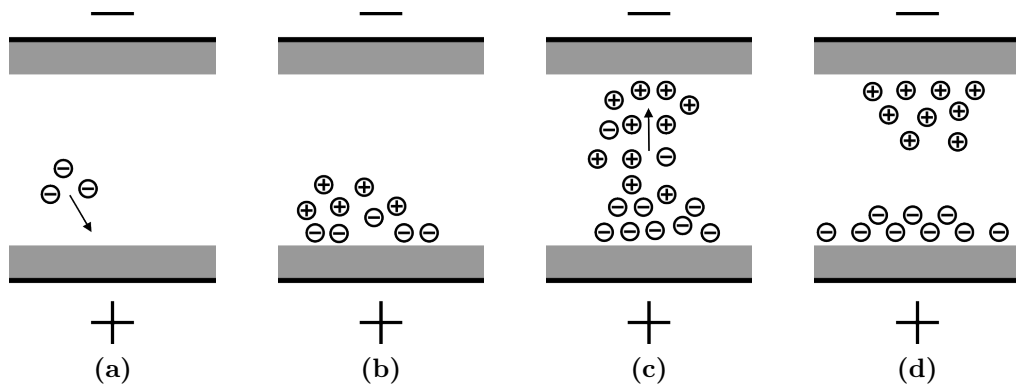
### 2.2.2 Mikroentladungen

Mikroentladungen umfassen den Zeitraum von der Ausbildung der primären Elektronenlawine, über die Streamerentwicklung und die elektrisch leitfähige Verbindung beider Elektroden bis hin zum Verlöschen der Entladung. Die radiale Ausdehnung von Mikroentladungen ist typischerweise auf 100  $\mu\text{m}$  begrenzt, sie können sich in wenigen Nanosekunden ausbilden. In filamentierten dielektrisch behinderten Entladungen werden reaktive Spezies und angeregte Neutrale nahezu ausnahmslos in Mikroentladungen erzeugt.

Überschreitet die extern angelegte Spannung in der ansteigenden Flanke die für das Zünden einer Entladung notwendige Zündspannung, können generierte Initialelektronen ( $\sim 1\,000\,000\text{ m}^{-3}$ ) eine primäre Elektronenlawine in Gang setzen, die sich auf die Anode zubewegt (Abb. 2.3a). Zu Beginn dieser Phase ist das externe Feld nicht durch Raumladungen beeinflusst, erst mit steigender Elektronendichte im Lawinenkopf ist deren Raumladung groß genug, um das externe Feld zu stören.

Die Elektronen der Lawine können nach dem Auftreffen auf der Anode aufgrund des Dielektrikums nicht abfließen. Durch die steigende Anzahl von Elektronen wird das externe elektrische Feld vor der Anode abgeschirmt, diese Phase ist in Abb. 2.3b dargestellt. Die während der Lawinenausbreitung entstandenen Ionen werden aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit von den schnelleren Elektronen getrennt und verbleiben im Pfad der Lawine, wo ihre positive Raumladung für ein lokal deutlich erhöhtes Feld sorgt [22].

Ist die Feldstärke ausreichend angestiegen, entwickelt sich ein kathoden gerichteter Streamer (Abb. 2.3c). Bei sehr hohen Feldstärken kann der Streamer auch im Entladungsspalt starten und sich in Richtung beider Elektroden fortsetzen [22]. Sobald der Streamer die Kathode erreicht, beherrscht ein starker Spannungsabfall (*Kathodenfall*) einen Bereich von 6–8  $\mu\text{m}$  Dicke vor der Kathode [22]. Ein leitfähiger Plasmakanal entsteht zwischen den Elektroden. Die darauf folgende Ansammlung positiver Ladungsträger auf dem der Kathode vorgelagerten Dielektrikum ist in Abb. 2.3d gezeigt. Die Fußpunkte der Entladung wachsen aufgrund der Driftbewegung von Ladungsträgern auf den Dielektrika vor den Elektroden auf einen größeren Durchmesser als



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung der Entwicklung einer Mikroentladung zwischen zwei mit einem Dielektrikum bedeckten Elektroden. Die Abbildungen zeigen die Ausbildung der Primärlawine (a), die Ansammlung von Elektronen auf dem anodenseitigen Dielektrikum (b), die Ausformung eines kathodengerichteten Streamers (c) und das Verlöschen der Entladung nach Ausbildung eines leitenden Kanals (d).

der Entladungskanal [19, 23]. Während sich die Elektronen diffus ausbreiten, entstehen auf der Oberfläche des Dielektrikums vor der Kathode verästelte Streamer [24].

Ohne den Einfluss des Dielektrikums würde die Entladung nach der Streamerphase in eine thermische Bogenentladung übergehen. Durch das Ansammeln der Ladungsträger auf den Dielektrika wird das externe Feld im Entladungsraum abgeschirmt, sodass keine neuen Ladungsträger durch Stoßprozesse entstehen können. Die Entladung erlischt, bevor alle Teilchen thermalisiert sind. Der Prozess von der Zündung bis zum Erlöschen einer Mikroentladung dauert typischerweise nicht länger als 20 ns. Ionen und Neutrale im vormaligen Entladungskanal können hingegen bis zu einigen Millisekunden nach dem Verlöschen nachgewiesen werden, Elektronen hingegen nur bis zu 40 ns [25]. Typische Eigenschaften einer Mikroentladung bei Atmosphärendruck sind in Tab. 2.2 aufgelistet.

Am Verlauf des Stroms im Versorgungskreis lassen sich die verschiedenen Entwicklungsphasen einer Mikroentladung nachvollziehen [22]. Dadurch, dass der gesamte Stromfluss, ausgenommen den Verschiebungsstrom, in DBEs in den Mikroentladungen stattfindet, können diese als eigenständige Plasmen mit Kathodenfall und einem quasineutralen Bereich, der positiven Säule, betrachtet werden [8].

Während einer Halbwelle der externen Spannung wird normalerweise nicht

## 2.2 Filamentierte dielektrisch behinderte Entladungen

**Tab. 2.2:** Typische Eigenschaften einer Mikroentladung [25].

Lebensdauer	1–20 ns	Radius	50–100 $\mu\text{m}$
Maximaler Stromfluss	0,1 A	Stromdichte	$<1 \text{ kA cm}^{-2}$
Elektronendichte	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Elektronenenergie	1–10 eV
Transferierte Ladung	0,1–1 nC	Umgesetzte Energie	$\sim 5 \mu\text{J}$
Gastemperatur	$\sim 300 \text{ K}$		

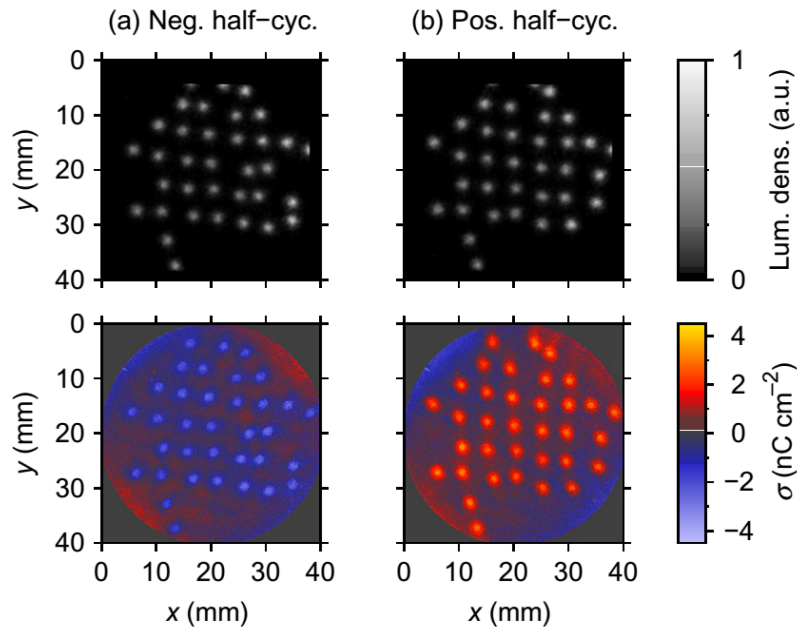
nur eine Mikroentladung gezündet. Mikroentladungen entstehen verteilt im ganzen Entladungsraum mit Fußpunkten auf beiden Elektroden, es sind auch zeitlich versetzte Entladungen möglich, da Initialelektronen statistisch verteilt entstehen. Das kann teilweise umgangen werden, wenn die Flankenanstiegszeit des anregenden Pulses sehr kurz ist, sodass an vielen Orten im Entladungsraum gleichzeitig die Zündspannung erreicht wird [19]. Vergleicht man die Abstände zwischen den Mikroentladungen in Abb. 2.4, die in einer Halbwelle gezündet werden, ist eine Nahordnung auszumachen. Die Kanäle scheinen sich abzustößen und in bestimmter Entfernung voneinander zu etablieren, vermutlich, weil das elektrische Feld in der Umgebung der auf dem Dielektrikum angesammelten Ladungsträger verzerrt ist [25]. Entsteht nur eine geringe Flächendichte von Entladungen, kann dieser Effekt nicht beobachtet werden.

Anzahl und Dichte der Mikroentladungen hängen von externen Parametern wie der Leistungsdichte ab [8, 19]. Die Eigenschaften einer einzelnen Mikroentladung hingegen hängen von der Gaszusammensetzung, dem Druck und dem Entladungsabstand ab [25]. Daraus lässt sich entnehmen, dass eine Skalierung vom Labor- auf den Industriemaßstab in filamentierten dielektrisch behinderten Entladungen kein Problem darstellt, da die Generierung gewünschter reaktiver Spezies oder die Intensität einer Oberflächenbehandlung nur von den Eigenschaften der einzelnen Entladung abhängen.

### 2.2.3 Der Memory-Effekt

In filamentierten dielektrisch behinderten Entladungen lässt sich beobachten, dass Mikroentladungen, die nacheinander, aber noch in der gleichen Halbwelle der Versorgungsspannung zünden, sich nicht in den Kanälen ihrer Vorläufer entwickeln. Stattdessen verbinden sie die Elektroden an zuvor nicht von einer Entladung besetzten Stellen. Wechselt hingegen die Polarität der Versorgungsspannung in der zweiten Halbwelle, so zünden neue Filamente bevorzugt in Bereichen, die zuvor von Entladungen besetzt waren.

Selbst bei hohen Feldstärken im Entladungsraum zünden nicht alle Mikroentladungen gleichzeitig, aufgrund dessen können die ersten Filamente durch die Ansammlung von Ladungsträgern auf dem Dielektrikum größere Fußpunkte ausbilden [12, S. 440-442]. In der Halbwelle gleicher Polarität, zu einem späteren Zeitpunkt gezündete Entladungen, können aufgrund der stark inhomogenen Modifikation des elektrischen Feldes durch die vorhandenen Oberflächenladungen nur in anderen Bereichen der Elektrodenoberfläche einen Entladungskanal ausbilden.



**Abb. 2.4:** Lichtemission (obere Reihe) und Oberflächenladungsdichte auf dem Dielektrikum (untere Reihe) der negativen und positiven Halbwelle des Anregungszyklus einer DBE in 100 hPa Helium, aus [26].

Die der Abb. 2.4 zugrunde liegenden Experimente von Stollenwerk belegen den Einfluss des Memory-Effekts und seine Ausprägung [26]. In der oberen Reihe der Abbildung ist die Lichtemission der Mikroentladungen einer DBE in 100 hPa Helium dargestellt. Die Mikroentladungen der positiven und negativen Halbwelle entstehen an den gleichen Stellen. Der Grund dafür ist die in der unteren Reihe gezeigte Ansammlung von Oberflächenladungen auf dem Dielektrikum nach jeder Halbwelle. Die Flächenladungsdichte wurde bei 0 V Versorgungsspannung aufgenommen. Nach jeder Halbwelle bleiben Oberflächenladungen zurück, die sich auf die Fußpunkte der vorangegangenen Mikroentladungen konzentrieren. Bei Umkehrung der Polarität werden



neue Mikroentladungen bevorzugt an diesen Stellen initiiert. Die auf der Oberfläche angesammelten Ladungsträger wirken dabei als *Initialelektronen* für die folgende Entladung oder erzeugen diese durch Stöße mit der Elektrode.

Der Betrieb dielektrisch behinderter Entladungen bei großen Spannungen und geringer Frequenz führt zur Abschwächung des Memory-Effekts. Die Mikroentladungen zünden in diesem Fall statistisch verteilt, da sich die Oberflächenladungen auf dem Dielektrikum homogen verbreiten können [19].

## 2.3 Homogene Entladungen

Die zuvor beschriebene Filamentierung ist nicht der einzige Entladungsmodus einer DBE. Für die gleichmäßige Behandlung oder Beschichtung von Oberflächen wird an der Erzeugung homogener Entladungen bei Drücken nahe dem Atmosphärendruck geforscht. Erste ausführliche Analysen homogener DBEs wurden von Okazaki *et al.* in Helium durchgeführt [27]. Neben weiteren Untersuchungen mit Helium und Stickstoff als Arbeitsgasen durch Massines *et al.* [28–30] wurden homogene Entladungen auch in Argon, Sauerstoff und Luft beobachtet [31].

Die Bezeichnungen *diffuse Entladung* und *homogene Entladung* werden in der Fachliteratur häufig synonym verwendet. Dabei ist Vorsicht geboten, filamentierte Entladungen können durchaus optisch diffus wirken, gelten aber nicht als homogene DBEs. Optisch diffuse Entladungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sich eine Vielzahl von gleichzeitig gezündeten Mikroentladungen überlagert und beeinflusst, sie werden auch als quasihomogene Entladungen bezeichnet. Anhand des Stromflusses lassen sie sich von homogenen Entladungen in einer Strom-Spannungs-Charakteristik voneinander abgrenzen. Aufgrund der Mikroentladungen kommt es bei filamentierten und quasihomogenen Entladungen zu zeitlich statistisch verteilten Stromspitzen in jeder Halbwelle der Anregung, während homogene Entladungen einen periodischen Strom aufweisen [32]. Eine Abgrenzung ist über die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Entladung ist nur dann möglich, wenn Messwerte mit einer Zeitaufösung im Nanosekundenbereich herangezogen werden können. Homogene Entladungen lassen sich durch die Abwesenheit jeglicher Mikroentladungen von filamentierten und quasihomogenen DBEs abgrenzen [33].

**Tab. 2.3:** Unterschiede zwischen den bekannten Modi homogener dielektrisch behinderter Entladungen [33].

Kriterium	APTD	APGD
Maximale Elektronendichte	$10^7\text{--}10^8\text{ cm}^{-3}$	$10^{10}\text{--}10^{11}\text{ cm}^{-3}$
Maximale Ionendichte	$10^{10}\text{ cm}^{-3}$	$10^{11}\text{ cm}^{-3}$
Stromdichte	$0,1\text{--}10\text{ mA cm}^{-2}$	$10\text{--}100\text{ mA cm}^{-2}$
Entladungsabstand	$<2\text{ mm}$	$>2\text{ mm}$
Anregungsfrequenz	$<10\text{ kHz}$	$>1\text{ kHz}$
Leistungseintrag bei 10 kHz	einige $\text{W cm}^{-3}$	$<1\text{ W cm}^{-3}$
Gasgemische	$\text{N}_2$ , Luft, $\text{N}_2\text{O}$	He, Ar, Ne

### 2.3.1 Kategorisierung homogener Entladungsmodi

Entscheidend für die Erzeugung einer homogenen Entladung ist der vorherrschende Ionisationsmechanismus. Ob die Ionisation im Gasvolumen oder die Sekundärteilchenerzeugung an der Kathode durch das Auftreffen von Ionen und metastabilen Spezies überwiegt, hängt vom Produkt aus Druck und Entladungsabstand ( $pd$ ) ab. Niedrige Werte für  $pd$ , typischerweise kleiner als  $40\text{ hPa cm}$  deuten auf einen Durchbruch über den Townsendmechanismus hin. Steigt  $pd$  auf ungefähr  $266\text{ hPa cm}$  an wirkt der Streamer-Mechanismus (siehe Abschnitt 2.2.1) [33]. Entladungen, deren Zündung nach Townsend abläuft erstrecken sich normalerweise über die gesamte Elektrodenfläche und entwickeln sich in einigen Mikrosekunden. Die Streamer hingegen führen zu Kanaldurchbrüchen in Form von Mikroentladungen, die nur wenige Nanosekunden aufrecht erhalten werden und deren Durchmesser etwa  $100\text{ }\mu\text{m}$  beträgt.

Die Zündung über den Townsend-Mechanismus führt dazu, dass die Ionisation langsamer und mit niedrigerer Rate stattfindet, sodass die Streamerentwicklung unterbunden wird und homogene Entladungen entstehen können. Diese sind unterteilt in Atmosphärendruck-Townsendentladungen (APTD oder TDBD) und Atmosphärendruck-Glimmentladungen (APGD oder GDBD), deren Unterschiede in Tab. 2.3 zusammengefasst sind. Im Fall der APGD bildet sich bei ausreichend großem Entladungsabstand nach anfänglicher Zündung über Townsend eine Glimmentladung mit positiver Säule und Kathodenfallschicht aus. Außerdem ist die Elektronendichte in diesen Plasmen um bis zu drei Größenordnungen höher, verglichen mit der APTD. Es existieren Hinweise auf eine dritte Form homogener dielektrisch behinderter Entladungen, die nach dem Einbringen einer resistiven Schicht auf den

Elektroden beobachtet werden kann [33]. Dieser Entladungstyp ist allerdings weitgehend unerforscht.

### 2.3.2 Der Einfluss des Memory-Effekts

Die Existenz von Ladungsträgern und angeregten Spezies zwischen zwei Entladungen wird als Voraussetzung für den homogenen Modus der DBE bezeichnet [19]. Ein Gleichgewichtszustand, in dessen Bereich der Townsend-Mechanismus stabil funktioniert, stellt sich erst nach einigen Entladungszyklen ein. In Stickstoff beispielsweise ist die erste Entladung filamentiert, die zweite teilweise filamentiert und die dritte sowie alle Folgenden sind vollständig homogen [33]. Massines *et al.* führen dieses Verhalten auf drei Effekte zurück, denen die Bereitstellung von Elektronen zwischen den Entladungen gemein ist [33]:

1. Es existieren Restladungen an der Oberfläche des anodenseitigen Dielektrikums. Die nächste Polaritätsänderung führt so zu einer Erhöhung des zweiten Townsendkoeffizienten  $\gamma$  und damit zu vereinfachten, stabilen Zündbedingungen für die folgende Entladung.
2. Im Gasvolumen eingefangene Ionen erzeugen durch das Auftreffen an der Kathode Sekundärelektronen, deren Energie ausreicht, um weitere Ionisationsprozesse in Gang zu setzen. Das ist nur in APGD möglich, da die Anregungsfrequenz in der APTD zu gering ist, um die Ionen lange genug im Entladungsraum zu halten.
3. Atome oder Moleküle, die in metastabile Zustände angeregt sind, können zwischen den Entladungen existieren. Sie wirken als Energiereservoir und können unter anderem durch Penning-Ionisation [34] Elektronen für die folgende Entladung erzeugen. Wie bereits im Fall der Ionen ist bei den Metastabilen der wichtigste Prozess zur Ladungsträgergeneration das Auslösen von Sekundärelektronen aus der Kathodenoberfläche.

Diese Punkte verdeutlichen die hohen Anforderungen, die homogene DBEs sowohl im Labor als auch im industriellen Einsatz an die Prozessführung stellen. Durch die Kontrolle der Parameter, die zu homogenen Entladungen führen, können der bereits vielseitigen dielektrisch behinderten Entladung weitere Anwendungsfelder eröffnet werden. Vor allem in der Dünnschichttechnologie und bei der Oberflächenbehandlung von Polymeren hat eine homogene Entladung Vorteile gegenüber dem filamentierten Entladungsmodus

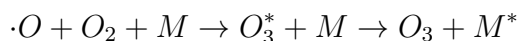
[28, 33]. Eine ausführliche Literaturübersicht über homogene Entladungsmodi der DBE bietet Referenz [33].

## 2.4 Technische Anwendungen der DBE

Dielektrisch behinderte Entladungen sind vielseitig nutzbar, die folgende Auflistung zeigt ihre wichtigsten aktuellen und historischen Anwendungsgebiete auf. Um diese Vielseitigkeit zu unterstreichen, sind die plasmachemischen Prozesse, die den Anwendungen zugrunde liegen, in jedem Abschnitt kurz dargestellt. In dielektrisch behinderten Entladungen nahe Atmosphärendruck werden die chemischen Prozesse an Oberflächen hauptsächlich durch freie Radikale bestimmt, Wechselwirkungen mit Ionen und Elektronen haben nur einen geringen Einfluss [12, S. 445-446]. Diese Radikalchemie findet im Mikrosekundenbereich statt (vgl. Abb. 2.2 auf Seite 9). Die Temperaturerhöhung des Neutralgases und angrenzender Oberflächen übersteigt 10 K in der Regel nicht [8].

### Ozonerzeugung

Ozon wird aufgrund seiner Eigenschaften als metastabiles, reaktives Molekül für die Reinigung von Trinkwasser, zum Abtöten von Keimen und als Bleichmittel genutzt [12, S. 450]. Zur Ozonerzeugung werden dielektrisch behinderte Entladungen eingesetzt, deren Entladungsraum zylindrisch aufgebaut ist, wie in Abb. 2.1 auf Seite 8 dargestellt. Um diese Geometrie zu realisieren, werden Glasröhren mit metallischer Innenbeschichtung in größere Metallrohre eingesetzt. Im industriellen Maßstab werden häufig Stahlgehäuse eingesetzt, die eine Vielzahl von Glasröhren aufnehmen können. In der Entladung findet nach der Dissoziation von Sauerstoff folgende Reaktion statt:



Dabei ist  $M$  ein dritter Stoßpartner. Sind die Entladungsparameter korrekt abgestimmt, so können bis zu 80 % der zugeführten Energie in die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle und die anschließende Ozonbildung fließen [12, S. 451]. Die Reaktion benötigt in reinem Sauerstoff ungefähr 10  $\mu$ s, in Luft steigt diese Zeitspanne auf 100  $\mu$ s an [8]. Dieser Umstand liegt darin begründet, dass ein beträchtlicher Teil der eingekoppelten Energie in die Schwingungsanregung von Stickstoffmolekülen fließt. Dieser Anteil kommt

erst nach einiger Zeit durch Stoßprozesse wiederum der Sauerstoffdissoziation zugute.

### Abgasreinigung

In dielektrisch behinderten Entladungen erlaubt die hohe Elektronentemperatur im Vergleich zur Temperatur der Schwerteilchen die Zersetzung giftiger Verbindungen in einem Gasstrom, ohne das gesamte Volumen bis zur Zersetzungstemperatur des beständigsten Giftstoffs erhitzen zu müssen. Auf diese Weise können Stickoxide, Schwefelverbindungen und leichtflüchtige Verbindungen durch in der Entladung generierte Elektronen, UV-Photonen oder freien Radikale umgewandelt werden [8]. Dieses Prinzip kann unter anderem in Dunstabzugshauben und bei Autoabgasen zur Anwendung kommen.

### Einsatz in Leuchtmitteln

Vakuum-Ultraviolett-Strahlung (Wellenlängenbereich:  $\sim 10\text{--}200\text{ nm}$ ) wird zur Metallisierung von Oberflächen aus der Gasphase und in Kombination mit fluoreszierenden Schichten in Leuchtstoffröhren benötigt [19, 12, S. 453]. Solche Strahlung kann in dielektrisch behinderten Entladungen durch Abregung von Excimeren genannten kurzlebigen Teilchen entstehen, da die Elektronenenergien ausreichend groß sind und die Möglichkeit von Dreiteilchenstößen besteht, welches zwei Bedingungen der Excimerbildung sind. Die Entladungen zur VUV-Erzeugung werden in Edelgasen, Halogenen oder Edelgas-Halogen-Gemischen gezündet, am häufigsten kommen  $Xe_2^*$  und  $XeCl^*$  als Excimere vor [12, S. 453]. Einen besonderen Vorteil der DBE ist dabei die hohe Lebensdauer der Leuchtmittel, da Gas und Elektrode nicht in direktem Kontakt sind. Allerdings werden weniger als 15 % der eingebrachten Energie in Strahlungsenergie umgewandelt [12, S. 453].

### Plasmabildschirme

Im Gegensatz zur vielversprechenden Marktsituation im Jahr 2003 [35] wurden Plasmabildschirme im Klein- und Mittelformatbereich fast vollständig von Flüssigkristallmonitoren (LCD) verdrängt. Dennoch werden sie für Großformatbildschirme 2013 noch verwendet. Dielektrisch behinderte Entladungen finden ihren Einsatz als Quelle für UV-Strahlung zur Anregung fluoreszierender Schichten in Plasmabildschirmen. Die Strahlung wird, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, durch Excimerbildung und Abregung erzeugt. Dafür wird ein System aus Miniaturentladungszellen so ausgelegt, dass jede Farbe jedes Pixels einzeln adressiert werden kann. Die Bild-

## *Kapitel 2 Dielektrisch behinderte Entladungen*

schirme bestehen aus zwei parallelen Glasplatten, die mit Elektrodenarrays bedeckt sind. Auf den Elektroden und zwischen den einzelnen Entladungszellen ist ein Dielektrikum aufgebracht, das durch eine Magnesiumoxidschicht vor Plasmazerstäubung geschützt wird. Gleichzeitig dient die MgO-Schicht als Quelle für Sekundärelektronen, wenn die Zellen in Betrieb sind. Ein Teil des Dielektrikums wird zellabhängig mit Leuchtstoffen bedeckt. Der ungefähr 100  $\mu\text{m}$  breite Spalt zwischen den Glasplatten ist mit einem Gemisch aus Xenon und Neon, bzw. Xenon, Neon und Helium bei Drücken um 650 hPa gefüllt. Die an eine Entladungszelle angelegte Spannung führt zur Zündung einer diffusen DBE, in der UV-Photonen erzeugt werden. Deren Auftreffen auf der Leuchtstoffschicht führt zur Emission von Licht der gewünschten Wellenlänge. Eine ausführliche Abhandlung über Aufbau, Verschaltung und Funktionsweise von Plasmabildschirmen ist in Referenz [35] zu finden.

### **Hochleistungslaser**

Dielektrisch behinderte Entladungen können zur Erzeugung der Besetzungsinversion in  $\text{CO}_2$ -Lasern verwendet werden. Yagi und Tabata entwickelten darauf basierend einen industriell nutzbaren Hochleistungslaser, dessen weiterentwickeltes Modell zur Materialbearbeitung eingesetzt wird [36, 37]. Der Erfolg dieses Lasers basiert auf der Stabilisierung der Entladung durch die dielektrische Schicht aus Glas oder Aluminiumoxid und den günstigen Netzgeräten, die für diese Entladungstypen zur Verfügung stehen [8].

### **Plasmamedizin**

Ein aktuelles, stark beforschtes Einsatzgebiet für dielektrisch behinderte Entladungen sind medizinische Anwendungen. Seit ungefähr 50 Jahren werden heiße Argonplasmen zum Verschließen von Blutgefäßen und Schneiden von Gewebe verwendet. Das Potential der Niedertemperaturplasmen in der Plasmamedizin zeigte sich erstmals in den Versuchen Laroussis zur Desinfektion medizinischer Geräte [38]. Seitdem ist die Nutzung nichtthermischer Effekte dieser Plasmen in den Vordergrund gerückt. Besonderes Augenmerk liegt auf der gezielten Steuerung der Plasmaparameter, um verschiedene Effekte, wie die Förderung der Wundheilung, auszunutzen [39].

In der Plasmamedizin wird zwischen direkter und indirekter Behandlung unterschieden. Bei direkter Plasmaeinwirkung ist die zu behandelnde Oberfläche selbst eine der Elektroden in der Ladungsträger fließen. Im Gegensatz dazu werden bei indirekten Behandlungen angeregte Neutrale durch die Gasströmung auf die Oberfläche getragen, es gibt keinen Stromfluss. Di-

elektrisch behinderte Entladungen werden zur direkten Behandlung von Gewebe eingesetzt, in Luft entstehen Ozon, Stickoxide, sowie Sauerstoff- bzw. Hydroxyl-Radikale und UV-Strahlung als wirksame Bestandteile [40].

Dielektrisch behinderte Entladungen können zur Behandlung offener Wunden und flächiger Verbrennungen, sowie zur Koagulation von Blut verwendet werden [39]. Außerdem wird an der Wirksamkeit der Plasmabehandlungen zum Abtöten von Krankheitserregern geforscht, von besonderem Interesse ist die Bekämpfung der Verbreitung von multiresistenten Erregern in Krankenhäusern, die mit konventionellen Mitteln nicht eingedämmt werden können. Die Ausbildung von Resistenzen gegen reaktive Plasmaspezies gilt als unwahrscheinlich [40].

Weiterhin gibt es Hinweise darauf, dass in Hautkrebszellen durch die Plasmabehandlung in einer dielektrisch behinderten Entladung, als Folge dadurch ausgelöster biochemischer Reaktionen der Zelltod eintritt [39]. Die Untersuchung der Selektivität der Behandlung gegenüber kranken und gesunden menschlichen Zellen verspricht Aufschluss über die Wirkmechanismen, die den Zelltod herbeiführen. Aktuell werden unter Anderem chemische Veränderungen an gesunder und kranker menschlicher und tierischer Haut nach Plasmabehandlungen in einer dielektrisch behinderten Entladung erforscht [41].

### Reinigung von Oberflächen

Industrielle Reinigungsprozesse von Werkstücken, Blechen, Folien und Wafern benötigen große Mengen an Energie und Chemikalien. Die großflächige Reinigung von organischen Verunreinigungen mittels dielektrisch behinderten Entladungen ist im Gegensatz dazu vergleichsweise energiesparend und lässt sich problemlos in industrielle Prozesse an Luft integrieren. Bisher wurden mit dieser Methode unter Anderem Eisen- und Stahloberflächen in Sauerstoffplasmen von Ölen und Fetten befreit [42, 43]. Die Plasmabehandlung kann Öle selbst aus Riefen in verzinktem Stahl entfernen [43]. Neben der Stahlreinigung birgt die Reinigung von Aluminiumfolie in DBEs an Luft großes Potential bei der Energieeinsparung im Herstellungsprozess [44]. Auch an den Oberflächen von Silizium und Germanium konnte das Entfernen organischer Verunreinigungen nachgewiesen werden [45, 46]. DBEs in Sauerstoff bieten außerdem die Möglichkeit, Photolackreste von Siliziumoberflächen zu entfernen [47]. Als Ursache der Reinigung von Oberflächen in DBEs werden Sauerstoffradikale angegeben, die als Triebkraft der Zersetzung organischer Bestandteile dienen, der Einfluss von entstandenem Ozon wird hingegen als minimal bewertet [45].

### Aktivierung von Oberflächen

Polymeroberflächen weisen vergleichsweise niedrige Oberflächenenergien auf, ihre Benetzbarkeit ist damit äußerst gering. Für das Bedrucken von Folien oder polymerem Textilgewebe kann die Benetzbarkeit durch die Behandlung in einer dielektrisch behinderten Entladung deutlich erhöht werden [8]. Des Weiteren lässt sich die Biokompatibilität von Polymeroberflächen für medizinische Anwendungen durch eine Plasmabehandlung beträchtlich verbessern.

Verschiedene Polymere, unter Anderem Polyamid-6 (PA6) und Polyethylenterephthalat (PET) wurden bei Atmosphärendruck in einer Helium DBE behandelt. Die anschließend beobachtete Erhöhung der Polarität und Benetzbarkeit der Polymeroberflächen wurde mit dem Einbau funktioneller Gruppen erklärt [48]. Diese funktionellen Gruppen resultieren allerdings vermutlich aus Sauerstoffspuren im Gas, die anhand der veröffentlichten Emissionsspektren identifiziert werden können. Erfolgversprechender scheint die Plasmabehandlung in Luft oder Sauerstoff zu sein. Eine ausführliche Studie an sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Polymeren zeigt eine drastische Steigerung der Benetzbarkeit nach wenigen Sekunden Plasmabehandlung [49, 50]. Dieser Effekt ist auf die Generierung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an den Polymeroberflächen zurückzuführen. Auch an der Plasmabehandlung polymerer Textilfasern wird geforscht. Versuche in Argon, Helium und Luft als Arbeitsgasen führen zu deutlich erhöhten Aufnahmekapazitäten für Flüssigkeiten, dabei ist Luft deutlich geeigneter als die beiden Edelgase [51]. Hier wird ebenfalls der Einbau sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an den Oberflächen der Textilfasern als Ursache genannt.

Ein weiteres Feld, in dem plasmagestützte Oberflächenaktivierung genutzt wird, ist das direkte *Waferbonden*. Siliziumwafer, die aneinander gefügt werden sollen, müssen dafür auf über 700 °C erhitzt werden, sodass viele gängige Methoden der Kontaktierung und Dotierung nicht benutzt werden können. Durch eine geeignete Plasmabehandlung kann die Temperatur, die für den Verbindungsprozess notwendig ist, auf bis zu 100 °C abgesenkt werden [52]. Als Ursache für diese Verbesserung wird die Erhöhung der Anzahl reaktiver Silanolgruppen an der Waferoberfläche angeführt [45, 52].

### Plasmagestützte Beschichtung

Konventionelle plasmagestützte Beschichtungsprozesse werden in Magnetronentladungen oder kapazitiv gekoppelten Plasmen bei niedrigen Drücken durchgeführt. Massines *et al.* beschreiben die Vorteile, die Beschichtungs-



prozesse in DBEs bieten [53]:

1. Die Entkopplung des Prozesses von Vakuumkomponenten ermöglichen die Behandlung großer Flächen und eine kontinuierliche Prozessführung.
2. Das nun obsoletere Pumpsystem und die Vakuumkomponenten können eingespart werden, das senkt die Kosten im Produktionsprozess.
3. Bei Atmosphärendruck sind Flüssigkeiten, Dispersionen und Aerosole als Präkursorträger vorstellbar.
4. Die Behandlung in kleinen voneinander unabhängigen Volumina ist möglich.

Der entsprechende Übersichtsartikel bietet eine Abhandlung über den Einfluss von Reaktorgeometrie, Gaszusammensetzung, Substratmaterial und Entladungstyp für die Schichtabscheidung in DBEs [53].

Es konnten bereits Fluorcarbonschichten aus homogenen und filamentierten Entladungen in einer Mischung aus Fluorcarbonpräkursor und Helium beziehungsweise Argon als Trägergas abgeschieden werden [54, 55]. Bekannt ist weiterhin die Abscheidung von dünnen Siloxanfilmen aus einer Mischung von siliziumorganischen Verbindungen und Sauerstoff als Arbeitsgas [56, 57], sowie die Erzeugung von Polymerschichten [58–60]. Die Synthese von  $\text{TiO}_2$  [61, 62],  $\text{SnO}_x$  [63] und diamantartigem Kohlenstoff [64] in dielektrisch behinderten Entladungen konnte ebenfalls gezeigt werden. Neben flachen Substraten lassen sich auch Nanopartikel beschichten. Experimente zeigen, dass die Bedeckung von Titandioxid-Partikeln mit einer  $\text{Si}_x\text{N}_y$ -Schicht in einer DBE möglich ist [65]. Eine Mischung aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{N}_2$  dient dabei als Arbeitsgas. Das Nitrid lässt sich in einem Sauerstoffplasma in  $\text{Si}_a\text{O}_b$ -Schichten umwandeln. Die Möglichkeit, Nanopartikel direkt in einer dielektrisch behinderten Entladung zu synthetisieren, zeigen Vons *et al.* anhand von Kohlenstoff- und Eisenpartikeln, die in einer Mischung aus Argon und Acetylen beziehungsweise Ferrocen erzeugt werden [66].

## 2.5 Plasmabehandlung von Polymeren

Die Oberfläche der Polystyrolkugeln soll nach dem Selbstorganisationsprozess (siehe Kapitel 3) auf einem Substrat durch ein Plasma für die weiterführende Verarbeitung modifiziert werden. Es ist daher notwendig, die

unterschiedlichen Auswirkungen solch einer Behandlung abzuschätzen und später experimentell zu überprüfen.

In der Fachliteratur werden folgende Gründe für die Plasmabehandlung polymerer Materialien angegeben [67]:

1. Einbau oder Erzeugung funktioneller Gruppen an der Oberfläche zur Interaktion mit funktionellen Gruppen anderer Materialien, die in Kontakt gebracht werden,
2. Vergrößerung der Oberflächenenergie, um die Anbindung anderer Materialien zu erleichtern,
3. Erzeugung hydrophober oder hydrophiler Oberflächen,
4. Herstellung von Oberflächen mit inertem Charakter,
5. Vernetzung von Polymerfragmenten,
6. Entfernen von schwach gebundenen Verunreinigungen,
7. Verändern der Oberflächenrauheit und des Kristallinitätsanteils,
8. Erhöhen der Leitfähigkeit an der Oberfläche,
9. Verbesserung der Schmierfähigkeit,
10. Stärkung der Aufnahmefähigkeit für Farben und Lacke.

Diese Modifikationen von Polymeroberflächen werden bereits im industriellen Maßstab durchgeführt, sie basieren auf der Wechselwirkung im Plasma erzeugter Spezies mit den außenliegenden Molekülen der Polymeroberfläche.

### 2.5.1 Plasma-Polymer Wechselwirkungen

Abhängig vom eingesetzten Gas und den Entladungsparametern entstehen im Plasma eine Vielzahl von Spezies, darunter Ionen und Neutrale, die chemische Bindungen aufbrechen oder neu knüpfen können und UV Photonen, die photochemische Reaktionen auslösen und zum Beispiel zur Vernetzung von Polymerfragmenten beitragen können. Die Tab. 2.4 bietet eine Übersicht plasmagenerierter Spezies und ihrer Effekte auf Polymere. Bis in welche Tiefe die im Plasma erzeugten Spezies mit dem Polymer wechselwirken, hängt neben der kinetischen Energie der Teilchen auch von Leistung und Behandlungsdauer ab. Typischerweise liegt der Einflussbereich zwischen einer Monolage und einigen Nanometern, genauere Werte sind in Tab. 2.4

## 2.5 Plasmabehandlung von Polymeren

**Tab. 2.4:** Plasmakomponenten und ihr Einfluss in der Modifikation von Polymeroberflächen [12, S. 746].

Komponente	kin. Energie/ Interaktionstiefe	Effekte am Polymer
Ionen und schnelle Neutrale	100–500 eV 2–5 nm	Elastische Stöße Physikalische Zerstäubung Einbau Chemische Reaktionen
	~10 eV eine Monolage	Zerstäuben von Adsorbaten Chemische Reaktionen
Elektronen	5–10 eV ~1 nm	Inelastische Stöße Dissoziation Ionisation
Reaktive Neutrale	0,05 eV eine Monolage	Adsorption Chemische Reaktionen Erzeugung funktioneller Gruppen, niedermolekularer Verbindungen
	Volumenmaterial	Diffusion Chemische Reaktionen
Photonen	~5 eV	Photochemische Prozesse
	10–50 nm	
	<5 nm ~ $\mu\text{m}$	Sekundärprozesse

aufgeführt. Einige durch Photonen ausgelöste Reaktionen, zum Beispiel die photochemische Vernetzung, können durchaus mikrometertief reichen [68]. In den meisten Fällen bildet sich ein Konzentrationsgradient der Reaktionsprodukte mit Höchstwert an der Oberfläche aus [67]. Ausgenommen davon sind Plasmabehandlungen, bei denen mehrere Prozesse, zum Beispiel Einbau von Plasmaspezies und physikalische Zerstäubung der Oberfläche, konkurrieren.

Die Resultate von Plasmabehandlungen an Polymeren lassen sich in drei Klassen unterteilen: Oberflächenreaktionen, Reinigung und Ätzprozesse, sowie Plasma-Polymerisation [67, 69]. Oberflächenreaktionen finden zwischen Plasmaspezies und Oberflächenatomen oder -molekülen statt und führen unter anderem zum Einbau funktioneller Gruppen oder der Vernetzung von niedermolekularen Verbindungen. Reinigungs- und Ätzprozesse führen zum Materialabtrag von der Oberfläche durch chemische Reaktionen oder physikalische Zerstäubung. Dabei unterscheiden sich Reinigung und Ätzen nur durch die Menge des abgetragenen Materials, die zugrundeliegenden Prozesse sind gleich [67]. Die Plasma-Polymerisation führt zur Ausbildung langkettiger Moleküle auf Oberflächen durch Gasphasenreaktionen, Grenzflächenreaktionen oder Wechselwirkungen verschiedener Spezies des Substratmaterials. In den folgenden Abschnitten sind für alle drei Klassen Beispiele aus Referenz [67] aufgeführt.

### Oberflächenreaktionen

Wird eine Polymeroberfläche einem Inertgasplasma ausgesetzt, entstehen durch Stoßprozesse freie Radikale, die für eine Vernetzung an der Polymeroberfläche sorgen, da keine reaktiven Teilchen aus der Gasphase bereitgestellt werden, die Radikale absättigen könnten. Durch die Vernetzungsreaktion wird der Polymeroberfläche außerdem Wasserstoff entzogen. Reaktivgasplasmen führen zum Einbau funktioneller Gruppen, nach Sauerstoffplasmabehandlungen werden unter anderem Carbonyl-, Carboxyl- und Carbonatgruppen beobachtet, die durch Reaktionen zwischen dem Kohlenstoff des Polymers und Sauerstoffspezies aus dem Plasma entstanden sind. Ist Wasser während der Behandlung zugegen, kann es zusätzlich zur Bildung von Hydroxygruppen kommen. Diese funktionellen Gruppen erhöhen die Oberflächenenergie und führen zu hydrophilen Oberflächen. Neben den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen führt auch der Einbau von Aminogruppen aus Ammoniak- oder Stickstoffplasmen zur Oberflächenaktivierung. Um hydrophobe Oberflächen zu erzeugen, werden Polymere fluorhaltigen Plasmen ausgesetzt, die zum Einbau von  $CF_x$  führen. Im Plasma erzeugte Photonen

## 2.5 Plasmabehandlung von Polymeren

aus dem UV-Bereich können in Gegenwart von Sauerstoff zu Photooxidationsreaktionen führen, deren Produkte niedermolekulare Verbindungen sind.

### Reinigung und Ätzprozesse

Grundsätzlich existieren zwei Prozesse, die während der Plasmabehandlung eines Polymers zu Materialabtrag führen. Hochenergetische Ionen und Neutrale können durch Impulsübertrag Oberflächenatome auslösen, außerdem kann plasmachemischer Abbau stattfinden, bei dem Ionen, Elektronen angeregte Neutrale oder Photonen die chemische Bindungen der Oberflächenatome lösen, sodass diese zu leichtflüchtigen Verbindungen reagieren und von der Oberfläche desorbieren.

In Inertgasplasmen findet der Materialabtrag ausschließlich über physikalische Zerstäubung statt, sie eignen sich zum Entfernen niedermolekularer Verbindungen. Sauerstoffplasmen ätzen durch atomaren Sauerstoff, der mit Kohlenstoffatomen der Oberfläche zu leichtflüchtigen Verbindungen reagiert, welche daraufhin desorbieren. Durch den Einsatz von Gasgemischen kann die Ätzrate beeinflusst werden, außerdem ist es so möglich, Materialien selektiv zu ätzen. Amorphes Material an der Polymeroberfläche wird dabei schneller abgetragen als kristalline Bereiche oder anorganische Füllstoffe [70].

### Plasma-Polymerisation

Das Aufbringen von Polymerschichten auf beliebige Materialien mit Unterstützung eines Plasmas wird als Plasma-Polymerisation bezeichnet. Die Polymerisation kann an der Oberfläche eines festen oder flüssigen Monomers stattfinden oder direkt im Plasma. Die zweite Form birgt den Vorteil, dass die Anbindung der polymerisierten Schicht an das Substrat durch die gleichzeitige Oberflächenaktivierung im Plasma erleichtert wird, führt aber möglicherweise zu einer schlechteren Vernetzung der Schicht.

Kohlenwasserstoffplasmen werden für Antireflexbeschichtungen und Abriebschutz genutzt. In Perfluorcarbonplasmen lassen sich hydrophobe polymere Filme aus Fluorkohlenstoffverbindungen erzeugen. Schichten aus siliziumorganischen Verbindungen entstehen im Plasma aus einer Kombination der Präkursoren Hexamethyldisiloxan (HMDSO) oder Tetraethylorthosilicat (TEOS) mit Sauerstoff. Der Sauerstoffanteil im Gasgemisch bestimmt das Verhältnis von an Silizium gebundenem Sauerstoff zu Kohlenstoff [71]. So lassen sich Schichten mit modifizierbaren elektrischen und optischen Eigenschaften oder hoher chemischer Widerstandsfähigkeit herstellen. Aminhaltige Gase, zum Beispiel Allylamin und Allylalkohol, können beigemischt

werden, um Aminogruppen in polymere Filme einzubauen. Polymere mit variabler Leitfähigkeit, bis hin zu metallischen Schichten können durch metallhaltige Präkursoren im Plasma erzeugt werden.

Die zuvor beschriebenen Effekte können durchaus gleichzeitig stattfinden, dabei aber unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Ihr Einfluss ist vom Material, von der Plasmachemie, der Reaktorgeometrie und den Zündparametern abhängig [70]. Dieser Umstand ist anhand von Sauerstoffplasmen besonders gut zu beobachten, hier steht die Erzeugung oberflächennaher, sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen in direkter Konkurrenz zum plasmachemischen Materialabtrag. In Perfluorcarbonplasmen ist die Koexistenz von Ätzprozessen und Polymerisation aus dem Plasma zu beobachten. Je größer das Verhältnis von Kohlenstoff zu Fluor ist, desto stärker werden Polymerisationsreaktionen bevorzugt [67].

### 2.5.2 Dielektrisch behinderte Entladungen an Polymeren

Die zuvor beschriebenen Effekte sind für Niederdruckplasmen ausgiebig untersucht. Es existieren viele Gemeinsamkeiten zwischen den Plasma-Polymer-Wechselwirkungen in Niederdruckplasmen und dielektrisch behinderten Entladungen bei höheren Drücken, wie zum Beispiel der Einbau funktioneller Gruppen in Sauerstoffplasmen. Allerdings sind auch Unterschiede zu entdecken, so finden Ätzprozesse in DBEs fast ausschließlich über die Plasmachemie und nur zu geringem Anteil aufgrund physikalischer Zerstäubung statt, die dafür notwendigen hochenergetischen Ionen sind in der DBE nicht vorhanden.

In Tab. 2.5 sind einige polymere Materialien aufgeführt, deren Behandlung in einer dielektrisch behinderten Entladung in der Literatur beschrieben ist. Die Polymere werden in Film- oder Folienform prozessiert, seltener werden Gewebefasern, zum Beispiel aus Polyethylen oder Polyamid, untersucht [72]. In den meisten Fällen wird die Entladung bei Atmosphärendruck in Luft gezündet, wie Tab. 2.5 zu entnehmen ist. Der Grund hierfür ist in den geringen Kosten und der einfachen Implementierung in bereits bestehende industrielle Prozessketten zu suchen.

Borcia *et al.* fassen die Auswirkungen dielektrisch behinderter Entladungen auf Polymeroberflächen unter den vier Punkten: *a)* Entfernung von Verunreinigungen; *b)* Entfernung schwach gebundener polymerer Schichten; *c)* Erzeugung neuer funktioneller Gruppen und *d)* Erhöhung der Oberflächenrauheit zusammen [49]. Auf nahezu alle Polymeroberflächen, die unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre in einer dielektrisch behinderten Entladung

**Tab. 2.5:** Auswahl polymerer Materialien, die in dielektrisch behinderten Entladungen plasmabehandelt wurden (AD bezieht sich auf den vorherrschenden Atmosphärendruck, MD auf den Bereich zwischen 1 hPa und 100 hPa).

Polymere	Entladungstyp	Druckregime	Quelle
PE, PS, PTFE PA, PET, PMP	Luft, filamentiert	AD	[72]
PP	Luft, filamentiert	AD	[73]
PET, PU	Luft, filamentiert	AD	[74]
PLA, PTFE, PI	Luft, filamentiert	AD	[75]
PP	$He, N_2, N_2 + O_2$ filamentiert/homogen	AD	[76]
PE	Luft, filamentiert	AD	[77]
PI	Luft, filamentiert/homogen	AD	[78]
PA	Luft, filamentiert	AD	[79]
PP	Luft, filamentiert/homogen	AD, MD	[80]
PTFE	Luft, filamentiert/homogen	AD, MD	[81]
PLA	Luft, $Ar, N_2, He$ , homogen	MD	[82]

behandelt wurden, finden sich nach der Prozessierung funktionelle Gruppen mit Sauerstoffanteil. Der Sauerstoffeinbau erfolgt in Form von Carbonatgruppen (O-(C=O)-O), Acetalen (O-C-O), Carboxygruppen (O-C=O), Carbonylgruppen (C=O) und einfach an Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff (C-O) [72, 73, 77, 78, 80–82]. Von den in Tab. 2.5 aufgelisteten Polymeren bildet Polytetrafluorethylen eine Ausnahme bezüglich des Sauerstoffeinbaus. Aufgrund seiner chemischen Struktur wird weniger Sauerstoff eingebaut [72, 75, 81], allerdings entstehen während der Behandlung, neben den oben genannten Gruppen, fluorhaltige Funktionalitäten [81]. Zusätzlich zum Sauerstoffeinbau führt die Plasmabehandlung in der DBE zur Aufrauung der Polymeroberflächen [72–75, 77, 78, 80–82]. Die dem Plasmaätzen zugrunde liegenden Prozesse sind in Abschnitt 2.5.1 auf Seite 24 beschrieben. Zwischen Einbau und dem Materialabtrag durch das Plasmaätzen stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. In allen Referenzen aus Tab. 2.5 wird angegeben, dass der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf der Polymeroberfläche nach der Plasmabehandlung deutlich absinkt. Als Hauptursache dafür wird die Erhöhung der Oberflächenenergie durch den Einbau funktioneller Gruppen genannt, die Veränderung der Oberflächenrauheit hat ebenfalls einen Einfluss auf dieses Phänomen, spielt allerdings eine untergeordnete Rolle [72, 77]. Neben der Anwendung zur Steigerung der Benetzbarkeit kann die Adhäsion

**Tab. 2.6:** Sauerstoff- und Stickstoffanteile einer Polypropylenoberfläche, die unterschiedlichen Plasmabehandlungen ausgesetzt wurde [76]. Die Anteile sind in Atomprozent angegeben und wurden mit XPS bestimmt.

Entladungsform und Gasart	Sauerstoffanteil	Stickstoffanteil
unbehandeltes Polypropylen	0	0
filamentiert, synthetische Luft	9	1
homogen, $N_2 + 175 \text{ ppm } O_2$	8	5
filamentiert, Helium	8	1
homogen, Helium	4	9
filamentiert, Stickstoff	4	19
homogen, Stickstoff	4	25

sion zwischen Polymeren und anderen Materialien durch die DBE verbessert werden, wie Ren *et al.* anhand eines Kupferfilms auf plasmabehandeltem Polyethylen zeigen [77].

Obwohl bereits bei kleinen Sauerstoffgehalten im Prozessgas der Sauerstoffeinbau überwiegt, wie Tab. 2.6 zeigt, ist in reinem Stickstoff auch die Erzeugung eines großen Anteils stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen möglich. Dabei können an der Polymeroberfläche Nitrile, Amide, Amine und Imide entstehen [76]. Die Benetzbarkeit wird durch den Stickstoffeinbau stärker verbessert als durch Sauerstoffeinbau. Massines *et al.* führen dies auf die geringere Degradation der Polymeroberfläche zurück [76].

Auf das Ergebnis der DBE-Behandlung einer spezifischen Oberfläche haben Behandlungsdauer beziehungsweise Energiedichte, Reaktorgeometrie und elektrische Anregung, Gaszusammensetzung, Druck und die Entladungsform Einfluss. Bereits in kurzen Behandlungen ab 0,2 s findet der Großteil der Sauerstoffaufnahme und des Einbaus in Form funktioneller Gruppen statt [72, 83]. Für die topografischen Veränderungen muss die Polymeroberfläche deutlich länger der Entladung ausgesetzt sein, die Rauheit steigt bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustands [83]. Die großen Unterschiede der einzelnen genutzten Reaktoren in Geometrie und Anregung der Entladung führen zu Behandlungszeiten zwischen 1–120 s, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Einbau funktioneller Gruppen und dem Materialabtrag durch Ätzen der Oberfläche einstellt [72, 73, 77, 80, 81]. Für die Effizienz der Behandlung, hinsichtlich einer Erhöhung der Oberflächenenergie, nach dem Einstellen des Gleichgewichtszustands, ist allerdings nicht die Behandlungsdauer maßgeblich, sondern die Gaszusammensetzung, der Druck und die Entladungsform [76].



Bei Atmosphärendruck an Luft bilden sich in der Regel filamentierte Entladungen aus. Nur bei der Wahl von Nanosekundenpulsen zur Anregung und dem passenden Elektrodenabstand ist die Erzeugung homogener Entladungen möglich [78]. Homogene Entladungen bei Atmosphärendruck lassen sich, wie in Abschnitt 2.3 auf Seite 15 beschrieben in Gasen, wie zum Beispiel Stickstoff und Helium erzeugen [76]. Wird der Druck, abhängig von Reaktorgeometrie, allerdings auf 1–100 hPa verringert, ist es möglich, homogene Entladungen in Luft zu erzeugen [80–82]. Die maximale Hydrophilizität von Polymeroberflächen wird in beiden Entladungsmodi in Luft gleichzeitig erreicht, liegt in homogenen Entladungen aber höher [78, 80]. Das bedeutet, es werden in homogenen Entladungen in Luft mehr Sauerstoffatome eingebaut. Mögliche Ursachen dafür sind die Erzeugung reaktiver Spezies im größeren Plasmavolumen der homogenen Entladung und größere mittlere freie Weglängen dieser Spezies bei niedrigen Drücken [80, 81]. Obwohl nach der Behandlung in beiden Modi die Rauheit einer Polymeroberfläche ansteigt, finden sich auf Oberflächen, die einer filamentierten Entladung ausgesetzt wurden, größere Unregelmäßigkeiten [78, 80]. Die Abwägung, welcher der beiden Modi für eine spezielle Anwendung geeignet ist, hängt demzufolge hauptsächlich davon ab, ob die Oberflächenrauheit größer sein darf oder soll und welche Gaszusammensetzung genutzt wird.

Für die Analyse der chemischen Veränderungen plasmabehandelter Polymeroberflächen werden Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [72–82], seltener Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (FTIR-ATR) [77, 79] oder Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) [79] verwendet. Die Topografie der Oberflächen vor und nach einer Prozessierung wird mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) [72–75, 78, 82] und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) [72, 77, 78, 80, 81] untersucht. Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird die Polymeroberfläche oft mit einer dünnen leitfähigen Schicht, zum Beispiel mit Gold bedeckt. In nahezu allen Fällen wird die Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessungen (WCA) bestimmt. Die Methoden, der mögliche Informationsgewinn und ihre Nachteile sind in Tab. 2.7 zusammengefasst.

### 2.5.3 Plasmabehandlung von Polystyrol

Polystyrol ist ein Thermoplast, der aus dem Monomer Styrol ( $C_8H_8$ ) hergestellt werden kann. Die monomere Wiederholeinheit *Styrol* besteht aus einem Phenylring und einer Vinylgruppe. Filme, Folien und Nano- beziehungsweise Mikrokugeln aus Polystyrol wurden verschiedenen Plasmen ausgesetzt. Häufig sind in der Literatur Behandlungen in RF-Niederdruckplasmen beschrie-

**Tab. 2.7:** Häufig zur Analyse plasmabehandelter oder plasmapolymersierter Polymere genutzte Methoden, ihr Informationsgehalt und ihre Nachteile [84].

Methoden	Informationen	Nachteile
WCA	Oberflächenenergie	Oberflächenmodifikation durch Wasser keine chemische Information Anteile aus Polarität und Rauheit sind nicht eindeutig
XPS	Zusammensetzung Funktionalitäten	limitierte Auflösung keine Wasserstoffdetektion nicht sensitiv für äußerste Lage Strahlungsschäden
SIMS	Funktionalitäten	Fragmentierung umständliche Datenanalyse
SEM	Oberflächentopografie	muss leitfähig sein keine chemische Information
AFM	Oberflächentopografie	keine chemische Information
FTIR	Funktionalitäten	nicht oberflächensensitiv

ben, die in Stickstoff [85], Sauerstoff [86–88], Helium [89], Argon [90], Tetrafluormethan [91], Helium-Sauerstoff-Gemischen [89] und Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen [89] oder Luft [92] stattfinden. Seltener kommen Mikrowellenplasmen in Argon, Stickstoff oder Sauerstoff zum Einsatz [93, 94]. Von der Behandlung Polystyrols in dielektrisch behinderten Entladungen berichten Borcia *et al.* und Petrat *et al.* [72, 93]. In beiden Fällen diente Luft als Arbeitsgas.

In Stickstoffplasmen werden an der Polystyroloberfläche die funktionellen Gruppen C-N, C=N, C≡N und N-C-N eingebaut [89, 93]. Die in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sind auch an der Oberfläche des Polystyrols zu finden, nachdem es einem Plasma mit Sauerstoffanteil ausgesetzt wurde [86, 87, 92, 93]. An Kohlenstoff gebundener Sauerstoff lässt sich bis in 25–30 Å Tiefe nachweisen [85]. Des Weiteren ist der Anteil hochoxydierter Kohlenstoffe größer als bei anderen Polymeren, dieser Umstand wird auf das Aufbrechen des Phenylrings und den nachfolgenden Einbau von Sauerstoff in die Ringstruktur zurückgeführt [86]. Tatsächlich nimmt der Anteil der intakten Ringe nach einer Plasmabehandlung deutlich ab [85, 86, 92]. Greenwood *et al.* berichten, dass der Gesamtsauerstoffanteil nach einer Plasmabehandlung von Polystyrol an dessen Oberfläche höher ist als nach gleicher Behandlung von Polyethylen, Poly-

**Tab. 2.8:** Methoden zur Charakterisierung aus dem Plasma abgeschiedener Schichten. Angegeben ist der Anteil von 34 wissenschaftlichen Arbeiten, deren Erkenntnisgewinn ganz oder zum Teil auf dieser Methode basiert.

Methode	Anteil der Nutzung
FTIR	70%
XPS	37%
Ellipsometrie	33%
SEM	26%
AFM	22%

ethylenterephthalat oder Polyisobutylen [92].

Entsprechend des Effekts bei anderen Polymeren wird Polystyrol während einer Plasmabehandlung geätzt, dabei wird die Oberfläche aufgeraut [86, 90, 92]. Die Ätzprozesse sind besonders für das Verkleinern von Polystyrolkugeln im Zuge der Herstellung nanolithografischer Masken, deren Anwendung in Kapitel 7 beschrieben ist, interessant [88, 90].

## 2.6 Plasmabasierte Siliziumnitrid- und -oxidbeschichtung

Schichten verschiedener Materialien lassen sich, durch ein Plasma induziert, auf Oberflächen abscheiden. Es existieren zwei Grundkonzepte, über die eine Abscheidung ablaufen kann. Eine Möglichkeit besteht darin, im Plasma hochenergetische Teilchen zu erzeugen, die aus einem *target* des gewünschten Materials durch physikalische Zerstäubung Atome herausschlagen. Diese kondensieren auf dem vorgesehenen Substrat. Bei der zweiten Variante werden der Atmosphäre im Entladungsraum Präkursormoleküle beigemischt, die bereits Spezies enthalten, aus denen der Film bestehen soll. Diese Moleküle werden dann unter anderem durch Elektronenstoß dissoziiert und können an der Substratoberfläche zu einer Schicht reagieren. Diese Methode wird als plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) bezeichnet. Schichten können in Magnetronentladungen, kapazitiv gekoppelten Entladungen und Mikrowellenentladungen, sowie dielektrisch behinderten Entladungen abgeschieden werden, wie in Tab. 2.1 auf Seite 6 zeigt. Magnetronentladungen nutzen dabei das Konzept der physikalischen Zerstäubung eines Zielmaterials, alle anderen Plasmen die PECVD.

Die mit Plasmaunterstützung hergestellten Schichten werden mit einer Vielzahl von Methoden charakterisiert. Die chemische Zusammensetzung,

die Morphologie und elektrische, sowie optische Eigenschaften werden untersucht. Die am häufigsten verwendeten Methoden wurden aus in den folgenden Abschnitten zitierten Arbeiten extrahiert und sind in Tab. 2.8 angegeben.

### 2.6.1 Siliziumdioxidschichten

Aus dem Plasma abgeschiedene Siliziumoxidschichten (Siliziumdioxid oder siliziumdioxidähnlich) finden Anwendung als Permeationsbarriere für die Diffusion von Gasen oder ionischen Spezies, Korrosionsschutzschichten und Verkratzschutz [95, 96]. Stöchiometrisches Siliziumdioxid für dünne Filme kann in Magnetronentladungen unter Gegenwart von Sauerstoff im Entladungsraum abgeschieden werden [97, 98]. Die Wachstumsrate bei diesen Entladungen ist mit ca.  $5 \text{ nm min}^{-1}$  langsam, es entstehen relativ dichte, amorphe Filme.

In kapazitiv gekoppelten Plasmen oder Mikrowellenplasmen lassen sich, bei niedrigen Drücken  $\sim 0,1 \text{ hPa}$ , zum Beispiel aus siliziumhaltigen Präkursoren wie Hexamethyldisiloxan (HMDSO) Filme abscheiden, die Siliziumdioxid ähneln [71, 99]. Die Morphologie dieser Filme variiert von monomerartig, wenn reines HMDSO für die Abscheidung genutzt wird [99], bis hin zu Filmen, in denen Silizium tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniert ist, wenn der Atmosphäre im Entladungsraum ein ausreichender Sauerstoffgehalt beigemischt wird [71].

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Silan ( $\text{SiH}_4$ ) als Präkursormolekül zu verwenden. Da Silan, wenn es mit Sauerstoff in Kontakt kommt, sofort unter Energieabgabe zu Siliziumdioxid oxidiert, wird für eine kontrollierte Abscheidung im Plasma ein stabiles sauerstoffhaltiges Gas benötigt. Aufgrund dessen werden Mischungen aus Silan mit Distickstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid verwendet. Das ist in den meisten Fällen bereits mit Wasserstoff oder Argon verdünnt. In kapazitiv oder induktiv gekoppelten Entladungen entstehen mit diesen Präkursoren amorphe, siliziumreiche Oxidschichten [100–103]. Diese Schichten können Silizium-Nanokristallite enthalten [100]. Die Wachstumsgeschwindigkeiten sind vergleichbar mit dem Schichtwachstum in Magnetronentladungen. Eine ausgefallenerere Möglichkeit  $\text{SiO}_2$ -Schichten direkt aus Silan und Sauerstoff zu erzeugen, sind Helikonplasmen, hier werden beide Gase bei niedrigen Drücken ( $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ hPa}$ ) getrennt in den Entladungsraum geführt und reagieren dort miteinander [104].

Kakiuchi *et al.* nutzen Atmosphärendruck-Hochfrequenzentladungen in Helium, dem Silan und Kohlenstoffdioxid beigemischt sind, um Siliziumdioxidschichten mit hohen Wachstumsraten im Bereich  $160\text{--}235 \text{ nm s}^{-1}$  ab-

## 2.6 Plasmabasierte Siliziumnitrid- und -oxidbeschichtung

zuscheiden [105]. Diese amorphen Filme weisen allerdings eine raue Oberfläche, die mit Inseln von bis zu 100 nm Größe bedeckt ist, auf [105]. Plasmajets, die an Atmosphäre gezündet werden, ermöglichen ebenfalls die Abscheidung  $\text{SiO}_2$ -ähnlicher Schichten. Der dafür notwendige Gasstrom enthält Helium oder Argon, dem Sauerstoff und die Präkursoren HMDSO oder Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) beigemischt werden. Bei ausreichendem Sauerstoffanteil lassen sich damit kohlenstofffreie, anorganische Siliziumoxidschichten erzeugen [96, 106]. Die Wachstumsraten liegen mit  $10\text{--}45\text{ nm min}^{-1}$  über den Raten, die in Niederdruckplasmen erreicht werden [106].

Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung von  $\text{SiO}_x(\text{CH}_3)_y$  Schichten in einer dielektrisch behinderten Entladung wurde mit unterschiedlichen Präkursoren, wie HMDSO [107–109], Tetraethylorthosilicat (TEOS) [108, 110, 111], OMCTS [112], Tetramethylcyclotetrasiloxan (TMTCS) [112] oder Tetramethylsilan (TMS) [111] durchgeführt. Für die Abscheidung wurden sowohl filamentierte als auch homogene Entladungen verwendet. Die meisten Versuche fanden bei Atmosphärendruck, in Edelgas/Luft- beziehungsweise Edelgas/Sauerstoff-Gemischen statt, eine Ausnahme bilden Yin *et al.*, die bei 0,8 hPa arbeiteten [110]. Die erzeugten Filme enthielten in allen Fällen einen nicht unerheblichen Kohlenstoffanteil, der die Ausbildung reinen Siliziumoxids ausschließt. Dieser Kohlenstoffanteil sinkt in der Regel stark, wenn der Anteil sauerstoffhaltiger Moleküle im Arbeitsgas steigt, dafür nimmt die Wachstumsrate der Filme in gleichen Zuge ab [110, 112]. Außerdem weisen die in filamentierten Entladungen erzeugten Filme hohe Oberflächenrauheiten, sowie Inselwachstum beziehungsweise Partikelbildung auf [109, 111]. Bei niedrigen Drücken lassen sich glattere Filme mit Rauheiten von  $\sim 0,3\text{ nm}$  herstellen [110]. Die Wachstumsraten der Schichten liegen in vielen Fällen über  $100\text{ nm min}^{-1}$ .

In homogenen dielektrisch behinderten Entladungen können kohlenstofffreie Siliziumdioxidschichten in Gasgemischen aus Silan, Distickstoffmonoxid und Stickstoff erzeugt werden [113, 114]. Dabei entstehen geschlossene Siliziumdioxidfilme, deren Oberfläche kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser von  $\sim 10\text{ nm}$  aufweisen. Der Sauerstoffanteil im Film wird durch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration bestimmt. Die höchste Wachstumsrate beträgt  $700\text{ nm min}^{-1}$  [113, 114].

Neben reinen Siliziumoxidschichten lassen sich auch Oxynitridschichten im Plasma synthetisieren. Boudreau *et al.* stellten mit einer induktiv gekoppelten Entladung in  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  Oxynitridschichten mit einer Wachstumsrate von  $10\text{ nm min}^{-1}$  her [115]. Diese Schichten enthielten allerdings nur einen geringen Stickstoffanteil. Demgegenüber steht die Arbeit von Zambom *et al.*, die in einem Gasgemisch aus dem Präkursormolekül

Tri(dimethylamino)silan (TDAS), Stickstoff und Sauerstoff ein Mikrowellenplasma zündeten [116]. Über die Veränderung des  $N_2/O_2$ -Verhältnisses steuern sie den Einbau von Stickstoff und Sauerstoff in die abgeschiedene Schicht, sodass sich von Siliziumdioxidschichten über Oxynitridschichten, bis hin zu reinen Nitridschichten alle Zwischenstufen erzeugen lassen.

## 2.6.2 Siliziumnitridschichten

Siliziumnitridschichten werden aufgrund ihres inerten Charakters als Barrieren für Ätzprozesse eingesetzt, außerdem können sie den Durchtritt von Wasser, Sauerstoff und ionischen Spezies verhindern [117]. Dank dieser Eigenschaften eignen sich dünne Siliziumnitridschichten für die Anwendung in Dünnschichtsolarzellen oder als Gateisolator [118]. Wie auch Siliziumdioxidschichten, lassen sich Nitridschichten in Magnetronentladungen durch physikalische Zerstäubung eines Zielmaterials erzeugen. Entweder wird Siliziumnitrid dabei direkt zerstäubt, weit gängiger ist es jedoch ein Siliziumtarget in einer Argon-Stickstoff-Atmosphäre zu zerstäuben [97, 117]. So lassen sich amorphe, stöchiometrische  $Si_3N_4$ -Schichten erzeugen [97].

Neben Magnetronentladungen lassen sich im Niederdruckbereich kapazitiv oder induktiv gekoppelte Entladungen und Mikrowellenentladungen für die Beschichtung einsetzen. Die Abscheidung findet in den Gasgemischen  $SiH_4/NH_3$  [119, 120],  $SiH_4/NH_3/N_2$  [121, 122],  $SiH_4/NH_3/Ar$  [123] und  $SiH_4/N_2$  [122, 124] statt. Die Substrattemperaturen liegen bei durchschnittlich  $400^\circ C$ . Das Verhältnis von Silizium zu Stickstoff in den abgeschiedenen Filmen liegt zwischen 0,7 und 1,6 [123, 124]. Häufig herrscht in den Schichten Siliziumüberschuss, stöchiometrisches  $Si_3N_4$  lässt sich in den Niederdruckplasmen nicht abscheiden. Dazu trägt das Problem des Wasserstoffeinbaus bei, dieser ist in kapazitiv gekoppelten Entladungen besonders ausgeprägt und führt zu poröser Filmstruktur sowie mangelhafter Passivierung. Typische Wachstumsraten für Siliziumnitridfilme liegen bei  $180\text{ nm min}^{-1}$  in kapazitiv gekoppelten Entladungen und  $96\text{ nm min}^{-1}$  in induktiv gekoppelten Entladungen.

Höhere Wachstumsraten lassen sich aufgrund der höheren Dichte reaktiver Spezies nahe Atmosphärendruck erreichen. Mit einer DBE in einem Gemisch aus  $SiH_4/N_2/H_2$  bei 650 hPa sind Raten von  $290\text{ nm min}^{-1}$  möglich [118]. Auf diese Weise erzeugte Schichten haben ein Si/N-Verhältnis von 1,0. Dielektrisch behinderte Entladungen in  $SiH_4/N_2$  (1:99) bei 200 hPa führen zur Erzeugung von sauerstofffreien Siliziumnitridschichten bei Raumtemperatur, deren Si/N-Verhältnis allerdings mit 2,3-2,7 sehr hoch liegt [65]. Außerdem beträgt die Wachstumsrate bei dieser Methode nur  $4\text{ nm min}^{-1}$ . Versuche in

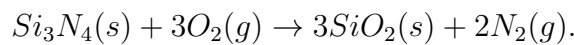
## 2.6 Plasmabasierte Siliziumnitrid- und -oxidbeschichtung

SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/Ar mittels diffuser DBE SiN:H-Schichten bei Atmosphärendruck abzuscheiden sind ebenfalls dokumentiert, die Substrattemperatur wurde dabei zwischen 350–500 °C variiert [125].

Nahezu stöchiometrisches Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erzeugten Nowling *et al.*, indem sie dem Nachglühen eines bei Atmosphärendruck gezündeten Gemischs aus Helium und Stickstoff SiH<sub>4</sub> beimengten [126]. Die entstandenen Filme wiesen allerdings einen mit durchschnittlich 20 at% sehr hohen Wasserstoffanteil auf.

### 2.6.3 Nitridumwandlung

Eine Möglichkeit Siliziumnitridschichten in Siliziumoxidschichten umzuwandeln besteht darin, das Nitrid bei Temperaturen von bis zu 1300 °C in einer Sauerstoffatmosphäre zu tempern, wie zum Beispiel von Choi *et al.* beschrieben [127]. Dieses Vorgehen hat zwei Nachteile. Zum Einen beeinflusst ein Temperprozess das gesamte Volumen des kolloidalen Kristalls, also auch die von der Nitridschicht bedeckten Polystyrolkugeln, es besteht die Möglichkeit, dass die Struktur beschädigt wird. Zum Anderen ist ein Temperprozess energieintensiv. Als Alternative zum Temperprozess können Siliziumnitridschichten in einem Plasma zu Siliziumoxidschichten umgewandelt werden. Es existieren bereits wissenschaftliche Abhandlungen zur Plasmabehandlung von Siliziumnitrid mit kapazitiv gekoppelten Plasmen in Sauerstoff und Luft [128–133] sowie mit Mikrowellenplasmen in Luft [134]. Einige der Autoren haben zusätzlich während der Plasmabehandlung bei Temperaturen bis zu 950 °C getempert [128, 129, 131]. Die Temperaturerhöhung ist allerdings für die Umwandlung der Nitridschicht nicht notwendig [133]. Bei der Oxidation einer Siliziumnitridschicht werden von Balat *et al.* zwei Reaktionspfade beschrieben [134]. Einen *aktiven* Pfad, der zur Umwandlung der Nitridoberfläche unter Desorption von Siliziummonoxid und Stickstoff führt. Diese Reaktion findet nur bei sehr geringen Drücken und gleichzeitig hohen Temperaturen statt. Der zweite, *passive* Reaktionspfad, führt zur Umwandlung des Nitrids in Siliziumdioxid unter Abgabe von Stickstoff:



Eine Plasmabehandlung in Sauerstoff oder Luft, die nahe der Raumtemperatur bei Drücken größer als  $1 \cdot 10^{-5}$  hPa stattfindet, bewegt sich im Bereich des *passiven* Reaktionspfads. Nichtsdestotrotz werden in einigen Arbeiten nach der Plasmabehandlung Oxynitridschichten an der Oberfläche nachgewiesen [129–131]. Diese Beobachtung hängt vermutlich damit zusammen, dass während der Plasmabehandlung zusätzlich geheizt wurde. Die Sauer-

stoffdissoziation im Plasma und die Diffusion atomarer Sauerstoffspezies zur Oxid-Nitrid-Grenzfläche scheinen den Transformationsprozess zu limitieren [128]. Sind beide Prozesse nicht in ausreichendem Maß möglich, kann dies ebenfalls zur unvollständigen Umwandlung des Nitrids führen. Ohne Temperprozedur konnte nach der Behandlung in einer kapazitiv gekoppelten Entladung in Sauerstoff die Ausbildung einer ungefähr 20 nm dicken sauerstoffhaltigen Schicht beobachtet werden, deren oberste 7 nm vollständig aus Siliziumdioxid bestehen [133].

Der Einfluss dielektrisch behinderter Entladungen in sauerstoffhaltigen Gasen auf Siliziumnitridoberflächen wurde von Dahle *et al.* neben der Herstellung einer Nitridschicht in einem Silan-Stickstoff-Gemisch (siehe Abschnitt 2.6.2) untersucht [65]. Die 3–4 nm dicken Nitridschichten konnten innerhalb einer Zeitspanne von 60 s, die sie einer DBE in Sauerstoff bzw. atmosphärischer Luft ausgesetzt waren, zu mindestens 95 % in Siliziumdioxid umgewandelt werden.

Die zuvor aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung von Siliziumnitridschichten und deren Umwandlung in Oxidschichten in Plasmen, speziell in dielektrisch behinderten Entladungen, möglich ist. Daher wird das Zweischnitt-Verfahren für die Beschichtung der Polystyrolkugeln mit Siliziumdioxid eingesetzt.

## 2.7 Bewertung der Einsetzbarkeit

BDs have a great flexibility with respect to their geometrical shape, working gas mixture and operation parameters. Generally, the scaling-up to large dimensions is of no problem. The possibility to treat or coat surfaces at low gas temperature and pressures close to atmospheric once is an important advantage for their application. [19]

Diese Aussage ist bezeichnend für die gängige Meinung unter den Wissenschaftlern, die sich mit dem breiten Anwendungsspektrum dielektrisch behinderter Entladungen beschäftigen. Viele der Nachteile von Plasmabehandlungen gegenüber nasschemischer Modifikation von Polymeroberflächen, die Chan, Ko und Hiraoka in ihrem Übersichtsartikel anführen [67], können durch die Anwendung dielektrisch behinderter Entladungen abgeschwächt oder ausgemerzt werden. Unter anderem ist es nicht zwingend notwendig die Plasmabehandlung im Vakuum bei niedrigen Drücken durchzuführen, sodass die Kosten für die notwendigen Gerätschaften sinken. Außerdem ist das



Skalieren vom Labormaßstab auf die Behandlung größerer, an industrielle Maßstäbe angepasster Flächen bei der Verwendung dielektrisch behinderter Entladungen wesentlich einfacher als im Falle anderer Plasmaarten.

Aus den Beschreibungen in den vorangegangenen Abschnitt lässt sich ableiten, dass dielektrisch behinderte Entladungen für die kombinierten Aufgaben der Oberflächenaktivierung, der Oberflächenbeschichtung und des Plasmaätzens in der vorliegenden Arbeit grundsätzlich geeignet sind. Allerdings ist der Austausch von Spezies in anorganischen Schichten während einer Plasmabehandlung in einer DBE selten belegt, hierzu finden sich Berichte über den Einbau von Sauerstoff in Silizium- und Germaniumoberflächen [45, 46], sowie der für diese Arbeit relevante Umbau von Nitrid- in Oxidschichten [65].

Einschränkend muss eingewandt werden, dass die Prozesse bei der Beschichtung in Atmosphärendruck DBEs noch nicht annähernd so ausführlich untersucht sind, wie die konventionelle Beschichtung in Niederdruckplasmen [53, 135]. Das erschwert die Auswahl der Entladungsparameter und die Interpretation der Ergebnisse erheblich, nichtsdestotrotz erscheint die dielektrisch behinderte Entladung als adäquate Wahl für das anspruchsvolle Repertoire notwendiger Plasmaprozesse.



# Kapitel 3

## Kolloidale Kristalle

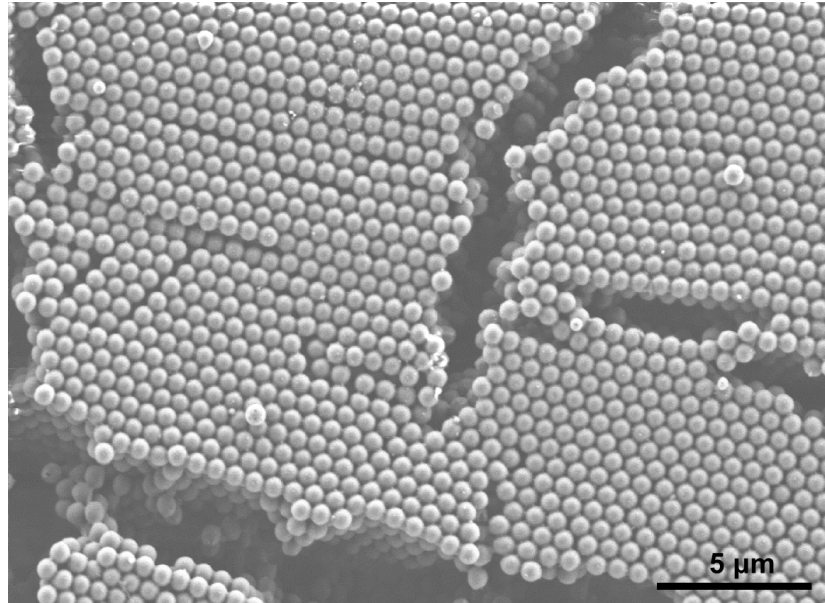
Nachdem im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, dass sich die Dielektrisch behinderte Entladung prinzipiell dazu eignet, Polymeroberflächen zu funktionalisieren und anorganische Schichten auf diesen Oberflächen abzuscheiden, wird auf den folgenden Seiten das zu präparierende System vorgestellt. Dabei handelt es sich um kolloidale Kristalle aus sphärischen Polystyrolpartikeln, deren Durchmesser im Submikrometerbereich liegt.

In einem Dispersionsmedium verteilte Partikel (Kolloide), neigen dazu, geordnete Strukturen auszubilden, wenn bestimmte Kräfte auf sie einwirken. Häufig entstehen bei dieser *Selbstorganisation* der Kolloide Muster, die klassische Kristallgitter widerspiegeln. Dieses Phänomen beruht darauf, dass Kräfte auf die Kolloide wirken, die eine größtmögliche Füllung des zur Verfügung stehenden Raums anstreben. In der Natur kommen kolloidale Kristalle beispielsweise in Form von Opalen vor. Diese natürlichen Opale bestehen aus Siliziumdioxidpartikeln, die lagenweise hexagonal angeordnet sind ((111)-Ebene der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur) [136].

Opaleszierende Schichten mit mehreren Lagen aus Kolloiden lassen sich auch künstlich herstellen und dienen unter Anderem in den Bereichen der Optik, Katalyse und Medizin als Template. Auf die Anwendungen künstlicher Opale wird in Abschnitt 3.6 ausführlich eingegangen. Als Kolloide werden anorganische Oxide oder Polymerpartikel verwendet. Die häufigsten Vertreter sind Siliziumdioxidkugeln, die durch kontrollierte Ausfällungsreaktionen hergestellt werden, sowie aus Emulsionen polymerisierte Polystyrolkugeln [137].

Aus diesen Kolloiden erzeugte Kristalle weisen Domänen der kubisch flächenzentrierten (fcc) und hexagonal dicht gepackten (hcp) Kristallstruktur auf. Der in Abb. 3.1 gezeigte kolloidale Kristall weist von Rissen unterbrochene Domänen in der kubisch flächenzentrierten Struktur auf, deren (111)-Ebene parallel zum Substrat ausgerichtet ist. Unterschiedliche Herstellungsmethoden für kolloidale Kristalle aus sphärischen Kolloiden führen

zu verschiedenen Kristallstrukturen. Einige Kristalle weisen ausschließlich fcc-Domänen auf, während anders erzeugte Proben zufällige Mischungen aus fcc und hcp-Domänen zeigen. Die Raumfüllung ist mit 74 vol% bei beiden Strukturen gleich. Aus der Sichtweise der Energieminimierung betrachtet, ist die fcc Struktur, unter der Annahme, dass es sich bei den Kolloiden um monodisperse harte Kugeln handelt, verglichen mit der hcp Struktur, geringfügig günstiger [138, 139]. Die Art der treibenden Kraft, die dem Selbstorganisationsprozess zugrunde liegt, scheint also eine erhebliche Rolle zu spielen.



**Abb. 3.1:** REM Aufnahme kubisch flächenzentrierter Domänen eines mittels vertikaler Abscheidung hergestellten kolloidalen Kristalls aus sphärischen Polystyrolkolloiden mit 600 nm Durchmesser. (Aufnahme: S. Löffelholz, IEC)

### 3.1 Selbstorganisation

Beschreibung und Verwendung des Begriffs der Selbstorganisation sind in der Literatur undurchsichtig, die nachvollziehbarsten Definitionen werden von Hamley und Whitesides angeboten [140, 141]. Hamley schreibt in einem Übersichtsartikel zu diesem Thema „Der Begriff Selbstorganisation ist nicht eindeutig definiert und wird häufig falsch verwendet [141]. Er bezieht sich nicht auf die Bildung einer Anordnung von Atomen und Molekülen, sondern auf das reversible und gemeinsame Zusammenfügen vorgeformter Kompo-

nennten in eine geordnete Überstruktur.“ [140]. Whitesides nennt als Voraussetzung für die Selbstorganisation die Existenz ungeordneter Einzelkomponenten, die sich relativ zueinander bewegen können müssen. Außerdem muss sich im Laufe des Selbstorganisationsprozesses entweder ein Gleichgewichtszustand einstellen oder die Komponenten müssen dazu in der Lage sein, ihren Abstand im angeordneten Zustand aufrecht zu erhalten [141].

Selbstorganisationsprozesse lassen sich folgendermaßen kategorisieren [141]: Die *statische Selbstorganisation* beschreibt Systeme, die sich im angeordneten Zustand in einem globalen oder lokalen Gleichgewicht befinden, also keine Energie dissipieren. Die Entstehung der geordneten Struktur darf allerdings Energie erfordern. Beispiele für statisch selbstorganisierende Systeme sind Molekulkristalle oder die Faltung von Proteinen, diese Form der Selbstorganisation ist die Kategorie, auf die bisher der größte Forschungsaufwand entfällt. Im Gegensatz dazu sind die Wechselwirkungen, die zu einer Ordnung führen, bei *dynamischer Selbstorganisation* nur zugegen, wenn das System Energie dissipiert. Dynamisch selbstorganisierte Systeme sind unter anderem oszillierende chemische Reaktionen oder Zellen. Diese Form der Selbstorganisation spielt eine entscheidende Rolle bei der Erforschung von Prozessen, die in Zusammenhang mit dem Leben stehen, zum Beispiel der Zell-Mitose. Von diesen beiden Formen unterscheidet Whitesides die *templatgesteuerte Selbstorganisation*, bei der die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und Mustern in deren Umgebung die Anordnung bestimmen. Als letzte Form wird auf die vielfältige und komplexe biologische Selbstorganisation hingewiesen.

Generell existieren zwischen den Komponenten nicht nur kovalente oder schwach kovalente Wechselwirkungen. Bei Systemen auf molekularer Ebene sind van der Waals-Kräfte, elektrostatische oder hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und koordinative Bindungen für die Selbstorganisation verantwortlich [141]. In meso- und makroskopischen Systemen sind Gravitation, externe elektromagnetische Felder, Kapillarkräfte und andere entropische Wechselwirkungen Ursachen für Selbstorganisationsprozesse [141].

Kolloidale Kristalle fallen in den Bereich meso- und makroskopischer Systeme. Alle Herstellungsmethoden dieser Kristalle basieren auf Wechselwirkungen, die dazu in der Lage sind, die repulsiven Kräfte in einer stabilen Dispersion aus Kolloiden zu überwinden. Marlow *et al.* unterteilen diese Methoden nach ihren treibenden Kräften in feldinduzierte Anordnung, Anordnung durch Volumenbeschränkung und strömungsinduzierte Anordnung [142].

## 3.2 Feldinduzierte Anordnung

Zur feldinduzierten Anordnung zählen Methoden, die auf Sedimentation, Zentrifugieren oder stromloser Abscheidung beruhen. Die Selbstorganisation durch Sedimentation beruht auf der Gravitationskraft, die dazu führt, dass die Kolloide sich auf einem Substrat in mehreren Schichten anordnen können. Dabei entsteht ein Dichtegradient im Dispersionsmedium, in Bereichen mit übersättigter Dispersion kommt es zur Ausbildung einer festen, kristallinen Phase [142]. Neben der Gravitationskraft beeinflusst auch die Brownsche Bewegung der Kolloide die Keimbildung und das Kristallwachstum, daher ist die auf Sedimentation beruhende Abscheidung nur in einem begrenzten Dichte- und Größenbereich der Kolloide möglich. Bewegen sich die Kolloide außerhalb dieser Grenzen, entstehen keine geordneten Strukturen, weil sich die Kolloide zu schnell absetzen oder durch die Brownsche Bewegung in der Dispersion gehalten werden, ohne zu sedimentieren [137]. Eine auf Sedimentation basierende Methode, kolloidale Kristalle aus Dispersionen zu erzeugen, wird von Pusey *et al.* beschrieben [143]. Bartlett *et al.* nutzen eine Kombination der Sedimentation von Polystyrolkolloiden und Verdampfen des als Dispersionsmediums dienenden Wassers zur Erzeugung kolloidaler Kristalle [144]. Bei der Sedimentation von Kolloiden treten häufig Mischungen aus den gewünschten kubisch flächenzentrierten Domänen und anderen Kristallstrukturen auf. Dieses Problem lässt sich durch templatgesteuerte Selbstorganisation umgehen. Dazu wurden mittels Elektronenstrahl geordnet Löcher in ein Polymersubstrat eingebracht, bei der folgenden Abscheidung von Kolloiden durch Sedimentation entstand ein vollständig in fcc geordneter kolloidaler Kristall [145].

Neben der Sedimentation kann Selbstorganisation von Kolloiden auch durch Coulombkräfte verursacht werden. Durch Bildung von Ionen auf den Oberflächen der dispergierten Kolloide tragen diese elektrische Ladung. In Wasser sind zum Beispiel Sulfonsäuregruppen geeignet, um negative Ladungen einzubringen [146]. Über den Anteil an Gegenionen im Dispersionsmedium kann ein Gleichgewicht zwischen Abstoßung und Anziehung eingestellt werden. Auf diese Art lässt sich auch die Gitterkonstante des kolloidalen Kristalls variieren. Unter anderem konnten kubisch flächenzentrierte Kristalle (fcc) [146] und kubisch raumzentrierte Kristalle (bcc) [147] erzeugt werden. Die Temperatur, bei der die Anordnung stattfindet, hat erheblichen Einfluss auf die Kristallstruktur und kann zu Übergängen zwischen fcc und bcc führen [146].

### 3.3 Anordnung durch Volumenbeschränkung

Unter die Verfahren, die eine Volumenbeschränkung ausnutzen, fallen das ultraschallgestützte Trocknen (Begrenzung des Dispersionsmediums) und die Herstellung über Langmuir-Blodgett-Filme (Begrenzung der dispergierten Kolloide). Für das ultraschallgestützte Trocknen wird eine geringe Menge Kolloid-Dispersion auf das gewünschte Substrat gegeben und bei Raumtemperatur und kontrollierter Luftfeuchtigkeit eine Stunde unter Ultraschalleinfluss getrocknet [148]. Vergleichsproben, die ohne Hinzunahme von Ultraschall getrocknet wurden, zeigten eine deutlich schlechtere Ordnung. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Dispersion unter Ultraschalleinfluss so lange wie möglich homogen gehalten wird [148]. Der Gradient der Kolloidkonzentration verläuft damit nicht mehr parallel, sondern senkrecht zum entstehenden Film und die Trocknungsfront kann sich schneller durch den Kristall bewegen [142]. Diese Effekte führen zu einem wohlgeordneten Film mit einer niedrigen Dichte an Rissen, außerdem ist die Kontrolle der Schichtdicke über die Kolloidkonzentration möglich [148].

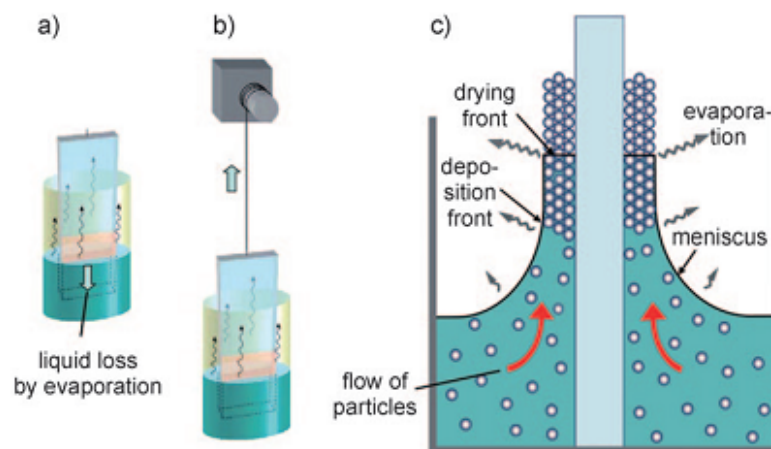
Das Langmuir-Blodgett Verfahren wird zur Herstellung von Filmen definierter Dicke aus organischen Materialien verwendet. Eine Monolage der gewünschten Moleküle wird dazu auf die Oberfläche einer Flüssigkeit gegeben. Die Moleküle ordnen sich, je nach Flüssigkeit, mit hydrophilen oder hydrophoben Gruppen nach außen gerichtet auf der Oberfläche an. Diese Moleküllage wird durch Beschränkung der Oberfläche in einem *Langmuir-Blodgett-Trog* komprimiert und danach durch Eintauchen eines Substrats auf dessen Oberfläche überführt. Dieses Verfahren wurde auf Siliziumdioxidkolloide mit Durchmessern im Bereich 220–1100 nm übertragen [149]. Die Oberflächen der Kolloide wurden mit Organosiliziumverbindungen funktionalisiert und auf einer Wasseroberfläche verteilt. Dieser Film wurde schrittweise, bis zu einem gewünschten Zieldruck komprimiert und durch Eintauchen und langsames Herausziehen nahezu vollständig auf ein hydrophiliertes Glas- oder Siliziumsubstrat übertragen [149]. Mehrfaches Wiederholen dieses Vorgangs führt zur Erzeugung von kolloidalen Kristallen, deren Dicke genau kontrolliert werden kann.

### 3.4 Strömungsinduzierte Anordnung

Unter die strömungsinduzierte Anordnung fallen horizontale Abscheidungsverfahren, wie Auftropfen der Dispersion oder Rotationsbeschichtung. Außerdem gehören zur strömungsinduzierten Anordnung vertikale Abschei-

dungsmethoden, zum Beispiel unter Verwendung eines Temperaturgradienten oder durch Eintauchen eines Substrats. Auch die Abscheidung durch physikalische Beschränkung, zu der unter anderem Kapillarabscheidung und die Anordnung in einer *Beschränkungszelle* gehören fallen unter die strömungsinduzierte Anordnung. Seltener tauchen auch die schnelle Herstellung von kolloidalen Kristallen durch Filtern oder Extrusion unter strömungsinduzierter Anordnung auf [142]. Diesen Methoden liegt das Strömen des Dispersionsmediums und die damit verbundene Bewegung der Kolloide zugrunde.

Die einfachste Form der strömungsinduzierten Anordnung kolloidaler Kristalle ist das Trocknen der Dispersion auf einem horizontalen Substrat. Von Yan *et al.* wurden mehrere Zentimeter messende kolloidale Kristalle in fcc Struktur auf Glas hergestellt, indem eine Dispersion mit Polystyrolkolloiden nach dem Auftropfen bei Raumtemperatur in einem Luftstrom getrocknet wurde [150]. Die Trocknung erfolgt dabei von Außen nach Innen, über die Konzentration und das Volumen der aufgetropften Dispersion lässt sich die Dicke des resultierenden kolloidalen Kristalls zwischen 2 und 25 Lagen einstellen [150]. Mit dieser Methode können außerdem Heterostrukturen aus Schichten mit Kolloiden unterschiedlichen Durchmessers erzeugt werden [150].



**Abb. 3.2:** Darstellung der vertikalen Abscheidung kolloidaler Kristalle (a), deren Modifikation durch Herausziehen des Substrats (b). Schematische Zusammenfassung der stattfindenden Prozesse (c). Copyright 2009 Wiley. Used with permission from [142].

Wird ein Gefäß mit Kolloid-Dispersion gefüllt und ein Substrat vertikal in

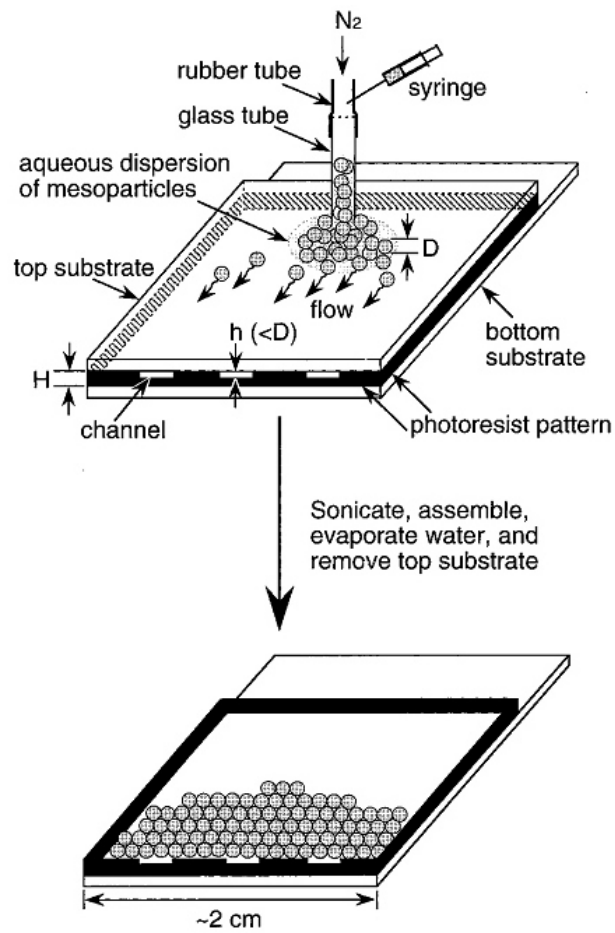


### 3.4 Strömungsinduzierte Anordnung

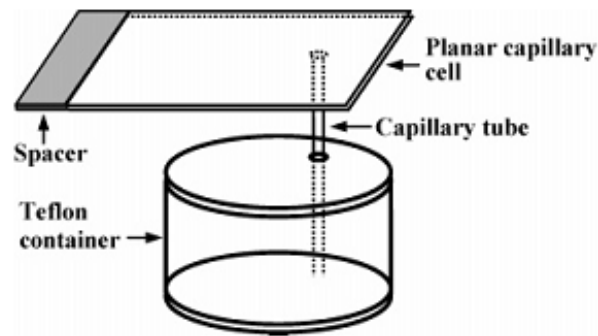
die Flüssigkeit eingetaucht, entsteht während des Verdunstens des Dispersionsmediums ein kolloidaler Kristall an der Oberfläche dieses Substrats. Diese, vertikale Abscheidung genannte Methode wurde von Colvin *et al.* entwickelt und führt zu Kristallen mit Dicken von einer Monolage bis hin zu mehreren hundert Lagen [151]. Die Kristalle weisen exzellent geordnete fcc-Bereiche auf, deren (111)-Ebenen über die gesamte Fläche des Substrats die gleiche Ausrichtung haben [151]. Als treibende Kraft für die Selbstorganisation des kolloidalen Kristalls werden Kapillarkräfte am Meniskus der Trocknungsfront angeführt. Die aufgrund des Trocknens entstehende Strömung versorgt den Bereich des Kristallwachstums mit neuen Kolloiden. Aufbau und vermutete Funktionsweise der vertikalen Abscheidung sind in Abb. 3.2 (a) dargestellt. Es existieren verschiedene Modifikationen der vertikalen Abscheidung, die vielversprechendste ist das in Abb. 3.2 (b) gezeigte langsame Herausziehen des Substrats aus der Dispersion. Diese Möglichkeit wird unter anderem genutzt, um die Kristalldicke besser kontrollieren zu können [152].

Eine weitere Methode zur Fabrikation kolloidaler Kristalle ist die von Park und Xia vorgestellte Anordnung unter physikalischer Beschränkung [153]. In eine Zelle aus parallelen Glasplatten, die durch eine Photolackumrandung einen festen Abstand haben, wird eine Dispersion aus Polystyrol- oder Polymethylmethacrylatkolloiden eingespritzt, wie in Abb. 3.3 illustriert. Das Dispersionsmedium kann durch die Kanäle auf der Unterseite der Anordnung entweichen, sodass eine Strömung in diese Richtung entsteht. Dort beginnt auch das Wachstum des kolloidalen Kristalls. Die Abscheidung der Kolloide und die Strömung des Dispersionsmediums werden durch Ultraschall und einen leichten Stickstoffüberdruck unterstützt [153]. Über die Dicke der Photolack-Randschicht und den Durchmesser der Kolloide kann die Zahl der Lagen des kolloidalen Kristalls genau eingestellt werden, außerdem lassen sich die Glassubstrate strukturieren, um gegensätzliche Muster im kolloidalen Kristall zu erzeugen [153].

In Abb. 3.4 ist der Aufbau der von Marlow *et al.* entwickelten Methode zur Abscheidung kolloidaler Kristalle gezeigt [154]. Wie bei der physikalischen Beschränkung werden zwei parallele Glasplatten auf festem Abstand gehalten, je nach Größe der verwendeten Kolloide sind die Glasplatten horizontal ausgerichtet oder werden leicht gekippt. In das untere Glassubstrat führt eine Kapillare, die aus einem Teflonbehälter mit frischer Dispersion versorgt wird. Durch die Kapillarkraft wird die Dispersion in den Zwischenraum der Glasplatten gezogen. Dort wirken wiederum Kapillarkräfte auf die Dispersion und verteilen diese im gesamten Zwischenraum, bis dieser vollständig angefüllt ist. Durch die an den offenen Ecken der Zelle einsetzende Trocknung entsteht ein kolloidaler Kristall. Großflächige künstliche Opale können

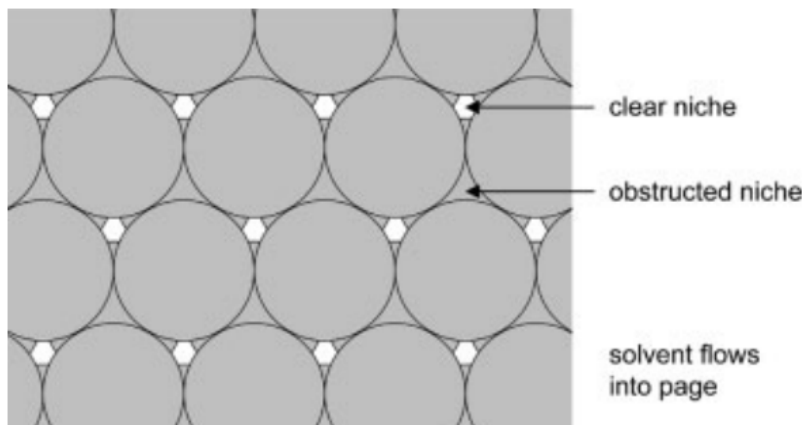


**Abb. 3.3:** Konzeptskizze zur Herstellung kolloidaler Kristalle durch physikalische Beschränkung. Reprinted with permission from [153]. Copyright 1999 American Chemical Society.



**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung kolloidaler Kristalle durch Kapillarabscheidung. Reprinted with permission from [154]. Copyright 2005 American Chemical Society.

auf diese Art erzeugt werden, dabei wird die Konkurrenz von Sedimentation und Abscheidung des Kristalls durch die Kapillarsysteme ausgehebelt [154].



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung freier und für die Strömung des Dispersionsmediums verdeckter Kolloidzwischenräume. Copyright 2004 Wiley. Used with permission from [136].

Norris *et al.* stellten eine zur Erklärung der Selbstorganisation kolloidaler Kristalle durch strömungsinduzierte Prozesse geeignete Hypothese auf [136]. Der Fluss des Dispersionsmediums zur Verdampfungsfront erzeugt laut Norris einen ausreichenden Reibungswiderstand, um die Brownsche Bewegung der Kolloide zeitweise zu überwinden und diese geordnet zu packen. An jedem Kolloid, der nicht mehr von Flüssigkeit bedeckt ist, entsteht ein

Meniskus, der als Verdampfungsfront dient. Durch den kapillaren Sog der Meniski wird eine Strömung induziert, die Flüssigkeit muss sich durch die Nischen zwischen den Kolloiden bewegen. Dadurch werden neue Kolloide zu den Nischen getragen und dort deponiert. Sie verbleiben an ihrer Position, da die Reibungskräfte aufgrund der anhaltenden Strömung die Brownsche Bewegung kompensieren. Daraus folgt der Schluss, dass zum entstehenden Kristall getragene Kugeln bevorzugt in Zwischenräumen angelagert werden, die den stärksten Flüssigkeitsstrom aufweisen. Diese von Norris aufgestellte „convective assembly hypothesis“ erklärt auch, warum sich bei schnelleren Herstellungsverfahren kolloidaler Kristalle, wie der vertikalen Abscheidung mit Herausziehen des Substrats, eine fcc Struktur ausbildet, obwohl sich kein Gleichgewicht einstellen kann. Aus Abb. 3.5 lässt sich entnehmen, dass im Fall der fcc Struktur *freie* und *verdeckte* Zwischenräume existieren. Der Fluss durch die oktaedrisch koordinierten *freien* Zwischenräume ist um 33 % höher als durch *verdeckte*, unabhängig von der Dicke des darunter existierenden Kristalls [136]. Setzen sich neue eintreffende Kolloide tatsächlich nur auf *freie* Zwischenräume, kommt die ABCABC-Stapelfolge einer fcc-Struktur zustande [136].

Trifft diese Argumentation zu, handelt es sich bei strömungsinduzierter Anordnung nicht, wie vermutet, um eine Form der statischen Selbstorganisation, sondern nach Whitesides um dynamische Selbstorganisation [136, 141].

## 3.5 Vergleich der Herstellungsmethoden

Zum Vergleich der in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Methoden müssen Kategorien aufgestellt werden, anhand derer diese Methoden bemessen werden können. Welche Eigenschaften des Herstellungsprozesses und des kolloidalen Kristalls wichtig sind, entscheidet die Anwendung, für die der Kristall gedacht ist. Für die auf elektrochemischer Beschichtung basierende Herstellung makroporösen Kupfers, das Elektroden für Lithiumbatterien verbessern könnte, müssen die Poren zwischen den angeordneten Kolloiden über das gesamte Substrat hinweg verbunden sein. Die Entstehung von Domänen mit unterschiedlicher Kristallstruktur muss ausgeschlossen werden. Die Erzeugung dreidimensional geordneter makroporöser Strukturen durch Plasmaabscheidung von Füllmaterial in den Zwischenräumen dauert nur Sekunden oder wenige Minuten. In Hinblick auf eine zukünftige wirtschaftliche Anwendung ist es wünschenswert, dass die Herstellung der kolloidalen Kristalle im gleichen Zeitfenster abläuft. Für die Versuche der

### 3.5 Vergleich der Herstellungsmethoden

Plasmaabscheidung muss die Ordnung der kolloidalen Kristalle allerdings nicht so perfekt ausfallen, wie es für die Herstellung photonischer Kristalle mit vollständiger photonischer Bandlücke notwendig ist. Es handelt sich bei der Plasmaabscheidung in den Zwischenräumen kolloidaler Kristalle um eine kaum untersuchte Methode. Für die Eingrenzung der Abscheidungsparameter ist eine Vielzahl von kolloidalen Kristallen möglichst reproduzierbarer Dicke und Ordnung notwendig. Daher sollte die Methode zur Herstellung der Template einfach durchführbar und die Parameter kontrollierbar sein.

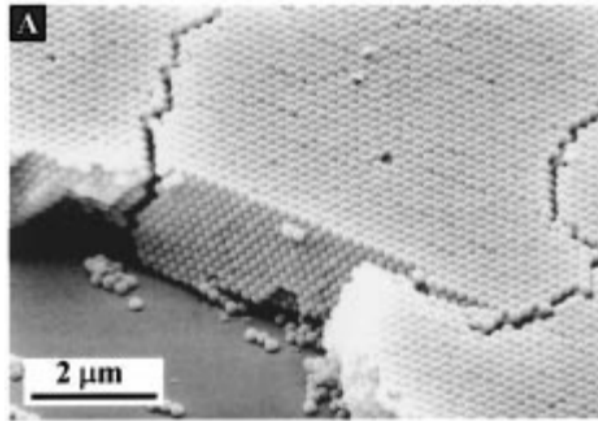
Bei der Verwendung des Abstands der Risse in den kolloidalen Kristallen zur Bewertung der Anordnungsmethoden ist Vorsicht geboten. Diese Werte können nur als qualitative Richtwerte dienen, für eine quantitative Bewertung der Methoden sind sie ungeeignet, da sie stark von der Monodispersität der Kolloide, deren Durchmesser und der Oberflächenbeschaffenheit des verwendeten Substrats abhängen.

Die Sedimentation von Kolloiden ist eine unkomplizierte Methode, bei der es allerdings einige Tage, Wochen oder sogar Monate dauert, bis ein kolloidaler Kristall entstanden ist [137, 155]. Bei der Sedimentation lässt sich die Schichtdicke schlecht kontrollieren und Domänen ungewisser Größe können entstehen [151]. Häufig entstehen unerwünschte Polykristalle mit einer Mischung aus fcc und hcp Domänen [137], die eine hohe Dichte an Punktdefekten (1 pro 100 Einheitszellen) aufweisen [156]. Diese Einschränkungen sprechen eindeutig gegen den Einsatz sedimentierter Kristalle.

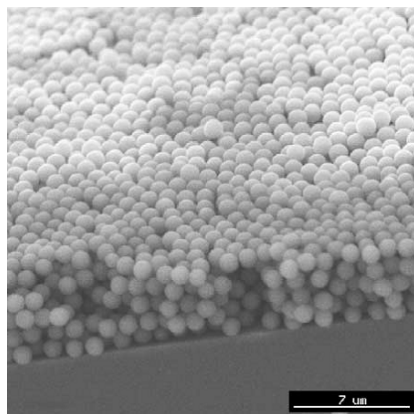
Mit der zweiten feldinduzierten Methode zur Anordnung der Kolloide unter elektrostatischer Wechselwirkung lässt sich eine ausgeprägte Ordnung über sehr große Bereiche erzielen, allerdings ist es äußerst kompliziert, die in der Dispersion befindlichen Kolloidpartikel soweit anzunähern, dass eine stabile Struktur entsteht, ohne die Ordnung zu stören [137]. Die notwendige Präparation der Kolloidoberflächen und das aufwändige Ermitteln einer geeigneten Konzentration von Gegenionen in der Dispersion lässt auch diese Methode ausscheiden.

Die ultraschallgestützte Trocknung ist eine einfache Methode, die nur etwa eine Stunde Zeit in Anspruch nimmt, um kolloidale Kristalle zu erzeugen [148]. Die Dichte von Punktdefekten ist mit einem pro 200 Einheitszellen vergleichsweise hoch, Risse tauchen in den hergestellten Kristallen aller 10–20  $\mu\text{m}$  auf [148]. Die Ordnung des getrockneten Films bleibt über einige Zentimeter hinweg erhalten.

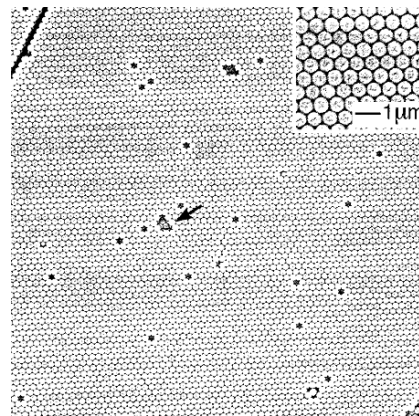
Kolloidale Kristalle, die mittels Langmuir-Blodgett-Verfahren hergestellt wurden, weisen Punktdefekte und Versetzungen auf, Risse treten dagegen sehr selten, nur etwa aller 100  $\mu\text{m}$  auf [149]. Mit etwa 12 Stunden Dauer nimmt die Präparation der Kolloide viel Zeit in Anspruch [149]. In Abb. 3.6



(a)



(b)



(c)

**Abb. 3.6:** Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen kolloidaler Kristalle, hergestellt mit: (a) vertikaler Abscheidung. Reprinted with permission from [151]. Copyright 1999 American Chemical Society. (b) Langmuir-Blodgett-Verfahren. Reprinted from [149], Copyright 2004, with permission from Elsevier. (c) physikalischer Beschränkung. Reprinted with permission from [153]. Copyright 1999 American Chemical Society.

### 3.5 Vergleich der Herstellungsmethoden

(b) ist ein kolloidaler Kristall dargestellt, der mit dem Langmuir-Blodgett-Verfahren erzeugt wurde, die einzelnen Monolagen sind nicht so abgelegt, dass sich eine perfekte fcc-Struktur ausbildet. Außerdem weisen die Kristalle Löcher auf [149]. Das Verfahren eignet sich damit eher für die Abscheidung von Kolloid-Monolagen, denn für die Erzeugung dreidimensionaler kolloidaler Kristalle.

Das Trocknen aufgetropfter Kolloid-Dispersion ist eine technisch nicht aufwändige Möglichkeit, kolloidale Kristalle zu erzeugen. Auch mehrere Quadratzentimeter messende Substrate sind innerhalb von Stunden oder wenigen Tagen getrocknet [150, 157]. Bei der von außen nach innen verlaufenden Trocknung entstehen alle 30–40  $\mu\text{m}$  von Rissen durchzogene fcc Domänen [150]. Ein gravierendes Problem stellen in der Mitte des Substrats entstehende makroskopische Löcher dar [150]. Außerdem besteht ein unerwünschter Schichtdickenunterschied zwischen Substratmitte und -rand. Zusammengekommen führen diese Probleme zu einer Entscheidung gegen die Trocknung als geeignete Abscheidungsmethode.

Die vertikale Abscheidung erfolgt schneller als die Sedimentation und die entstandenen Kristalle weisen niedrigere Defektkonzentrationen auf [142]. Allerdings dauert das natürliche Verdunsten des Dispersionsmediums mitunter länger als einen Tag [158]. Die durch vertikale Abscheidung hergestellten Kristalle weisen eine deutliche Präferenz zur Ausbildung von fcc-Strukturen auf [142], die mit der „convective assembly hypothesis“ von Norris *et al.* erklärt werden kann [136]. Trotz der häufig im Abstand von 10–20  $\mu\text{m}$  auftretenden Risse [151] ist die (111)-Ebene der fcc-Struktur des Films über die gesamte Fläche der Abscheidung parallel zum Substrat [159]. Das Erzeugen dickerer Opale führt zu größeren rissfreien Bereichen [160]. Die Dichte der Punktdefekte liegt mit einem pro 1000 Einheitszellen vergleichsweise niedrig [161]. Die Abb. 3.6 (a) zeigt einen exzellent geordneten, mit vertikaler Abscheidung erzeugten Kristall, der 13 Lagen aufweist. Die Zahl der Lagen kann über die Kolloidkonzentration zwischen zwei und mehreren hundert Lagen eingestellt werden [151]. Die Vorzüge, vor allem die niedrige Defektdichte der kolloidalen Kristalle, bei vertikaler Abscheidung, werden von verschiedenen Autoren herausgestellt [136, 161]. Neben der ausgeprägten Prozessdauer besteht das Problem, dass die Schichtdicke im Verlauf der Abscheidung, durch die Änderung der Kolloidkonzentration in der Dispersion verursacht, nicht konstant ist. Wird das Substrat aktiv aus der Dispersion gezogen, anstatt die Trocknungsfront durch das Verdunsten des Dispersionsmediums zu bewegen, kann der Abscheideprozess auf einige Sekunden oder Minuten beschleunigt werden. Außerdem führt das Herausziehen zur Minimierung des Schichtdickegradienten, so dass sich Filme konstanter Dicke erzeugen lassen

[142].

Einige der am besten geordneten kolloidalen Kristalle wurden mit der strömungsinduzierten Anordnung durch physikalische Beschränkung hergestellt, Abb. 3.6 (c) zeigt die Oberfläche solch eines Kristalls. In mit dieser Methode hergestellten Filmen lassen sich Domänengrößen mit einer Oberfläche von einem Quadratcentimeter beobachten, die sich in der dritten Dimension durch den gesamten Film ziehen [153]. Ein derartiger Kristall ist nach ca. 48 h fertiggestellt, die Zahl seiner Lagen kann durch den Abstand der beiden parallelen Substrate genau eingestellt werden [153].

Auch mit der von Marlow *et al.* entwickelten Kapillarabscheidung lassen sich Filme mit sehr hoher Qualität herstellen, der Abstand zwischen Rissen kann durchaus 120–260  $\mu\text{m}$  betragen [154]. Die Defektdichte ist mit einem Punktdefekt pro 1000 Einheitszellen niedrig [154]. Mit Wachstumsraten des Kristalls von 0,6–3,5 cm pro Tag ist der Prozess langwierig [154].

Nach dieser Betrachtung aller gängigen Herstellungsmethoden kolloidaler Kristalle verbleiben vier Methoden nach den zu Beginn des Abschnitts genannten Kriterien in der näheren Auswahl: das ultraschallgestützte Trocknen, die vertikale Abscheidung, die Anordnung unter physikalischer Beschränkung und die Kapillarabscheidung. Die letzteren beiden fallen, trotz der exzellenten Qualität der erzeugten Filme heraus, da sie mit mehreren Stunden oder sogar Tagen zuviel Zeit in Anspruch nehmen. Außerdem ist ihre Durchführung kompliziert und nicht zweifelsfrei auf größere Substrate übertragbar. Die Wahl der Herstellungsmethode fällt auf die vertikale Abscheidung mit Herausziehen des Substrats, da sie die kürzeste Prozessdauer aufweist und viele Probleme der einfachen vertikalen Abscheidung überwinden kann. Auch gegenüber dem ultraschallgestützten Trocknen sind die kürzere Abscheidendauer und konstante Schichtdicke der resultierenden Filme ausschlaggebende Argumente. Zusätzlich lassen sich mit vertikaler Abscheidung Gräben unterschiedlicher Form exakt mit wohlgeordneten kolloidalen Kristallen ausfüllen [162]. Eine derartige Methode birgt Vorzüge für den zukünftigen Einsatz der erarbeiteten Techniken in der Mikrobauteilproduktion.

### 3.6 Anwendungsgebiete kolloidaler Kristalle

Kolloidale Kristalle werden in vielen Gebieten, vor allem als Template und Masken genutzt. Die folgenden Abschnitte geben einen Einblick in die häufigsten Anwendungen und zeigen gleichzeitig potentielle Möglichkeiten auf, die Verfahren einzusetzen, in den Kapiteln 5-7 vorgestellt werden.



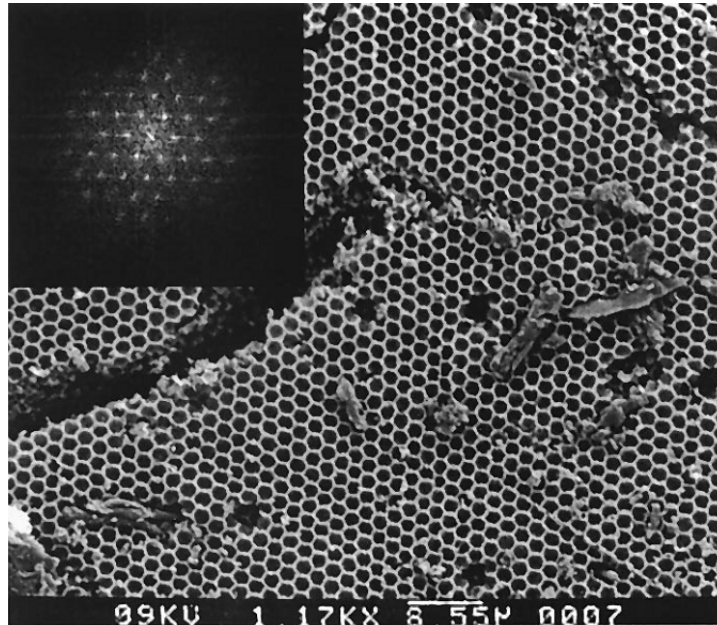
### 3.6.1 Makroporöse Materialien

Makroporöse Materialien werden als Katalysatorträger, Membranen, Molekularsiebe oder photonische Kristalle eingesetzt [2, S. 32]. Kolloidale Kristalle können verwendet werden, um solche Materialien mit Porengrößen von 0,01–10  $\mu\text{m}$  herzustellen [137]. Die Zwischenräume der angeordneten Kolloide werden im ersten Schritt mit dem gewünschten Material gefüllt. Darauf folgt das Entfernen der Kolloide mittels Lösungsmittel oder Temperschnitt. Diese Prozedur führt zu einer makroporösen geordneten Struktur, deren Poren an den früheren Berührungsstellen der Kolloide über den gesamten Kristall hinweg verbunden sind. Die Größe der Poren lässt sich über den Durchmesser der eingesetzten Kolloide einstellen. Für einige Anwendungen können diese Poren erneut ausgefüllt werden, zum Beispiel durch elektrochemische Abscheidung [137]. Das Material zum Füllen der Zwischenräume wird in Form von Monomeren oder sol-gel Präkursoren eingebracht, alternativ werden auch die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) oder die elektrochemische Abscheidung verwendet [4]. Neben diesen, nach der Templatherstellung eingesetzten Verfahren, gibt es auch die Möglichkeit Lösungen mit anorganischen Salzen oder Suspensionen mit Nanopartikeln parallel zur Herstellung des Kristalls einzusetzen, um die Zwischenräume zu infiltrieren [137].

Mit diesem Verfahren wurden bereits makroporöse Polymermembranen zur Anwendung als Filter oder Katalysatorträger hergestellt. Diese Membranen bestehen aus PMMA, Polystyrol (PS) oder Polyurethan (PU) [163, 164]. Der Vorteil gegenüber anderen Infiltrationsmethoden besteht darin, dass die Struktur, verglichen mit anorganischen Präkursoren, nach dem Entfernen der Kolloide, nur in geringem Maß schrumpft [163].

Dreidimensional geordnete makroporöse (3DOM) Materialien aus Silizium- oder Titandioxid wurden unter anderem durch die Infiltration mit Präkursoren hergestellt [165, 166]. Die Abb. 3.7 zeigt eine durch Flüssig-Infiltration hergestellte 3DOM-Struktur aus Titandioxid. Die Kolloide können auch zuerst beschichtet und danach angeordnet werden, wie Marlow *et al.* anhand von Siliziumdioxid-Hohlkugeln zeigten [167]. Das Erzeugen von Materialien mit hierarchischer Porosität durch die Infiltration mit Gold-Nanopartikeln zeigten Velev *et al.* [168]. Aus den Elementhalbleitern Silizium und Germanium wurden 3DOM-Strukturen unter Verwendung der CVD hergestellt [169, 170]. Li *et al.* funktionalisierten die Oberfläche von Polystyrolkolloiden vor deren Anordnung, um die Anbindung ihrer Präkursoren ohne Zusatz weiterer Chemikalien zu gewährleisten [171]. Auf den Kolloidoberflächen wuchsen daraufhin Nanokristalle aus  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$  und füllten die

Kolloid-Zwischenräume aus. Die Kolloide ließen sich neben dem chemischen Auflösen oder Tempern auch durch eine Sauerstoff-Plasmabehandlung entfernen [171]. Die Idee der 3DOM-Materialien wurde, unter anderem, für die Entfernung von toxischen Mikrozystinen aus Wasser [172] und zur katalytischen Zersetzung von Dieselruß [173] antizipiert.



**Abb. 3.7:** REM-Aufnahme einer dreidimensionalen Schicht aus makroporösem, geordnetem  $\text{TiO}_2$ . Der Einsatz in der linken oberen Ecke zeigt die Fouriertransformation des Mikroskopiebildes und verdeutlicht die Ordnung des Kristalls über viele Gitterkonstanten. From [174]. Reprinted with permission from AAAS.

Neben der Flüssig-Infiltration ist die elektrochemische Abscheidung die häufigste Methode zur Erzeugung makroporöser Materialien auf Basis kolloidaler Kristalle. Im wässrigen Medium wurden Kupferstrukturen [175], magnetische 3DOM-Materialien aus Kobalt, Eisen, Nickel und deren Legierungen [144], sowie Gold- und Platinstrukturen [176] erzeugt. Die elektrochemische Abscheidung in wässrigem Medium setzt meist eine Oberflächenbehandlung voraus, um die Benetzbarkeit der Kolloidoberflächen, und damit die Infiltration der Zwischenräume zu verbessern [175]. Dieses Problem kann durch die Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten umgangen werden [177]. Die elektrochemische Abscheidung in Ionischen Flüssigkeiten ermöglicht eine große Bandbreite abgeschiedener 3DOM-Materialien, darunter Zink [158],

Aluminium [178, 179], Kobalt, Platin und Palladium [157], Silber [177], Lithium [3], sowie Silizium und Germanium [179, 180].

#### 3.6.2 Photonische Kristalle

Aus den zuvor beschriebenen 3DOM-Materialien lassen sich aufgrund ihrer periodischen Struktur optische Bauteile konstruieren. Darunter fallen Wellenleiter, Filter, Splitter, Reflektoren, Koppler, Schalter und Mikrolaser [4]. Die für optische Bauteile notwendigen frei stehenden oder in Formen angeordneten kolloidalen Kristalle können zum Beispiel mit vertikaler Abscheidung hergestellt werden [152]. Makroporöse geordnete Materialien mit einer periodischen Variation der dielektrischen Eigenschaften werden als photonische Kristalle bezeichnet [140]. Ist der Brechungsindexunterschied zwischen dem Porenmaterial und dem Füllmaterial ausreichend groß und die Defektdichte gering, weisen diese Materialien eine photonische Bandlücke auf. Licht bestimmter Wellenlängen, die von der Gitterkonstante des Kristalls abhängig sind, kann sich im Kristall aufgrund von Bragg-Reflektion nicht ausbreiten [155]. In einfachen Opalstrukturen reicht die Brechungsindexmodulation nicht aus, für eine vollständige photonische Bandlücke ist ein Brechungsindexunterschied von 2,8 notwendig [155]. In realen photonischen Kristallen wird das Licht der eingestellten Wellenlänge nur zu einem geringen Anteil transmittiert, dadurch lassen sich wellenlängenabhängige Filter vom UV-Bereich bis ins nahe Infrarot konstruieren [153]. Die gewünschte Wellenlänge kann durch den Einfallswinkel des Lichts und die Partikelgröße der verwendeten Kolloide beeinflusst werden [153].

Hergestellt wurden bisher photonische Kristalle aus Zinnsulfid ( $\text{SnS}_2$ ) [155], Siliziumdioxid [181], Titandioxid [174, 181, 182], Silizium [161, 169, 183] und Germanium [170, 180]. Eines der Hauptprobleme bei der Herstellung photonischer Kristalle ist das Schrumpfen der periodischen Struktur nach dem Entfernen der Kolloide [174]. Umgehen lässt sich dieses Problem zum Beispiel durch den Einsatz von CVD-Verfahren für die Infiltration der Kolloid-Zwischenräume [161, 170, 183].

#### 3.6.3 Sensoren

Der Einsatz kolloidaler Kristalle als Sensoren beruht auf der Lichtbeugung über die Bragg-Bedingung. Der Abstand der Netzebenen des Kristalls bestimmt die Position des Braggreflexes. Wird der Ebenenabstand verändert, verschiebt sich der Braggreflex. Auf Basis dieser Eigenschaft wurden Sensoren für pH-Wert, Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Kraft, Ionizität und flüchti-

ge organische Verbindungen entwickelt [4]. Temperatursensoren lassen sich realisieren, indem die Zwischenräume eines kolloidalen Kristalls aus Polystyrolkolloiden mit einem Polymer ausgefüllt werden, dass auf Temperaturänderungen mit einer Volumenänderung reagiert [184]. Dies führt zu einer temperaturabhängigen Gitterkonstante, diese beeinflusst wiederum die Lichtbeugung durch den Kristall. Auch andere Sensoren, zum Beispiel zur Detektion von Metallionen, arbeiten nach diesem Prinzip [6]. Ein Sensor zur Detektion sehr kleiner Kohlenhydratkonzentrationen ( $<50 \mu\text{mol}$ ) auf der Grundlage bororganischer Verbindungen wurde von Asher *et al.* vorgestellt [7].

#### 3.6.4 Kolloidlithografie

Neben dreidimensionalen Kristallen mit mehreren Lagen der Kolloide lassen sich über Selbstorganisationsprozesse auch Monolagen (2D-Kristalle) und eindimensionale Ketten herstellen. Die zweidimensionalen Kristalle kommen als Masken für lithografische Verfahren zum Einsatz. Der folgende Abschnitt gibt nur einen knappen Einblick in das Gebiet der Kolloidlithografie, die Methoden zur Erzeugung von 2D-Kristallen und ihre Anwendungen werden in Kapitel 7 ausführlicher beschrieben.

Gogel *et al.* schreiben, dass hexagonale Anordnungen von Polystyrolkugeln als selbstanordnende Lithografiemasken für die Beschichtung elektronischer Bauteile eingesetzt werden können [185]. Die Kugeln werden dazu in Einzel- oder Doppellagen auf das Substrat aufgebracht und nach der Beschichtung mechanisch oder chemisch entfernt. Zur Realisierung verschiedener Geometrien können Plasmabehandlungen eingesetzt werden, durch die Ätzprozesse im Plasma können Größe und Form der Kolloide beeinflusst werden [88, 185]. Ein Beispiel für die lithografische Anwendung ist die Herstellung von Kupfernanonetzen mittels Kolloidlithografie [186].

#### 3.6.5 Andere Anwendungen

Die vielfältigen Einsatzbereiche kolloidaler Kristalle sind damit nicht erschöpft, es wird an ihrer Anwendung in Brennstoffzellen und Solarzellen [4], Lithiumionenbatterien [3] und Superkondensatoren [187] geforscht. Sogar im medizinischen Bereich werden inverse kolloidale Kristalle als künstliches Knochenmark eingesetzt, sie dienen als Zellträger für Blutzellen [188].

# Kapitel 4

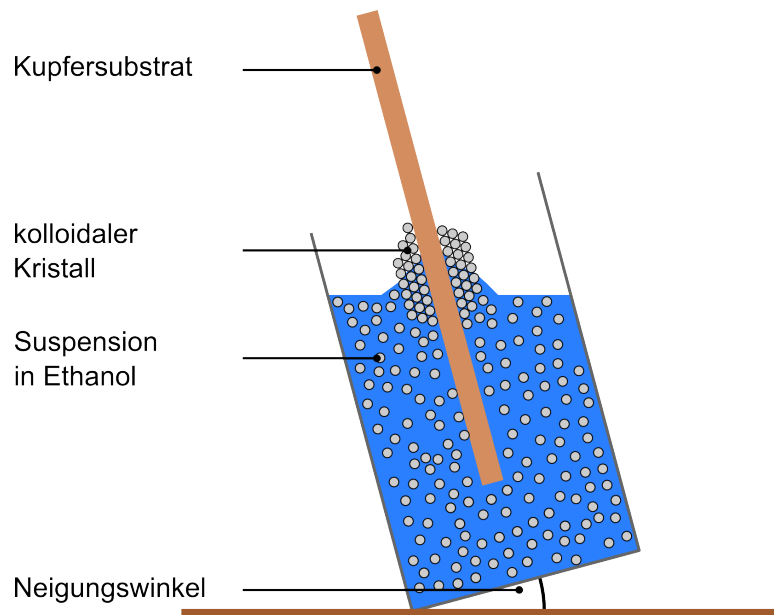
## Probenpräparation und Analysemethoden

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde der Stand der Forschung als Grundlage für die Weiterentwicklung der Anwendungsfelder kolloidaler Kristalle in Kombination mit dielektrisch behinderten Entladungen umrissen. Bereits erarbeitete Erkenntnisse wurden ermittelt und zusammengefasst, damit sie zur Interpretation eigener Ergebnisse in den Kapiteln 5–7 verfügbar sind. Das aktuelle Kapitel bietet einen Querschnitt durch alle Präparationsschritte und Analysemethoden, die im Zuge der Arbeit eingesetzt wurden. Dabei werden die Verfahren, auf denen der Schwerpunkt liegt, am ausführlichsten behandelt. Nach der Abhandlung der Präparation folgen die spektroskopischen Methoden, das Kapitel schließt mit der Beschreibung der Mikroskopie.

### 4.1 Herstellung geordneter Multilagen

Das künstliche Erzeugen kolloidaler Kristalle ist ein komplexes Aufgabenfeld. Allein die hier vorgestellte Methode hat fünf variable Parameter: Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Zugeschwindigkeit des Substrats, Neigungswinkel und Konzentration der Polystyrolkugeln in der Suspension. Das Ziel ist die Herstellung großflächig geordneter Schichten, deren Dicke im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  liegt, um aus den Kristallen 3DOM-Materialien zu formen. Dafür kommt die Kombination einiger in Abschnitt 3.5 vorgestellter Methoden zum Einsatz [151, 152, 159]. Die Anordnung der Polystyrolkugeln findet strömungsinduziert statt, dieser Prozess ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Als Substrat dienen polierte Kupferbleche, die für nachfolgende Analysen bei einer Dicke von 0,4 mm auf 10 mm  $\times$  10 mm zurechtgeschnitten werden. Die RMS-Rauheit der Blechoberfläche beträgt  $\sim 80$  nm. Vor der Bedeckung mit den Polystyrolkugeln findet eine zwanzigminütige Reinigung in einer Mi-



**Abb. 4.1:** Schema des Aufbaus zur Erzeugung von Multilagen geordneter Polystyrolkugeln.

schung aus Aceton und Ethanol im Ultraschallbad statt. Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 600 nm (OptiBind, Thermo Fisher Scientific) sind in Ethanol dispergiert. Die Standardabweichung des Partikeldurchmessers beträgt lediglich 9 nm. Die Dispersion wird auf 40 °C erwärmt, bevor das Kupfersubstrat manuell eingetaucht und schräg aus der Flüssigkeit gezogen wird. Für einige Anwendungen werden die fertiggestellten Proben in einem Ofen bei 65–100 °C für ein bis zwei Stunden getempert, um einen besseren Halt der Kugeln untereinander und zum Substrat zu gewährleisten.

Die in den Kapiteln 5 und 6 als Grundlage für alle weiteren Experimente benutzten Multilagen aus Polystyrolkugeln wurden von Dr. Alexandra Prowald in der Arbeitsgruppe von Prof. Endres (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) hergestellt. Auf die Herstellung, Optimierung und Charakterisierung von Polystyrolkugel-Monolagen wird in Kapitel 7 ausführlich eingegangen.

## 4.2 Plasmabehandlung in der dielektrisch behinderten Entladung

Die dielektrisch behinderte Entladung kann vielseitig eingesetzt werden und hat dabei eindeutige Vorteile gegenüber anderen Plasmaverfahren, das geht aus Kapitel 2 hervor. Die Plasmaexperimente an selbstorganisierten Polystyrolkugeln, die in den Kapiteln 5 bis 7 vorgestellt werden, nutzen vier Effekte dielektrisch behinderter Entladungen auf Materie aus: Materialabtrag, Funktionalisierung und Beschichtung von Oberflächen, sowie die Änderung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche durch den Einbau von Atomen und Molekülen aus dem Arbeitsgas.

Die Plasmabehandlungen finden in einer ultrahochvakuumtauglichen Präparationskammer statt, die über ein Feindosierventil bis zu Atmosphärendruck mit Gasen befüllt werden kann. Dazu wird die Turbopumpe, die dem Evakuieren der Kammer dient, mit einem Plattenventil abgeschottet. Das Gaseinlasssystem mit Feindosierventil ist separat bepumpt, um die Reinheit der benutzten Gase zu gewährleisten. Die Gaszusammensetzung wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer des Typs Balzers QMG 112 bzw. Balzers QMA 064 überprüft. Behandlungszeit und Druck variieren und sind bei jedem Experiment angegeben, die Labortemperatur hingegen wird konstant auf 18 °C gehalten. Für die Experimente werden folgende Gase eingesetzt:

- Sauerstoff (Linde, 99,995 % Reinheit)
- ein Silan-Stickstoff-Gemisch (Linde, 1 at.% Silan in Stickstoff 5.0)
- Laborluft

Die Proben sind für die Plasmaexperimente auf einem geerdeten Halter eingespannt, der vor eine Hochspannungselektrode gebracht wird. Die Elektrode, ein Eigenbau der Arbeitsgruppe „Atom- und Molekülphysik an Oberflächen“, ist in Abb. 4.2 dargestellt. Über einen Vorschub mit Stellrad wird die Elektrode der Probe auf einen definierten Abstand angenähert. Das Dielektrikum zur Isolierung der Elektrode vom Entladungsraum besteht aus Quarzglas und hat eine Wandstärke von 2,4 mm.

Zur Versorgung mit Hochspannung steht eine regelbare Impulsspannungsquelle (Ingenieurbüro Dr. Jürgen Klein) zur Verfügung, mit der Nadelpulse mit Spitzenspannungen bis zu 20 kV und Wiederholraten von bis zu 30 kHz erzeugt werden können. Die für die Experimente eingestellten Parameter sind, wenn nicht anders angegeben:

- 1 mm Abstand zwischen Elektrode und Probe
- 0,6  $\mu$ s Pulsdauer

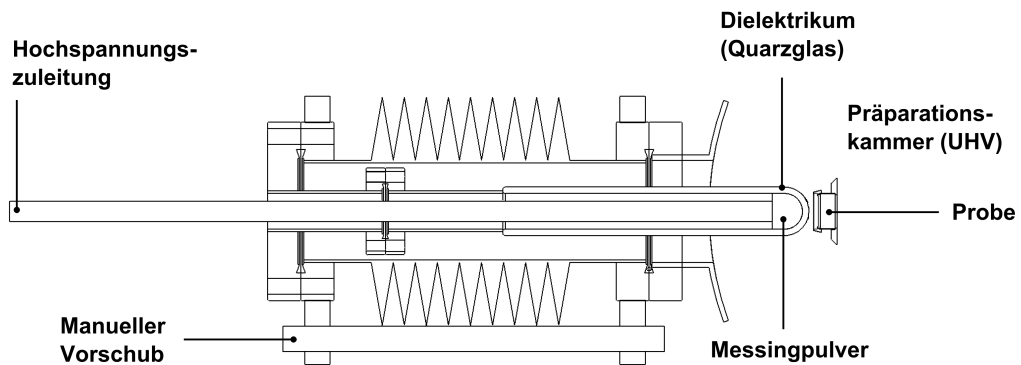


Abb. 4.2: Konstruktionszeichnung der für die dielektrisch behinderte Entladung genutzten Hochspannungselektrode, adaptiert, nach [46].

- 10 kHz Wiederholrate und
- 11 kV Spitzenspannung

Die beschriebene Anordnung zur Erzeugung einer DBE wurde bereits in anderen wissenschaftlichen Arbeiten genutzt [46, 65, 189]. Die mittlere Leistung beträgt 2 W, dies entspricht bei den verwendeten Substratgrößen einer Leistungsflächendichte von  $\sim 1 \text{ W cm}^{-2}$  [189]. Diese Werte beziehen sich auf die oben angegebenen Parameter von Impulsspannungsquelle und Elektrodenanordnung. Für diesen Fall beträgt die mittlere Rotationstemperatur  $290 \pm 90 \text{ K}$  und die maximale Rotationstemperatur  $310 \pm 90 \text{ K}$ . Die Vibrationstemperatur liegt bei  $2450 \pm 180 \text{ K}$ . Die mittlere Elektronentemperatur liegt bei  $1,1 \cdot 10^5 \text{ K}$ , dies entspricht einer mittleren Elektronenenergie von  $\sim 9,4 \text{ eV}$ . Diese Temperaturen sind aus [189] entnommen.

### 4.3 Chemische Stabilisierung der Polystyrolkugeln

Sollen die Zwischenräume in den Polystyrol-Multilagen durch elektrochemische Abscheidung mit Metallen oder Halbleitern gefüllt werden, um makroporöse Strukturen zu erzeugen, kann es zur Verschiebung der Kugeln während des Abscheidungsprozesses kommen. Dadurch entstehen mitunter sehr große ungeordnete Bereiche. Dieses Verhalten wurde von Willert *et al.* nach der Abscheidung von Lithium beobachtet [3]. Um dem vorzubeugen und die Polystyrolkugeln gegen chemische Angriffe zu schützen, kann ein Siloxanüberzug hergestellt werden. Die Proben werden dazu bei Raumtemperatur mit einem Tropfen Repel-Silane ES (GE Healthcare Life Sciences) bedeckt. Repel-Silane ist eine Lösung aus zwei Prozent Dichlordimethylsilan in Okta-



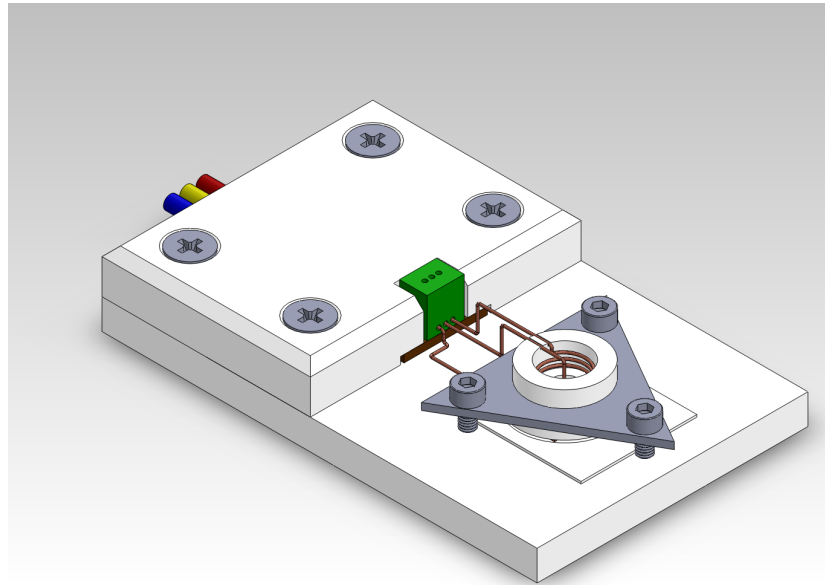
methylzyklotetrasiloxan, die für Elektrophoreseanwendungen genutzt wird. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit bildet sich auf der Polystyroloberfläche ein dünner Schutzfilm, wie in Abschnitt 5.3 nachgewiesen wird.

## 4.4 Elektrochemische Abscheidung

Für die Erzeugung mikro- und nanoporöser Strukturen ist die elektrochemische Abscheidung von Metallen und Halbleitern in den Zwischenräumen entsprechend vorgefertigter Stützstrukturen ein häufig verwendetes Verfahren [3, 144, 157, 158, 175–179]. Kupfer wird bei den in Kapitel 5 vorgestellten Experimente stellvertretend für die Metallabscheidung genutzt. Die Elektrodeposition findet in einem System aus Elektrolyt und Elektronenleitern, den Elektroden, statt. Die abzuscheidende Spezies ist entweder im Elektrolyten vorhanden oder wird diesem beigegeben. Das Anlegen einer elektrischen Spannung an den Elektronenleitern führt zu elektrochemischen Reaktionen an den Elektrode-Elektrolyt-Grenzflächen. Wird für ein elektrochemisches System das passende Potential gewählt, können zum Beispiel Reduktionsreaktionen in Gang gesetzt werden. Die so entstandenen Ionen der erwünschten Spezies bilden nach dem Ladungsausgleich an einer der Elektroden Schichten oder andere geometrische Strukturen aus.

Der Aufbau der elektrochemischen Zelle ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Grundplatte besteht aus Teflon und beinhaltet elektrische Durchführungen für die Anschlüsse der Elektroden. Das Substrat, auf dem die Abscheidung durchgeführt werden soll, wird mit einem Teflonzylinder auf die Grundplatte gedrückt, sodass für die Abscheidung eine Fläche von  $0,3\text{ cm}^2$  verfügbar ist. Der Zylinder dient während der Abscheidung als inertes Reservoir für den Elektrolyten. Das Substrat (Arbeitselektrode) ist über einen Kupferdraht kontaktiert. Die Gegenelektrode bildet ein ringförmiger Draht desselben Materials, der bei betriebsbereiter Zelle an der Innenwandung des Teflonzylinders anliegt und mit dem Elektrolyten in Kontakt steht. Zur Potentialkontrolle wird eine dritte, stromlose Kupferelektrode genutzt, die ebenfalls in den Elektrolyten eintaucht.

Um Korrosionsprobleme zu vermeiden, die Reinheit des abgeschiedenen Kupfers zu erhöhen und die Benetzung der Kolloidzwischenräume zu verbessern, werden die Experimente nicht in einem wässrigen Elektrolyten ausgeführt. Stattdessen wird die ionische Flüssigkeit 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanid ([BMIm]dca) benutzt, die  $0,2\text{ mol l}^{-1}$  Kupferchlorid ( $\text{CuCl}$ ) enthält. Für ausführlichere Informationen zur Anwendung ionischer Flüssigkeiten in der physikalischen Chemie sei auf einen Übersichtsartikel von F. Endres



**Abb. 4.3:** Konstruktionszeichnung der elektrochemischen Zelle für die Abscheidung von Metallen und Halbleitern aus ionischen Flüssigkeiten. (Zeichnung: L. Richter, IEPT)

und S. Zein El Abedin verwiesen [190]. Die Elektrochemische Zelle befindet sich während des Experiments in einer Handschuhbox (OMNI-LAB, Vacuum Atmospheres) unter Argonatmosphäre, um die Einflüsse von Wasser- und Sauerstoffspuren zu minimieren. Über einen Potentiostaten wird für zehn Minuten ein Potential von  $-0,2\text{ V}$  zwischen den Elektroden eingestellt, um die Kupferabscheidung kontrolliert zu vollziehen.

Die elektrochemischen Abscheidungen zum Test der schutzbeschichteten Polystyrolkugel-Multilag und als Ausgangspunkt für weitere Experimente wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Endres durchgeführt.

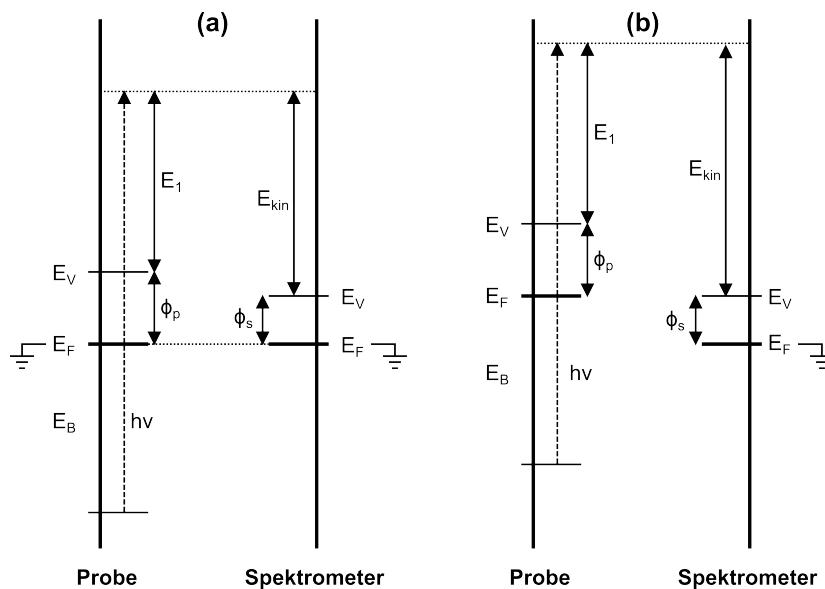
## 4.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine der meistgenutzten Methoden zur chemischen Analyse von Oberflächen. Neben der Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung und deren Veränderung können chemische Bindungen im Material identifiziert werden. Mit diesem umfangreichen Informationsgehalt ist es möglich Rückschlüsse auf die chemischen Prozesse während der einzelnen Präparationsschritte zu ziehen.

Die Probenoberfläche wird dazu im Ultrahochvakuum *weicher* Röntgen-

## 4.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

strahlung ausgesetzt, die einige Mikrometer tief in das Material eindringt. Bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Einerseits wird Synchrotronstrahlung für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie genutzt, sie bietet hohe Intensitäten, durchstimmbare Anregungsenergien und eine exzellente Auflösung. In Laborröntgenquellen hingegen werden Elektronen mit hohen Spannungen (bis zu 15 kV) auf Metallanoden beschleunigt. Dabei entsteht breitbandiger Untergrund, die „Bremsstrahlung“, sowie charakteristische Röntgenstrahlung mit vergleichsweise kleinen Linienbreiten. Der breitbandige Untergrund kann durch ein Aluminiumfenster minimiert werden. Neben den verbreiteten Linien  $\text{MgK}_\alpha$  (1253,6 eV) und  $\text{AlK}_\alpha$  (1486,6 eV) kommt in Laboraufbauten auch höherenergetische Strahlung der Linien  $\text{AgL}_\alpha$  und  $\text{CrK}_\beta$  zum Einsatz. Um den Einfluss von Bremsstrahlung und sekundär emittierter Elektronen zu vermindern und die Linienbreite der anregenden Strahlung so klein wie möglich zu halten, wird die Strahlung in vielen kommerziellen Geräten durch Bragg-Reflexion monochromatisiert.



**Abb. 4.4:** Energieniveauschema der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zwischen dem Spektrometer und einer leitfähigen (a) bzw. einer isolierenden (b) Probe, geändert, nach [191, S. 199].

Wird ein Röntgenphoton von einem Atom des Probenmaterials absorbiert, besteht die Möglichkeit, dass ein Elektron aus einem Rumpf- oder Valenzniveau dieses Atoms gelöst wird. Innerhalb der materialabhängigen

Informationstiefe ( $<10$  nm) erzeugte Elektronen werden zum Teil in das Vakuum emittiert. Die Emissionswahrscheinlichkeit hängt von den elastischen und inelastischen Streuprozessen ab, die sie erfahren. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  dieser Photoelektronen wird mit einem energiedispersiven Analysator bestimmt. Für die Energiebilanz dieses Prozesses gilt allgemein:

$$E_{kin} = h\nu - E_B, \quad (4.1)$$

dabei ist  $E_B$  die Bindungsenergie des emittierten Elektrons im entsprechenden Orbital und  $h\nu$  die Energie des anregenden Röntgenphotons. Die elektrische Verbindung des Spektrometers mit der Probe führt zu zwei unterschiedlichen in Abb. 4.4 dargestellten Fällen. Handelt es sich um eine leitfähige Probe, können überschüssige Ladungsträger, die durch das Herauslösen der Elektronen entstehen, abgeleitet werden (Abb. 4.4 (a)), es gilt:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_S, \quad (4.2)$$

mit der Austrittsarbeit des Spektrometers  $\phi_S$ . Durch die elektrische Verbindung gleichen sich die Fermienergien von Spektrometer und Probe an. Es existiert ein eindeutig definierter Referenzpunkt für die Bestimmung der kinetischen Energie. Bei der Untersuchung eines Isolators hingegen ist die Bestimmung eines eindeutigen Referenzpunktes der Energieskala nicht möglich (Abb. 4.4 (b)). Das Potential der Oberfläche verändert sich durch nicht abfließende Ladungsträger um einen unbekanntem Betrag  $E$ . Die Fermienergien der Probe und des Spektrometers gleichen sich nicht an, es gilt folgende Energiebilanz:

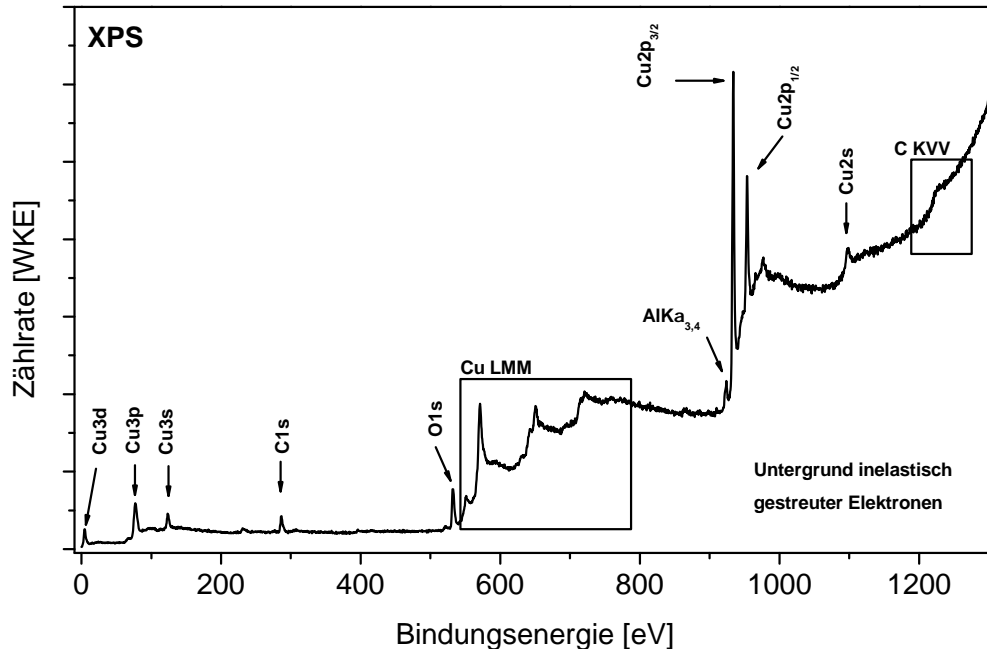
$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_P + E. \quad (4.3)$$

In diesem Fall verhindern die zusätzlich auftretenden Aufladungseffekte das Definieren eines verlässlichen Referenzpunktes. Experimentell kann das Problem eingegrenzt werden, indem die Röntgenphotonenspektren auf die Energie einer genau bekannten Photoelektronenlinie geeicht werden. Häufig wird dazu auf der Probenoberfläche adsorbierter Kohlenstoff genutzt.

### 4.5.1 Interpretation der Spektren

Das Auftragen der im Elektronenanalysator gemessenen Intensität gegen die aus Gleichung (4.1) berechneten Bindungsenergie führt zu einem Röntgenphotoelektronenspektrum. Für unbekannte Probenzusammensetzungen wird im Normalfall zuerst ein Übersichtsspektrum über einen weiten Energiebereich aufgenommen, das ist am Beispiel einer dünnen Kupferschicht auf

Polyamid in Abb. 4.5 dargestellt. Aus diesem Spektrum lassen sich die vorhandenen Elemente bestimmen und die Energiebereiche auswählen, die in einem Detailspektrum mit höherer Auflösung zur Stöchiometrieberechnung und für die chemische Analyse gemessen werden.



**Abb. 4.5:** Röntgenphotoelektronenspektrum einer dünnen Kupferschicht auf Polyamid im Energiebereich von 0–1300 eV.

#### Untergrundsignal

Das Übersichtsspektrum weist neben den markanten Strukturen, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden, ein mit der Energie variierendes Untergrundsignal auf, das auf der höherenergetischen Flanke der Photoelektronenlinien sprunghaft ansteigt. Dieses Signal entsteht durch Elektronen, die im Festkörper bei inelastischen Streuprozessen Energie abgegeben haben. Nur bei sehr kleinen Bindungsenergien dominiert die „Bremsstrahlung“ den Untergrund. Die stufenartige Struktur des Untergrunds an der Flanke der Photoelektronenlinien kann genutzt werden, um mit den in Abschnitt 4.5.4 beschriebenen Methoden Informationen über die Oberflächenmorphologie zu erhalten. Für die quantitative Auswertung muss der Untergrund herausgerechnet werden (vgl. Abschnitt 4.5.3).

### Photoelektronenlinien

Elektronen aus Valenz- und Rumpfniveaus sind mit einer charakteristischen Energie in ihrem Orbital gebunden. Werden sie herausgelöst und ohne Energieverluste aus dem Festkörper emittiert, finden sich im Röntgenphotoelektronenspektrum diskrete Peaks bei der entsprechenden Bindungsenergie. Diese können den im Detektionsvolumen vorkommenden Elementen zugeordnet werden. Valenzelektronen, die direkt an chemischen Bindungen beteiligt sind, können leicht aus dem Festkörper ausgelöst werden ( $E_B = 0\text{--}100\text{ eV}$ ). Für die Untersuchung von Valenzzuständen wird im Allgemeinen die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie angewendet. Beispielhaft für eine Photoelektronenlinie steht der Peak bei einer Bindungsenergie nahe 930 eV in Abb. 4.5, sie kann dem 2p-Orbital von Kupfer zugeordnet werden. Für alle Orbitale deren Bahndrehimpuls  $l$  größer als null ist, existieren im Röntgenphotoelektronenspektrum Doppelstrukturen, deren Energieunterschied darin begründet liegt, dass Spin und Bahndrehimpuls ungepaarter Elektronen parallel oder antiparallel ausgerichtet sein können (*Spin-Orbit-Kopplung*). Der zuvor identifizierte Kupferpeak spaltet sich also in  $\text{Cu}2p_{3/2}$  bei 933 eV und  $\text{Cu}2p_{1/2}$  bei 953 eV auf. Das Intensitätsverhältnis beider Linien lässt sich aus der Entartung  $2j + 1$  ablesen mit  $j = l + s$ ;  $s = \pm 1/2$ . Im Beispielspektrum 4.5 ist vor jeder Photoelektronenlinie, ungefähr 10 eV zu kleinerer Bindungsenergie verschoben, eine Linie vorhanden, die durch Mehrfachanregung der Aluminiumatome in der Anode entsteht ( $\text{AlK}\alpha_{3,4}$ ).

Ist die Stöchiometrie der Oberfläche von Interesse, wird die Intensität der einzelnen Photoelektronenlinien durch Auswerten der Fläche zwischen inelastischem Untergrund und Messdaten im entsprechenden Energiebereich bestimmt, die Vorgehensweise ist in Abschnitt 4.5.3 beschrieben. Die Intensität einer Photoelektronenlinie ist proportional zur Atomzahldichte des entsprechenden Elements im Detektionsvolumen. Zusätzlich zur Bindungsenergie und der korrigierten Peakfläche lassen sich Informationen aus der Halbwertsbreite (FWHM) der Peaks gewinnen. Diese lässt sich aus den Röntgenphotoelektronenspektren bestimmen und setzt sich aus der natürlichen Linienbreite  $\Delta E_n$ , der Verbreiterung durch die Röntgenquelle  $\Delta E_p$  und der Linienverbreiterung des Analysators  $\Delta E_a$  zusammen [191, S. 37]:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2}. \quad (4.4)$$

Anhand der Halbwertsbreite eines Peaks lassen sich qualitative Aussagen über die chemische Struktur treffen, da sie indirekt proportional zur Lebensdauer  $\tau$  des Zustands ist, aus dem ein Elektron emittiert wurde.

### Augerübergänge

Beim Herauslösen eines Photoelektrons entsteht eine Leerstelle im betroffenen Orbital. Die häufigsten Relaxationsprozesse sind die Emission eines Röntgenphotons nach Auffüllen der Leerstelle durch ein Elektron eines anderen Orbitals (*Röntgenfluoreszenz*) und die Erzeugung eines Augerelektrons (siehe Abschnitt 4.6.1). Weitere Möglichkeiten sind in Referenz [191] beschrieben. Emittierte Augerelektronen sind in Röntgenphotoelektronenspektren als Peakserien sichtbar, beispielsweise der Cu LMM-Augerübergang in Abb. 4.5. Die kinetische Energie der Augerelektronen ist unabhängig von der Anregungsenergie. Eine Abschätzung dieser Energie wird in Abschnitt 4.6.1 gezeigt. Die Augerelektronen lassen Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Probenoberfläche zu, da sie, wie auch die Photoelektronen, von chemischen Bindungen beeinflusst werden (siehe Abschnitt 4.5.2).

### Sekundärstrukturen

Neben den bisher beschriebenen Phänomenen, die aus Röntgenphotoelektronenspektren herausgelesen werden können, existieren Strukturen, die nur bei der Untersuchung bestimmter Probenoberflächen vorkommen. Die wichtigsten dieser Sekundärstrukturen sind:

**Multipllett-Aufspaltung** Nach der Emission eines Elektrons aus einem Rumpfniveau kann ein ungepaartes Elektron verbleiben, das mit ungepaarten Elektronen aus energetisch niedriger liegenden Schalen wechselwirkt. Diese Austauschwechselwirkung verschiebt die Photoelektronenlinien zu geringerer kinetischer Energie und tritt besonders ausgeprägt bei den Übergangsmetallen auf [191, S. 48]. Die Multipllettaufspaltung gehört zu den *final state* Effekten, die erst durch Veränderungen in der Probe aufgrund emittierter Elektronen hervorgerufen werden.

**Shake-up Satelliten** Die Emission eines Rumpfelektrons ist für ein Valenzelektron äquivalent zur Erhöhung der Kernladung [191, S. 49], der folgende Relaxationsprozess kann in einen angeregten Endzustand münden. Wird ein Valenzelektron dabei in ein höher liegendes, unbesetztes Niveau angehoben, vermindert sich die kinetische Energie des emittierten Elektrons um den entsprechenden Betrag. Im Spektrum äußert sich dieser Prozess durch eine Struktur, die im Vergleich mit der Photoelektronenlinie zu höherer Bindungsenergie verschoben ist. Bleibt nach der Elektronenemission ein zweifach ionisiertes Atom mit Löchern in Rumpf- und Valenzniveaus zurück, handelt es sich dagegen um einen

## Kapitel 4 Probenpräparation und Analysemethoden

*shake-off-Prozess* [192, S. 80]. Shake-up Strukturen sind in organischen Materialien mit aromatischen Systemen häufig, es findet eine  $\pi \rightarrow \pi^*$  Anregung statt. Auch in anorganischen Proben aus Übergangsmetallen oder seltenen Erden sind Shake-up Prozesse möglich [191, S. 49].

**Rumpfniveau-Asymmetrie** Metalle besitzen unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus. Shake-up Prozesse in diese Zustände sorgen für ausgeprägte Peakflanken zu hoher Bindungsenergie [191, S. 49]. Je größer die Zustandsdichte knapp oberhalb des Fermi-niveaus ist, desto stärker ist die Asymmetrie der Peaks. Rumpfniveaus mit asymmetrischer Ausprägung werden auch bei anderen Elementen, zum Beispiel bei graphitartigem Kohlenstoff, beobachtet.

**Plasmonenverluste** Elektronen, die sich durch ein Metall bewegen, können kollektive Schwingungen der Leitungselektronen anregen und erfahren dabei einen charakteristischen Energieverlust  $n\hbar\omega$ . Im Röntgenphotoelektronenspektrum sind dann breite Peaks zu finden, die im Vergleich zur Photoelektronenlinie zu niedriger kinetischer Energie verschoben sind [191, S. 51]. Dabei können durch die Kopplung von Oberflächen- und Volumenplasmonen verschiedene Strukturen entstehen.

**Schwingungsfeinstruktur** Enthält eine Probe gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, kann in hochaufgelösten Spektren C1s-Orbitals eine Verschiebung der Bindungsenergie beobachtet werden, die auf angeregte Molekülschwingungen zurückzuführen ist. Die C-H-Streckschwingung verschiebt die Elektronenenergie im Spektrum um circa 0,4 eV [191, S. 49-51].

### Unwägbarkeiten

In den Kapiteln 5 – 7 werden größtenteils Isolatoren und Halbleiter mit sehr großen Bandlücken untersucht. Wie bereits beschrieben ist es in diesen Fällen nicht möglich, einen Referenzpunkt für die Energieskala zu bestimmen, weil der Grad der Aufladung und die Austrittsarbeit der Probe nicht bekannt sind. Erschwerend kommt hinzu, dass verschiedene Bereiche der Oberfläche unterschiedlich stark aufgeladen sein können, dies führt zu einer Verzerrung der Photoelektronenlinien. Systeme aus Schichten unterschiedlicher Leitfähigkeit können sich schichtabhängig aufladen und auf diese Art und Weise für Mehrfachstrukturen im Spektrum sorgen. Des Weiteren ist die zuvor erwähnte Aufladungskorrektur anhand adsorbierten Kohlenstoffs nur auf etwa



$\pm 0,5$  eV genau zur Positionsbestimmung der Photoelektronenlinien nutzbar [191].

Vor allem bei der Untersuchung organischer Substanzen verursachen Röntgenstrahlung und ausgelöste Elektronen Veränderungen in der Probe während des Messprozesses, dazu zählen das Aufbrechen von Bindungen, Adsorption bzw. Desorption einiger Spezies, Segregation des Materials und Topografieänderungen. Einen guten Überblick über diese Einflüsse gibt Kapitel 9 in Referenz [191]. Diese Unwägbarkeiten werden bei der Bewertung der Ergebnisse in Betracht gezogen.

### 4.5.2 Analyse chemischer Zustände

Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie lässt sich nicht nur die chemische Zusammensetzung von Oberflächen bestimmen, es ist außerdem möglich, die chemischen Bindungen der Spezies zu bestimmen. Befindet sich ein Atom in einer anderen chemischen Umgebung, so verschieben sich die Photoelektronenlinien zumeist im Vergleich zum ungebundenen Atom um den Energiebetrag  $\Delta E$ . Dieser *chemical shift* lässt sich anhand eines vereinfachten Ladungs-Potenzial-Modells beschreiben [191]. Bei dieser Näherung werden *final state* Effekte außer acht gelassen:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + eV_i. \quad (4.5)$$

Wird eine Referenzenergie  $E_i^0$ , ein Term, der die Ladung des Atoms  $i$  beschreibt  $kq_i$  und das Potenzial der umgebenden Atome  $j$  am Ort von  $i$  addiert

$$V_i = \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}}, \quad (4.6)$$

ergibt sich die Bindungsenergie des betrachteten Rumpfniveaus. Ändert sich die Valenzladung um den Betrag  $\Delta q_i$ , beeinflusst dies  $V_i$ . Damit sind auch die Rumpfniveaus von einer Energieverschiebung betroffen. Für den Energieunterschied zweier Rumpfelektronen, deren Atome verschiedenen chemischen Bindungen unterliegen, gilt damit [191]:

$$\Delta E_i = k\Delta q_i + e\Delta V_i. \quad (4.7)$$

### 4.5.3 Quantifizierung

Der bereits erschlossene Informationsgehalt der Röntgenphotoelektronenspektren aus qualitativen Aussagen über die Oberflächenzusammensetzung

und chemische Bindungen im Material lässt sich durch die Berechnung der Elementkonzentrationen ergänzen. Dies ermöglicht Vergleiche über die Grenze einzelner Proben und Materialsysteme hinweg. Folgende Annahmen bilden den Formalismus, auf dem die Stöchiometrieberechnung beruht [193, 194]:

1. Die Probenoberfläche ist flach
2. Die Probe ist amorph oder polykristallin, es gibt keine Vorzugsrichtung in der Emission der Photoelektronen
3. Die Probe ist im Bereich der Informationstiefe homogen
4. Die Reflektion und die Beugung von Röntgenstrahlen sind vernachlässigbar
5. Die auf der Probe beleuchtete Fläche ist größer als die vom Analysator abgedeckte Fläche
6. Die Abschwächung der Röntgenstrahlen im Bereich der Informationstiefe ist vernachlässigbar
7. Die elastische Streuung der Photoelektronen ist vernachlässigbar
8. Die Intensität der Photoelektronen nimmt in der Probe exponentiell ab

Gelten die Annahmen 1, 3, 7 und 8 nicht, wie es für nahezu alle Materialsysteme der Fall ist, erschwert sich die Bestimmung der Zusammensetzung beträchtlich [194]. Die Berücksichtigung des Einflusses der Oberflächenrauheit ist bei der hier vorgestellten Methode nicht möglich, elastische Streuung hingegen wird mit einbezogen.

#### **Untergrundkorrektur**

Für die Bestimmung relativer Intensitäten ist die Fläche unter einer Photoelektronenlinie die Grundlage. Um die bereits beschriebenen Untergrundeinflüsse (siehe Abschnitt 4.5.1) bestmöglich zu minimieren, wurden verschiedene Korrekturmethode entwickelt. Die verbreitetsten sind die lineare Untergrundkorrektur, die Shirley-Korrektur [195] und ein von Tougaard entwickelter Korrekturalgorithmus [196]. Die lineare Untergrundkorrektur ist die Einfachste und lässt sich immer dann einsetzen, wenn der Untergrund über den Energiebereich der Photoelektronenlinie nicht besonders stark ansteigt. Bei der Shirley-Korrektur ist die Intensität des Untergrunds proportional zur Intensität der darüber liegenden Photoelektronenlinie. Die Anwendung beider Korrekturen ist im Vergleich zu Tougaards Methode subjektiv, da die frei wählbaren Start- und Endpunkte auf der Energieskala einen großen Einfluss auf das subtrahierte Untergrundsignal haben können [191, S. 314-319].

Der Vorteil beider Korrekturen liegt darin, dass nur schmale Energiebereiche aufgenommen werden müssen, für die Tougaardkorrektur hingegen ist es notwendig, den gemessenen Energiebereich um mehr als 30 eV zu höheren Bindungsenergien auszudehnen. Dafür beruht allein der Tougaarduntergrund auf einem physikalischen Modell, dass die inelastische Streuung der Elektronen beschreibt. Eine ausführliche Diskussion der Untergrundkorrekturen und ihrer Anwendung in der Quantifizierung von Oberflächensetzungen wird in [197] gegeben. Weiterführende Informationen finden sich in Kapitel 12 der Referenz [191].

### Bestimmung von Peakflächen

Die Flächen zwischen den Messpunkten und der Untergrundkorrekturkurve werden mit dem Programm CasaXPS [198] aus Detailspektren ermittelt. Dazu werden, unter Rücksicht auf die Verbreiterung der natürlichen Linie durch den Analysator, Gauß- oder Voigtprofile an die Messdaten angepasst. Um diesen *Fits* einen physikalischen Hintergrund zu geben, werden Annahmen über die Halbwertsbreite (FWHM) der Photoelektronenlinien, ihre relative Position und Flächenverhältnisse zwischen einzelnen Anteilen aus der Literatur beziehungsweise durch Referenzmessungen ermittelt und fließen als Randbedingungen ein. Aus den auf diese Weise ermittelten Flächen  $I$ , die mit der Atomzahldichte an der Oberfläche des Festkörpers skalieren, können dann die Elementkonzentrationen berechnet werden.

### Stöchiometrieberechnung

Die Intensitäten  $I$  der Photoelektronenlinien lassen sich, ohne Berücksichtigung elastischer Streuung der Elektronen, über folgenden Zusammenhang ermitteln [194, 199]:

$$I_x^{in} = TD_e F_x A_0 f \Delta\Omega N_x \lambda_{in} \left( \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \right). \quad (4.8)$$

Die zur Berechnung notwendigen Größen sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Der differentielle Wirkungsquerschnitt setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\frac{d\sigma_x}{d\Omega} = \sigma_x W(\beta, \psi) = \frac{\sigma_x \{1 - [\beta(3 \cos^2 \psi - 1)]/4\}}{4\pi}. \quad (4.9)$$

Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_x$  für die entsprechende Photoelektronenlinie wurden von Scofield bestimmt [200]. Der Asymmetrieparameter  $\beta$  trägt der winkelabhängigen Verteilung der Photoelektronen Rechnung [201] und  $\psi$  ist

**Tab. 4.1:** Zusammenfassung der für die Stöchiometrieberechnung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie notwendigen Größen.

Größe	Erläuterung
$T$	Transmissionsfunktion des Analysators
$D_e$	Detektoreffizienz
$\Delta\Omega$	Akzeptanzwinkel des HKA
$F_x$	durchschnittlicher Photonenfluss
$A_0$	analysierte Probenfläche
$f$	verlustbereinigter Intensitätsanteil
$N_x$	Atomzahldichte der Spezies $x$
$\lambda_{in}$	inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen
$d\sigma_x/d\Omega$	differentieller Wirkungsquerschnitt der Photoionisation

der Winkel zwischen anregender Strahlung und dem Analysator. Zur Berücksichtigung elastischer Streuprozesse im Festkörper wurden die Korrekturparameter  $Q_x$  und  $\beta_{eff}$  eingeführt, damit ergibt sich für den differentiellen Wirkungsquerschnitt [194, 201, 202]:

$$\left(\frac{d\sigma_x}{d\Omega}\right)_{el} = \sigma_x Q_x W(\beta_{eff}, \psi) = \sigma_x Q_x \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta_{eff}}{4}(3 \cos^2 \psi - 1)\right]. \quad (4.10)$$

Jablonski und Powell zeigen, dass sich die Korrekturen für die elastischen Streuprozesse gleichwertig über die effektive Absorptionslänge  $L$  beschreiben lassen [199, 203]:

$$L = \lambda_{in} Q_x \frac{W(\beta_{eff}, \psi)}{W(\beta, \psi)}. \quad (4.11)$$

Die effektiven Absorptionslängen (EAL) ersetzen dann  $\lambda_{in}$  in Gleichung (4.8). Zur Schichtdickenberechnung und quantitativen Auswertung von Röntgenphotoelektronenspektroskopieexperimenten können die EALs der entsprechenden Datenbank des National Institute of Standards entnommen werden [204].

Unter der Maßgabe, dass eine Messreihe bei konstanter Passenergie des Analysators stattfindet, kann die Detektoreffizienz  $D_e$  bei der Berechnung der Intensitäten vernachlässigt werden. Mit der effektiven Absorptionslänge ergibt sich dann für die Intensitäten aus Gleichung (4.8):

$$I_x^{el} = T F_x A_0 f \Delta\Omega N_x \sigma_x L \frac{1 - [\beta(3 \cos^2 \psi - 1)]/4}{4\pi}. \quad (4.12)$$

## 4.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Transmissionsfunktion  $T$  und Raumwinkelelement  $\Delta\Omega$  lassen sich zur experimentell bestimmten Funktion  $T_{exp}$  zusammenfassen. Vergleicht man bei der Berechnung der Stöchiometrie nur zwischen Messungen an einer Anlage, so entfallen der Photonenfluss  $F_x$  und die Detektionsfläche  $A_0$ . Das Umstellen nach  $N_x$  erlaubt die Berechnung der Atomzahldichte des Elements  $x$  an der Probenoberfläche:

$$N_x = \frac{I_x^{el}}{f T_{exp} \sigma_x L \frac{1 - [\beta(3 \cos^2 \psi - 1)]/4}{4\pi}}. \quad (4.13)$$

Wird die Atomzahldichte  $N_i$ , aller an der Oberfläche vorhandenen Elemente  $i$  auf diese Weise bestimmt, lassen sich prozentuale Konzentrationen einzelner Spezies berechnen:

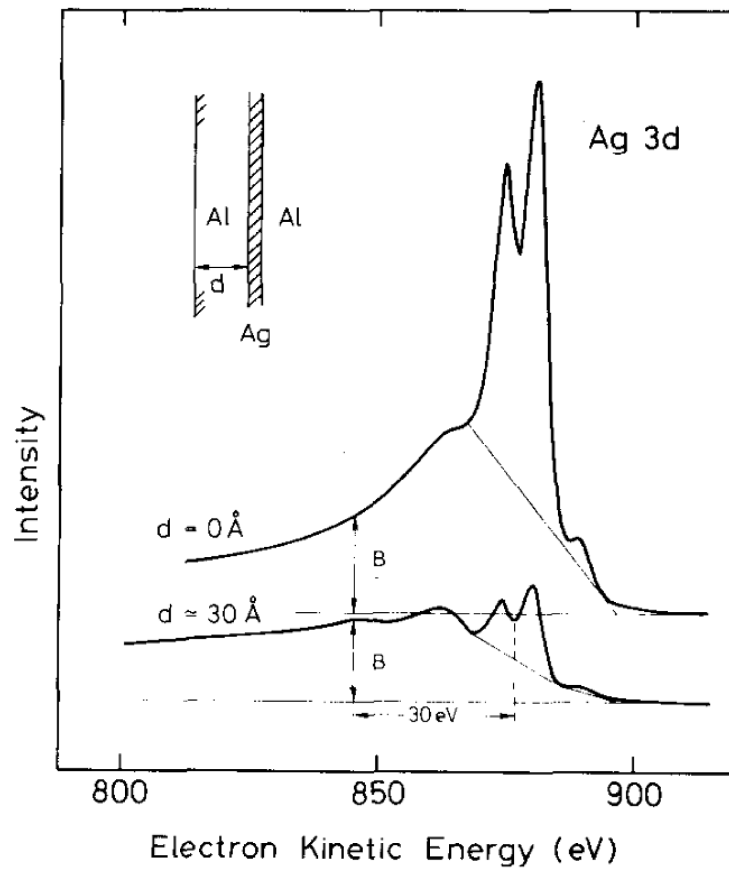
$$c_x = \frac{N_x}{\sum N_i}. \quad (4.14)$$

### 4.5.4 Oberflächenmorphologie

Das theoretische Modell zur Berechnung der Stöchiometrie basiert auf der Annahme, dass alle vorhandenen Elemente im Detektionsvolumen homogen verteilt sind. Diese Annahme ist für nahezu jede Probenoberfläche verletzt, da Oxidschichten auf Metallen, Kohlenwasserstoffverunreinigungen, Nanostrukturen oder Segregation und Diffusion eine inhomogene Verteilung bestimmter Spezies verursachen. Über derartige morphologische Effekte lässt sich mit der Berechnung der Oberflächenzusammensetzung nichts aussagen.

Wie gravierend die Unterschiede zwischen zwei Proben mit gleichem Anteil eines Elements, abhängig von seiner Tiefenverteilung sein können, illustriert Abb. 4.6. Gezeigt sind Detailspektren von Ag3d-Elektronen, für das obere Spektrum wurde eine Silberschicht auf ein Aluminiumsubstrat aufgebracht. Die 3d-Doppellinie hebt sich deutlich vom Untergrund ab, da sich die Silberschicht direkt an der Oberfläche befindet und die Elektronen keinen langen Weg aus dem Festkörper zurücklegen müssen, gibt es weniger inelastische Streuprozesse. Vor der Aufnahme des unteren Spektrums wurde die Silberschicht mit 30 Å Aluminium bedeckt. Nun tritt der inelastische Untergrund deutlich hervor, weil die Elektronen aus dem 3d-Niveau des Silbers die Aluminiumschicht durchqueren müssen, bevor sie den Festkörper verlassen können. Trotz gleicher Silberanteile unterscheiden sich Spektren und Probenmorphologie beträchtlich.

Zur Bestimmung der Probenmorphologie werden in der Regel entweder winkelaufgelöste Spektroskopiemethoden oder eine Kombination aus physikalischer Zerstäubung und Spektroskopie genutzt [191]. Um Falschaussagen



**Abb. 4.6:** Ag3d-Spektren nach dem Aufbringen einer Silberschicht auf ein Aluminiumsubstrat (oberes Spektrum) und nach zusätzlichem Beschichten mit 30 Å Aluminium (unteres Spektrum). Reprinted from [205], Copyright 1983, with permission from Elsevier.

**Tab. 4.2:** Richtwerte zur Einschätzung der Tiefenverteilung einzelner Elemente aus Röntgenphotoelektronenspektren, zusammengefasst aus [205].

D	Tiefenverteilung
$\approx 25$ eV	homogen verteilt
$> 30$ eV	oberflächenlokalisiert
$< 20$ eV	tiefliegend

vorzubeugen und mit relativ geringem Aufwand Informationen über die Tiefenverteilung eines Elements zu erhalten, hat S. Tougaard 1983 eine Methode entwickelt, um aus einzelnen Röntgenphotoelektronenspektren die Tiefenverteilung eines Elements abzuschätzen [205]. Er führt den Parameter  $D$  ein, der in erster Näherung unabhängig von der Peakenergie, dem untersuchten Material, der Matrix, der Elementkonzentration und der Peakform ist [205, 206]. Der Parameter berechnet sich aus der Peakfläche der Photoelektronenlinie  $A_p$  nach einer linearen Untergrundkorrektur und der Ausprägung des inelastischen Untergrunds  $B$  im Abstand  $E - E_p$  von der Photoelektronenlinie:

$$D(E_p, E) = \frac{A_p}{B(E)}. \quad (4.15)$$

Die starke Abhängigkeit des Parameters von der Tiefenverteilung des entsprechenden Elements geht aus Gleichung (4.15) hervor, da Differenzen im Untergrundsignal erheblichen Einfluss haben. Tougaard hat anhand von Metallproben experimentell und durch Modellierung gezeigt, dass homogene Oberflächen mit Abweichungen kleiner als 15 % einen Wert von  $D_0 = 25,2$  eV für diesen Parameter aufweisen, wenn man  $E_p - E = 30$  eV ansetzt [205, 206].

Tab. 4.2 bietet Richtwerte anhand derer die Tiefenverteilung in unbekanntem Proben abgeschätzt werden kann. Dabei ist allerdings Vorsicht geboten, auch hier können verschiedene Morphologien zu ähnlichen Werten des Parameters  $D$  führen [205]. Als besonders nützlich erweist sich die Möglichkeit,  $D$ -Werte unterschiedlicher Proben bzw. Präparationsprozesse untereinander zu vergleichen und so einen Eindruck von den Differenzen im Tiefenprofil zu erlangen. Weitere Verfahren der Morphologieanalyse sind in Kapitel 12 der Referenz [191] aufgezeigt.

### 4.5.5 Schichtdickenberechnung

Für die Bewertung des Einflusses von Präparationsprozessen, natürlicher Oxidation und zur Bestimmung von Umwandlungs- und Beschichtungsraten ist es nötig, die Dicke verschiedener Schichten auf Substratoberflächen mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu ermitteln. Dafür werden die korrigierten Intensitäten, die in Abschnitt 4.5.3 beschrieben sind, eingesetzt. Die maximal bestimmbare Schichtdicke entspricht der Informationstiefe im Materialsystem. Die Schichtdickenberechnung unterscheidet zwischen homogenen Schichten auf einem Substrat und Oxidschichten auf Metallen und Halbleitern, für beide Systeme existieren Modelle zur Dickenberechnung, die auf der Annahme exponentieller Abschwächung des Photoelektronensignals im Festkörper ausgehen.

#### Homogene Schichten

Die Dicke einer homogenen Schicht auf einem definierten Substrat ergibt sich aus [194]:

$$I_S = I_S^\infty \exp\left(-\frac{d}{L_S \cos \alpha}\right), \quad (4.16)$$

mit den Intensitäten einer Photoelektronenlinie des Substrats ohne Bedeckung  $I_S^\infty$  und mit Bedeckung  $I_S$ , der Schichtdicke  $d$ , der effektiven Absorptionslänge im Substratmaterial  $L_S$  und dem Winkel zwischen der Probennormalen und der Detektionsrichtung  $\alpha$ . Nach  $d$  umgestellt ergibt sich zur Berechnung der Schichtdicke:

$$d = L_S \cos \alpha \ln\left(\frac{I_S^\infty}{I_S}\right). \quad (4.17)$$

#### Oxidschichten

Für Oxidschichten gilt nach Carlson, unter der Annahme einer abgegrenzten Schicht [207]:

$$\frac{I_M}{I_O} = \frac{D_M \lambda_M}{D_O \lambda_O} \frac{e^{-\frac{d}{\lambda_O}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda_O}}}. \quad (4.18)$$

mit  $D_M$  und  $D_O$  als Atomzahldichten der Metallatome im Metall beziehungsweise im Oxid.  $\lambda_M$  und  $\lambda_O$  sind die inelastischen mittleren freien Weglängen der Photoelektronen im Metall respektive im Oxid. Unter Berücksichtigung der Geometrie des Experiments erhält man für die Schichtdicke [208]:

$$d = L_O \cos \alpha \ln\left(\frac{D_M L_M}{D_O L_O} \frac{I_O}{I_M} + 1\right). \quad (4.19)$$



Dabei sind  $I_M$  und  $I_O$  die Intensitäten des metallischen beziehungsweise oxidischen Anteils. Die inelastischen mittleren freien Weglängen wurden in dieser Formel durch die effektiven Absorptionslängen  $L_M$  und  $L_O$  ersetzt, um elastische Streuprozesse zu berücksichtigen, wie es in der Literatur empfohlen wird [191, 194].

### 4.5.6 Apparativer Aufbau

Die Analyse der Probenoberflächen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde an zwei Anlagen durchgeführt, die nach dem gleichen Grundkonzept aufgebaut sind. Die Röntgenquelle und der Energieanalysator sind in der Hauptkammer (Rezipient) angebracht. Diese ist über ein Transfersystem mit einer Präparationskammer verbunden, in der sich die in Abschnitt 4.2 beschriebene Plasmaelektrode befindet. An die Präparationskammer ist ein Gaseinlasssystem angeschlossen, das der Einstellung entsprechender Gasatmosphären für die Plasmaexperimente dient.

Die XPS-Experimente zur Analyse der Funktionalisierung von Polystyrol-oberflächen in Kapitel 5 und der Beschichtung in Kapitel 6 wurden in einer von der Arbeitsgruppe „Atom- und Molekülphysik an Oberflächen“ weiterentwickelten und mit Eigenbauten modifizierten Ultrahochvakuumanlage der Firma Perkin & Elmer durchgeführt. Die Hauptkammer dieser Anlage wird durch eine Turbo- und eine Ionengetterpumpe auf einem Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-11}$  hPa gehalten, der während eines Experiments auf ungefähr  $5 \cdot 10^{-10}$  hPa ansteigt. Der Basisdruck der Präparationskammer beträgt  $5 \cdot 10^{-8}$  hPa. Die zu untersuchenden Proben werden über eine Schleuse (Basisdruck:  $5 \cdot 10^{-8}$  hPa) in die Hauptkammer gebracht und können ohne Atmosphärenkontakt zwischen Hauptkammer und Präparationskammer transferiert werden. Das ist entscheidend für die Identifikation der tatsächlich durch das Plasma hervorgerufenen Veränderungen an der Probenoberfläche. Eine ausführliche Beschreibung der Ultrahochvakuumanlage ist in der Dissertation von F. Voigts zu finden [209].

Die in der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Anregung notwendige Strahlung wird durch eine Quelle vom Typ Leybold RQ-20/38C erzeugt, die mit einer Mg/Al-Doppelanode ausgestattet ist. Für die Experimente in den Kapiteln 5 und 6 wurde, wenn nicht anders erwähnt, die Aluminiumanode benutzt. Die Röntgenquelle arbeitet bei einer Hochspannung von 11 kV und einem Betriebsstrom von 30 mA. Der Winkel zwischen auf der Probe einfallender Strahlung und Probenoberfläche beträgt  $10^\circ$ . Die emittierten Elektronen werden in einem Winkel von  $90^\circ$  zur anregenden Strahlung detektiert.

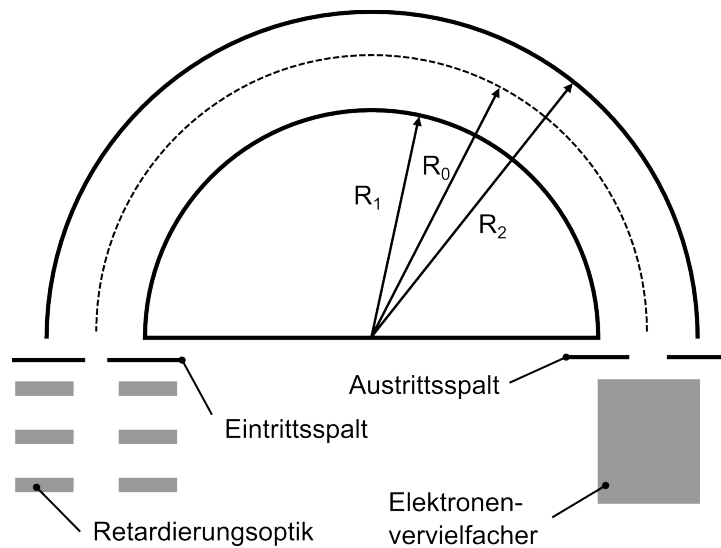


Abb. 4.7: Schematische Darstellung eines Halbkugelanalysators.

Zur Selektion nach kinetischer Energie dient ein Halbkugelanalysator des Typs VSW HA100, der in Abb. 4.7 skizziert ist. Dieser setzt sich aus zwei Edelstahl-Halbkugelschalen mit unterschiedlichen Radien, die auf verschiedenen Potentialen liegen, zusammen. Dem Analysator ist eine Elektronenoptik vorgeschaltet, die aus der Oberfläche emittierte Elektronen auf seinen Eintrittsspalt abbildet. Abhängig von den Radien der Kugelschalen und den anliegenden Potentialen können nur Elektronen mit einer definierten kinetischen Energie den Halbkugelanalysator passieren. Sie werden über den Sekundärelektronenvervielfacher zu einem Strompuls verstärkt, der detektiert werden kann. Die XPS-Messungen finden im „FAT-Modus“ (Fixed Analyzer Transmission) statt, der ein gleichbleibendes Auflösungsvermögen über den gesamten Energiebereich ermöglicht. Dazu bremst, beziehungsweise beschleunigt, ein in der Elektronenoptik erzeugtes, durchstimmbares elektrisches Feld die Elektronen. Dies ermöglicht eine Energieselektion bei konstanter Passenergie von 90 eV für Übersichtsspektren und 44 eV für Detailspektren. Daraus ergeben sich Auflösungsvermögen von 2,2 eV beziehungsweise 1,1 eV im Fall von Detailspektren. Die Messdaten werden mithilfe der in der Arbeitsgruppe „Atom- und Molekülphysik an Oberflächen“ programmierten LabView-Anwendung „SPEKTRA“ aufgezeichnet.

Die röntgenphotoelektronenspektroskopische Analyse der einzelnen Prozessschritte während der Templatherstellung (Kapitel 7) wurde mit einer anderen Spektroskopieanlage durchgeführt. Der Basisdruck dieser Anlage liegt bei weniger als  $5 \cdot 10^{-10}$  hPa in der Hauptkammer. Findet ein Experiment in

der Hauptkammer statt, steigt der Druck auf ungefähr  $9 \cdot 10^{-10}$  hPa an. Die Röntgenstrahlung erzeugt eine Quelle des Typs Fisons XR3E2-324 (VG Microtech, Uckfield, UK), dabei kann sowohl  $MgK_{\alpha}$ - als auch  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung zur Anregung genutzt werden. Hochspannung und Betriebsstrom werden für die Aluminiumanode auf 11 kV und 15 mA eingestellt. Auch an dieser Anlage ist ein Halbkugelanalysator das energiedispersive Element. Der Analysator des Typs Leybold EA 10 erreicht bei Detailspektren Auflösungen von 1,1 eV bei einer Passenergie von 40 eV. Übersichtsspektren werden bei einer konstanten Passenergie von 80 eV und einer Auflösung von 2,2 eV aufgenommen. Die anregende Strahlung fällt in einem Winkel von  $5^{\circ}$  zur Probenoberfläche ein, die ausgelösten Elektronen werden im Winkel von  $90^{\circ}$  dazu detektiert. Die Spektren werden mit einer hauseigenen Software aufgenommen und verarbeitet.

## 4.6 Augerelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie und die Augerelektronenspektroskopie sind eng verwandte Methoden der Oberflächenanalyse, auch bei letzterer lassen sich Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche gewinnen. Wie auch bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie können chemische Bindungen über einen *chemical shift* identifiziert werden. Die Informationstiefe ist bei der Augerelektronenspektroskopie kleiner, das Detektionslimit liegt, ähnlich der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, elementabhängig zwischen 0,1 % und 1,0 % [191, S. 23].

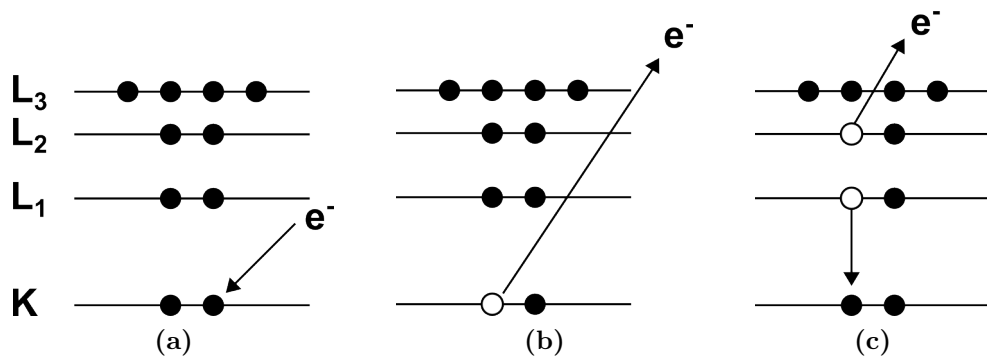
Der Anregung im Festkörper dienen nicht mehr ausschließlich Röntgenphotonen, sondern Elektronen im Energiebereich 3–30 kV, die bis in eine Tiefe von  $\approx 1 \mu\text{m}$  mit Rumpfelektronen wechselwirken. Der Primärelektronenstrahl kann auf einen Durchmesser von wenigen Nanometern fokussiert werden. Über einen Prozess, an dem Elektronen aus drei Rumpfniveaus beteiligt sind (siehe Abschnitt 4.6.1), wird ein Augerelektron aus dem Festkörper emittiert und kann detektiert werden. Zusätzlich werden rückgestreute Elektronen und Sekundärelektronen emittiert, die für die in Abschnitt 4.8 beschriebene Rasterelektronenmikroskopie genutzt werden können. Die Kombination von Augerelektronenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht es, mit einer lateralen Auflösung kleiner 10 nm spektroskopische Messungen an zuvor bestimmten Bereichen der Probenoberfläche durchzuführen. Neben orts aufgelöster chemischer Analyse können besonders Nanostrukturen auf diese Weise charakterisiert werden. Die Korrelation der chemischen Zusammensetzung mit dem Ort kann in Bildern mit chemischem

Kontrast zusammengefasst werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, Tiefenprofile durch sequenzielles  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Aufnehmen von Spektren zu erstellen.

Die Quantifizierung erfolgt häufig über Sensitivitätsfaktoren, dieses Verfahren ist in Kapitel 13 von Referenz [191] ausführlich beschrieben. Auch bei der Augerelektronenspektroskopie treten Unwägbarkeiten auf, vor allem Aufladungseffekte und Beschädigungen der Probenoberfläche durch den Primärelektronenstrahl.

#### 4.6.1 Augereffekt

Das Auslösen von Elektronen aus dem Festkörper über einen Augerprozess ist Grundlage der Augerelektronenspektroskopie. Das Primärelektron schlägt dabei ein Elektron aus einem Rumpf- oder Valenzniveau wie in Abb. 4.8 (a) und (b) dargestellt. Der entstandene unbesetzte Platz wird von einem Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, die überschüssige Energie an ein drittes Elektron übertragen, dass emittiert wird (Abb. 4.8 (c)).



**Abb. 4.8:** Schematische Darstellung des Augereffekts von der Wechselwirkung mit dem Primärelektron bis zur Emission des Augerelektrons.

Zur Berechnung der Energie des emittierten Augerelektrons eignet sich näherungsweise folgende Formel [191, S. 60]:

$$E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} \quad (4.20)$$

Der entsprechende Augerprozess wird nach den beteiligten Schalen, beispielsweise als  $\text{KL}_1\text{L}_2$ -Übergang (Abb. 4.8) bezeichnet. Statt des Auslösens eines Augerelektrons kann auch ein Röntgenphoton emittiert werden. Dieser und weitere Spezialfälle werden von J. Grant beschrieben [191, S. 57-88].

### 4.6.2 NanoSAM

Für die Augerelektronenspektroskopiemessungen steht das Rasteraugermikroskop „NanoSAM“ von Omicron zur Verfügung. In dieser Anlage ist die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (Abschnitt 4.8) mit Augerelektronenspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie kombiniert. Der Basisdruck in den UHV-Kammern ist kleiner als  $5 \cdot 10^{-10}$  hPa. Die Primärelektronen werden von einer UHV-Gemini-Säule, die in Abschnitt 4.8.1 beschrieben ist, im Energiebereich 0,1–30 keV bereitgestellt. Als energiedispersives Element zur Selektion der von der Probe emittierten Augerelektronen kommt ein Omicron EA Halkkugelanalysator zum Einsatz, der im Normalfall bei konstanter Passenergie betrieben wird. Die Detektion der Elektronen erfolgt über sieben Channeltrons. Der Winkel zwischen der Gemini Säule und dem Analysator beträgt  $60^\circ$ , die Probe kann rotiert werden, um den Emissionswinkel zu verändern. Die Softwarepakete ISEM (Imaging Software for Electron Microscopy) und EIS (Electron and Ion Spectroscopy Software) dienen der Aufnahme und Verarbeitung der Spektren und Bilder. Die Anlage ist mit einer  $\text{Ar}^+$ -Sputtergun zum Reinigen und Abtragen der Probenoberfläche ausgerüstet, außerdem können Proben getempert und gespalten werden.

## 4.7 Konfokale Laserraster-Mikroskopie

Mit den bisher vorgestellten spektroskopischen Analysemethoden lassen sich vor allem Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und deren Veränderung durch bestimmte Präparationsschritte gewinnen. Strukturelle und topografische Informationen, unter anderem über die Oberflächenrauheit von Substrat und Polystyrolkugeln, die Anordnung der Polystyrolkugeln und die Morphologie abgeschiedener Schichten sind allerdings für eine fundierte Interpretation und Bewertung der plasmagestützten Prozessschritte unerlässlich. Daher werden der chemischen Analyse mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Augerelektronenspektroskopie die Methoden konfokale Laserraster-Mikroskopie (CLSM), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Seite gestellt.

Die Konfokalmikroskopie eignet sich zur Aufnahme größerer Bereiche einer Probe, um die Fernordnung der Polystyrolkugeln, sowie deren Stapelhöhe und die Oberflächenrauheit des Substrats zu bestimmen. Konventionelle Lichtmikroskopie kann nur Strukturen auflösen, deren Ausmaße in der Grö-

Benennung der Lichtwellenlänge des sichtbaren Lichts liegen ( $\sim 500 \text{ nm}$ ). Neben einer verbesserten Auflösung bietet die konfokale Laserraster-Mikroskopie zusätzlich die Möglichkeit, ein dreidimensionales Bild der Probenkontur zu rekonstruieren.

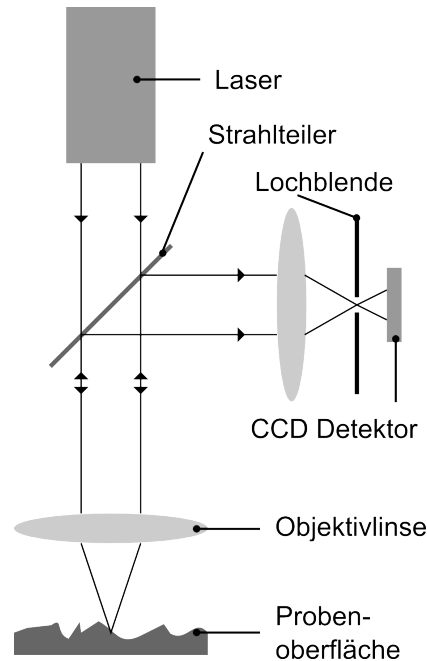


Abb. 4.9: Beispielhafte Darstellung der Bauweise eines Konfokalmikroskops.

Bei der Konfokalmikroskopie wird ein Objekt immer punktwise beleuchtet, dazu ist vor dem Detektor eine Lochblende eingeschoben. Auf diese Weise wird Streulicht aus den umliegenden Probenbereichen minimiert. Vor dem Detektor, einem Photoelektronenvervielfacher, ist im Objektivfokus eine zweite Lochblende eingebaut. Dadurch kann nur Licht aus der Fokusebene den Detektor erreichen und zur Bildentstehung beitragen. Die grundlegende Bauweise eines Konfokalmikroskops ist in Abb. 4.9 dargestellt.

Für die konfokale Laserraster-Mikroskopie wird als zusätzliche Lichtquelle ein Laser eingesetzt, dessen kohärentes Licht über einen dichroitischen Spiegel in den Strahlengang des Mikroskops eingekoppelt wird. Das Laserlicht wird benutzt, um die Probenoberfläche punktwise abzutasten, während reflektiertes Licht bzw. durch Fluoreszenz entstandenes Licht im Photoelektronenvervielfacher detektiert wird. Auf diese Weise können auch bei der Laserwellenlänge intransparente Proben untersucht werden, außerdem wird die laterale Auflösung verbessert. Durch Änderung der Fokusebene im Objekt kann ein präzises dreidimensionales Bild der Probe erzeugt werden.

Für die Analyse der Polystyrolkugeln wird ein Keyence VK-X210 CLSM genutzt. Als Lichtquellen sind ein violetter Laser ( $\lambda = 408 \text{ nm}$ ) und eine Halogenlampe für optische Bilder eingebaut. Die Detektion erfolgt über einen Photoelektronenvervielfacher, bzw. einen CCD-Sensor für optisches Abbilden. Bei Nutzung des Lasers beträgt die laterale Auflösung ungefähr  $172 \text{ nm}$ , die vertikale Auflösung ist durch statistische Auswertung kleiner als  $10 \text{ nm}$ . Um in kurzer Zeit einen groben Eindruck von der Probenstruktur zu erhalten, steht ein Leica *EZ4 D* mit bis zu 35-facher Vergrößerung zur Verfügung.

## 4.8 Rasterelektronenmikroskopie

Trotz der verbesserten Auflösung eines Konfokalmikroskops gegenüber der herkömmlichen Lichtmikroskopie ist diese nicht ausreichend für die Abbildung von Strukturen im Nanometerbereich. Mit der Rasterelektronenmikroskopie lassen sich Oberflächenausschnitte von einigen Nanometern bis zu einigen Millimetern bei Auflösungen im unteren Nanometerbereich wiedergeben. Dabei können Informationen über die Struktur der Oberfläche, deren Topografie und das Material ermittelt werden. Ein fokussierter Elektronenstrahl wird dazu über die Probenoberfläche gerastert, durch Wechselwirkungen mit der Probe entstehen dabei Sekundärteilchen, die emittiert, detektiert und in ein Abbild der Oberfläche umgerechnet werden. Die Rasterelektronenmikroskopie ist am „NanoSAM“ (siehe Abschnitt 4.6.2) durchführbar.

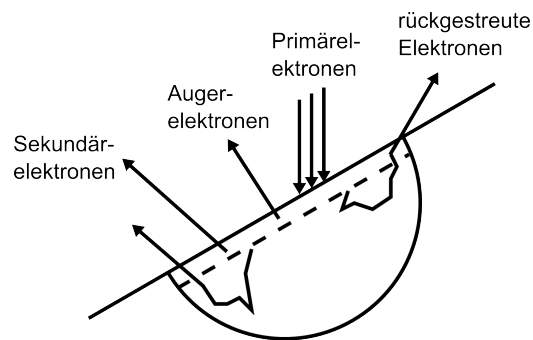
### 4.8.1 Primärteilchenerzeugung

Zur Erzeugung und Fokussierung des Primärelektronenstrahls wird im „NanoSAM“ eine für Ultrahochvakuumwendungen optimierte Gemini-Säule verwendet, deren Quellkammer separat be- und abpumpbar ist und durch ein Ventil von der Analyse- und Detektor-kammer getrennt werden kann. Die Primärelektronen werden durch thermische Feldemission an einer Wolframspitze mit Zirkonoxid-Reservoir erzeugt und dann über eine Elektronenoptik beschleunigt und auf die zu beleuchtende Oberfläche fokussiert. Nach einem Konzept von ZEISS ist die Geminisäule nicht geerdet, sie liegt stattdessen auf  $8 \text{ kV}$ . Durch die hohe kinetische Energie der Elektronen wird der Einfluss magnetischer Streufelder und der Linsenabberation verringert. Das führt zu einer verbesserten Auflösung, weil der Elektronenstrahl auf weniger als  $10 \text{ nm}$  fokussiert werden kann. Vor dem Austritt aus der Säule werden die Elektronen auf die gewünschte Energie zwischen  $100 \text{ eV}$  und  $30 \text{ keV}$  abgebremst.

### 4.8.2 Sekundärteilchenerzeugung

Primärelektronen, die auf einen Festkörper treffen, lösen dort verschiedene Prozesse aus, dadurch sind neben den für die Rasterelektronenmikroskopie notwendigen Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen auch Augerelektronen (siehe Abschnitt 4.6 auf Seite 81), sowie charakteristische Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung detektierbar. Eine Übersicht der generierten Spezies bietet Abb. 4.10.

Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Streuung der Primärelektronen an Elektronen der Probenatome, sie haben nach Verlassen des Festkörpers kinetische Energien kleiner als 50 eV. Aufgrund ihrer geringen mittleren freien Weglänge im Festkörper können nur Sekundärelektronen aus einer Tiefe von 1–10 nm in das Vakuum emittiert und detektiert werden. Dadurch lässt sich die Topografie von Oberflächen anhand eines Sekundärelektronenbildes exzellent wiedergeben.



**Abb. 4.10:** Sekundärteilchenerzeugung im Festkörper durch Elektronenbeschuss.

Neben den Sekundärelektronen, deren Energie durch inelastische Stöße determiniert ist, gibt es Elektronen, die im Festkörper elastische Stöße an Atomkernen erfahren. Ein Teil dieser Elektronen wird zurückgestreut und kann den Festkörper mit kinetischen Energien bis zur Primärenergie verlassen. Die Tiefe, in der die Elektronen zurückgestreut werden, reicht von wenigen Nanometern bis zu einigen hundert Nanometern. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Primärelektron zurückgestreut wird, ist abhängig von der Kernladungszahl der Atome, an denen das Elektron gestreut wurde. Ein Bild, dessen Punkte Informationen über die Zahl der dort zurückgestreuten Elektronen enthalten, weist deshalb einen Materialkontrast auf.



### 4.8.3 Elektronendetektion

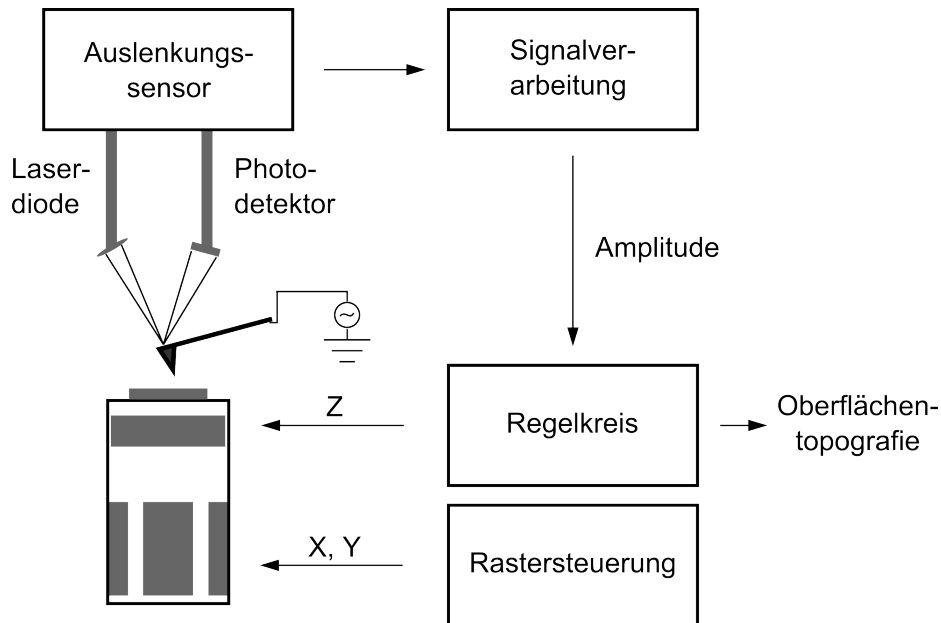
Im „NanoSAM“ sind zwei Sekundärelektronendetektoren verbaut. Auf eine Möglichkeit, ausschließlich rückgestreute Elektronen zu detektieren, wurde aufgrund der mit dem Gerät möglichen Augerelektronenspektroskopie verzichtet. Der bezeichnete *in-lens* Detektor nutzt aus, dass die Geminisäule auf einem Potential von 8 kV gegenüber der Probe liegt. Dadurch werden emittierte Sekundärelektronen zur Säule hin beschleunigt und auf einen ringförmigen Szintillator fokussiert. Dort erzeugen sie Photonen, die über einen Lichtleiter aus der Anlage geführt und im Photoelektronenvervielfacher verstärkt werden. Dessen Signal wird für jede Position des Primärelektronenstrahls aufgezeichnet. Bedingt durch die geometrische Anordnung in der Geminisäule werden mit dem *in lens* Detektor nur Sekundärelektronen aufgenommen, die das Probenvolumen im Zentrum des Primärstrahls verlassen. Die mittlere freie Weglänge dieser Elektronen beträgt nur 1–2 nm, deshalb treten auf dem Sekundärelektronenbild die Oberflächenstrukturen besonders deutlich hervor.

Der Sekundärelektronendetektor SE(2) ist an der Gehäusewandung der Analysekommer befestigt. Sowohl Sekundär- als auch Rückstreuelektronen werden mit ihm detektiert. Bei Verwendung der Standardeinstellung beträgt das Verhältnis zwischen beiden Spezies etwa 9:1. Die Elektronen werden über ein Gitter, dessen Potential einstellbar ist, beschleunigt, treffen auf einen Szintillator und werden wie im *in lens* Detektor nachgewiesen. Durch seine Position nimmt der SE(2) Sekundärelektronen aus einem größeren Probenvolumen auf. Das führt zu einem besseren topografischen Kontrast und der Ausbildung von Schatten neben erhabenen Stellen. Allerdings werden dünne Schichten und Oberflächenstrukturen aufgrund des größeren geprobten Volumens schlechter abgebildet. Für die Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopiebilder wird die SmartSEM Software von ZEISS genutzt.

Einige Rasterelektronenmikroskopiebilder der Multilagen wurden mit einem ZEISS 982 Gemini aufgenommen, das Gerät verfügt über einen *UltraDry EDS Detektor* (Thermo Scientific) für die Bestimmung der Probenstöchiometrie durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Die Atome in einem durch die Eigenschaften des anregenden Elektronenstrahls bestimmten Probenvolumen senden charakteristische Röntgenstrahlung aus, diese kann mit dem *UltraDry EDS* detektiert werden. Die Informationstiefe liegt im Bereich weniger Mikrometer, dadurch ist es möglich, die Volumenzusammensetzung der Probe zu bestimmen. Einige REM-Aufnahmen und EDX-Spektren in Kapitel 6 wurden mit einem Helios NanoLab 600 (FEI) aufgenommen.

## 4.9 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie gehört zu den Rastersondentechniken und ist das Verfahren mit der größten horizontalen und vertikalen Auflösung der drei verwendeten bildgebenden Messmethoden. Sie wird genutzt, um die Rauheit der Polystyrolkugeloberflächen zu bestimmen und Strukturen von wenigen Nanometern Größe auszumessen. Für die Abbildung großer Ausschnitte der Probenoberfläche und zur Bestimmung der Fernordnung in den kolloidalen Kristallen eignen sich Rasterelektronenmikroskopie und Konfokalmikroskopie hingegen besser, da sie diese Bereiche schneller erfassen können. Eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme eines  $100\ \mu\text{m}^2$  großen Bereichs dauert zwischen 20 und 40 Minuten. Wird hingegen ein Rasterelektronenmikroskopiebild der gleichen Größe aufgenommen, verringert sich die Dauer auf weniger als eine Minute. Im Rasterkraftmikroskop wird ein Federbalken (Cantilever) aus Silizium oder Siliziumnitrid, an dessen Unterseite sich eine Spitze befindet, über die Probe gerastert (siehe Abb. 4.11).



**Abb. 4.11:** Aufbau und Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops im intermittierenden Modus, geändert, nach [210].

Sowohl die laterale als auch die vertikale Bewegung des Cantilevers werden durch Piezoaktoren realisiert, die durch einen Regelkreis gesteuert werden. Biegt sich der Cantilever oder verändert er sein Schwingungsverhalten aufgrund der Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche, wird der auf

seine Rückseite fokussierte Laserstrahl in einem anderen Winkel reflektiert. Diese Veränderung wird über eine Sektorfeld-Fotodiode detektiert und als Regelgröße an den Regelkreis weitergegeben. So können die zwischen Probe und Spitze wirkenden Kräfte verwendet werden um die Oberflächenstruktur wiederzugeben. Die drei wichtigsten Messmodi sind:

**Kontakt-Modus** Werden die Rasterkraftmikroskopiemessungen im *contact mode* durchgeführt, ist die Spitze des Cantilevers ständig in mechanischem Kontakt mit der Probenoberfläche. Mess- und Regelsignal ist die Biegung des Cantilevers durch die repulsiven Kräfte zwischen Probe und Spitze. Im Kontakt-Modus kann auf gereinigten, harten Oberflächen atomare Auflösung erreicht werden.

**Intermittierender Modus** Im *tapping mode* Messprinzip berührt die Spitze die Probenoberfläche nur in periodischen Abständen. Dazu wird der Cantilever in Schwingung versetzt, als Regelsignal dienen die Änderung der Amplitude oder die Resonanzfrequenzänderung, die auftreten, wenn sich der Cantilever von der Probe entfernt oder sich ihr annähert.

**Nicht-Kontakt-Modus** Dieser Modus wird meist im UHV eingesetzt, da er sensitiv für jede Art von Oberflächenverunreinigung ist. Die Spitze wird im *non-contact mode* zu Schwingungen bei ihrer Resonanzfrequenz angeregt und über die Probe gerastert ohne diese zu berühren. Mit diesem Modus lässt sich zerstörungsfrei atomare Auflösung erreichen wie Giessibl und Sugawara *et al.* bereits 1995 zeigen konnten [211, 212].

Für die in den Kapiteln 5–7 vorgestellten AFM-Messungen wird der intermittierende Modus genutzt, der von Zhong *et al.* beschrieben wird [213]. Dadurch, dass die Proben aus unterschiedlich harten Materialien bestehen, ist der Kontakt-Modus ungeeignet. Die Experimente finden unter Laborbedingungen statt, daher kann der Nicht-Kontakt-Modus ebenfalls ausgeschlossen werden.

Um Messungen im intermittierenden Modus durchzuführen, wird der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz zu Schwingungen angeregt, die eine möglichst große Amplitude haben. Durch die Annäherung an die Probenoberfläche kommt es zu periodischem Kontakt zwischen Probe und Spitze. Die wirkenden repulsiven Kräfte verringern die Amplitude des schwingenden Cantilevers. Das mittlere Abweichungsquadrat der Amplitudenänderung wird von der Sektorfeld-Fotodiode detektiert und als Information an den Regelkreis weitergegeben. Das Signal wird im Regelkreis verwendet, um die

Amplitude konstant zu halten, indem der Piezoaktuator gesteuert wird, der die vertikale Bewegung ausführt. Durch die Umrechnung des an den Piezo weitergegebenen Signals lässt sich ein Bild der Oberflächenstruktur erzeugen. Die beschriebene Funktionsweise des intermittierenden Modus ist in Abb. 4.11 dargestellt.

Ein Veeco Dimension 3100 SPM steht für die Rasterkraftmikroskopie zur Verfügung. Die Resonanzfrequenz der benutzten Silizium-Cantilever (NSC15, MikroMasch) liegt im Bereich von 265 kHz bis 410 kHz, während die Federkonstante des Cantilevers typischerweise  $40 \text{ N m}^{-1}$  beträgt. Der Spitzenradius ist kleiner als 10 Nanometer. Die Bilder werden mit 512 Linien zu je 512 Pixeln aufgenommen. Für Bildkorrekturen, Rauheitsberechnungen und das Ausmessen von Strukturen kommt das Programm SPIP (Version 6, Image Metrology A/S) zur Anwendung.

## Kapitel 5

# Oberflächenfunktionalisierung kolloidaler Kristalle

Für die in Kapitel 3 beschriebene Herstellung photonischer Kristalle und makroporöser Materialien erfreut sich die elektrochemische Abscheidung großer Beliebtheit [3, 144, 157, 158, 175–180]. Der Grund dafür sind die mit elektrochemischer Abscheidung erreichbaren hohen Füllgrade, die für größere Stabilität und gleichbleibende Gitterkonstanten in den resultierenden Strukturen sorgen. Sowohl Instabilität als auch variierende Gitterkonstanten sind Probleme, an denen viele durch Infiltration kolloidaler Kristalle mittels sol-gel-Methoden hergestellte 3DOM-Materialien krankten [142, 148, 176]. Wie in Abschnitt 3.6.1 auf Seite 55 beschrieben, sind Ionische Flüssigkeiten (ILs) als Elektrolyte für die elektrochemische Abscheidung in den Zwischenräumen kolloidaler Kristalle gut geeignet, da sie, bedingt durch geringe Oberflächenspannungen, verglichen mit wässrigen Medien, die Kolloidzwischenräume vollständig ausfüllen können [177]. Außerdem ist bei der Abscheidung eine große Materialvielfalt möglich, weil Elektrolyte aus ILs ein größeres elektrochemisches Fenster aufweisen als wässrige Medien [214].

Bei allen Vorteilen der elektrochemischen Abscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten bleibt ein Problem bestehen: während der Abscheidung in den Kolloidzwischenräumen können sich die Kolloide verschieben, sodass keine geordnete Kristallstruktur mehr besteht. Dies führt letztlich dazu, dass das erzeugte Material zwar Poren aufweist, diese allerdings nicht länger über das gesamte Substrat hinweg verbunden sind und deren Abstände variieren. Solche Strukturen können nicht mehr als photonische Kristalle verwendet werden, für viele Anwendungen von 3DOM-Materialien (zum Beispiel als Katalysatorträger oder Batterieelektroden) sind die Strukturen nur eingeschränkt einsetzbar oder sogar vollständig nutzlos. Die Verschiebung der Kolloide während elektrochemischer Abscheidungen wurde zum Beispiel bei Lithium [3], Aluminium [178] und Kupfer [215] beobachtet. Eine mögliche

Lösung für dieses Problem ist das Erzeugen einer Schutzschicht vor der Abscheidung, welche die Templatstruktur umhüllt. Diese Schicht müsste sowohl vor chemischen Veränderungen durch den Elektrolyt und die Präkursoren schützen, als auch die Verschiebung der Kolloide verhindern. Die Herstellung der Schutzschicht muss durch ein einfaches Verfahren realisierbar sein. Schichten im Bereich von wenigen Nanometern Dicke hätten den Vorteil, dass die Gitterstruktur des kolloidalen Kristalls nur marginal beeinflusst wird.

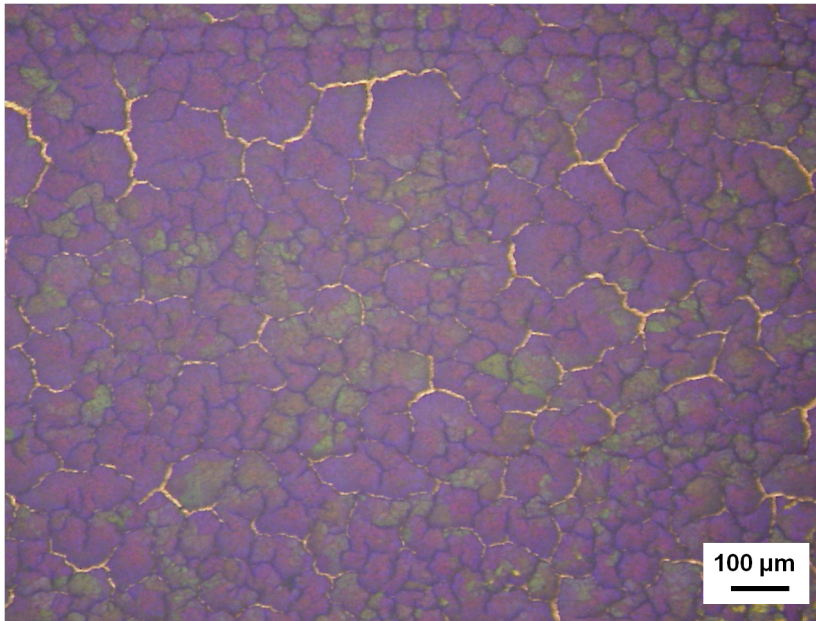
Siloxanbeschichtungen könnten in Frage kommen, um die Verschiebung zu verhindern. Der Einsatz von Siloxanschichten wirft allerdings ein neues Problem auf, die Anbindung der Schicht an die gewünschte Oberfläche kann nur dann vollständig gelingen, wenn Hydroxygruppen an der Oberfläche vorhanden sind [215, 216]. Aus additiviertem Tetraethylorthosilicat (TEOS) mit der sol-gel-Methode auf PET und Zellulose hergestellte Siloxanschichten sind zum Beispiel einfach abwaschbar [217]. Montarsolo *et al.* setzen ein Niederdruck-Sauerstoffplasma ein, um polare sauerstoffhaltige Gruppen an der Oberfläche von Polyethylenterephthalat (PET) und Zelluloseproben einzubauen. Dadurch verbessert sich die Haftung der Siloxanschichten auf diesen Oberflächen erheblich [217].

Eine Methode, um die Verschiebung der Kolloide zu verhindern wird auf den folgenden Seiten vorgestellt. Sie basiert auf Oberflächenfunktionalisierung durch Sauerstoffplasmabehandlung in einer dielektrisch behinderten Entladung und darauffolgender Beschichtung mit einem Siloxanschutzfilm. Die Versuchsergebnisse werden hinsichtlich Wirksamkeit und Simplität der Methode geprüft. Das Kapitel basiert auf einer eigenen wissenschaftlichen Arbeit, die in *Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)* veröffentlicht wurde [215]. Abbildungen und Textstellen sind mit dem entsprechenden Zitat markiert.

## 5.1 Charakterisierung unbehandelter kolloidaler Kristalle

Zur Beschreibung und Bewertung der verschiedenen Behandlungsschritte, denen die kolloidalen Kristalle unterzogen werden, ist ein Ausgangspunkt, auf den alle folgenden Messergebnisse bezogen werden können, notwendig. Um solch eine Referenz zu schaffen, wird auf die Untersuchung der Kristalle direkt nach ihrer Herstellung zurückgegriffen.

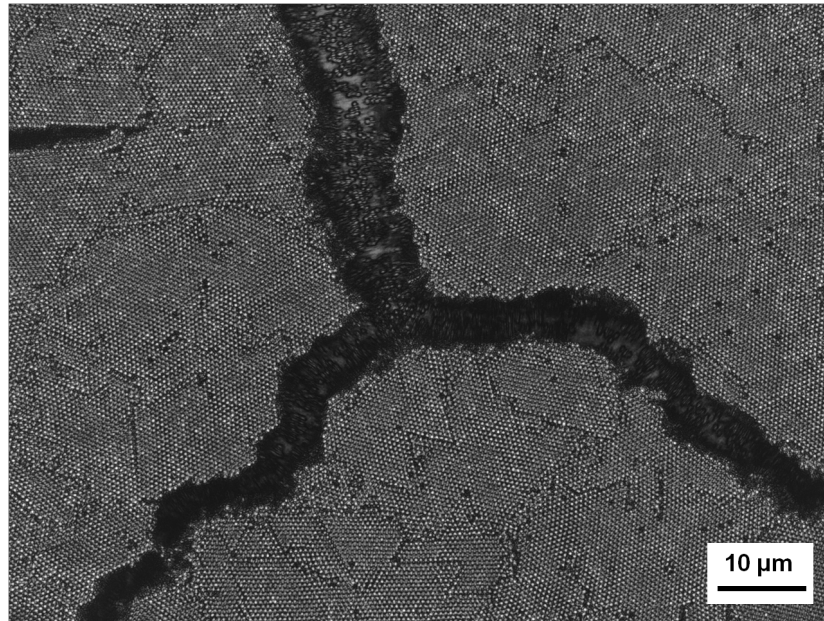
Die Konfokalmikroskopieaufnahme in Abb. 5.1 zeigt einen kolloidalen Kristall, der über die in Abschnitt 4.1 auf Seite 59 vorgestellte Methode erzeugt wurde. Der Kristall besteht aus sphärischen Polystyrolkolloiden mit einem



**Abb. 5.1:** Konfokalmikroskopiebild eines unbehandelten kolloidalen Kristalls. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

Durchmesser von 600 nm und weist Domänen unterschiedlicher Größe auf, die von Rissen getrennt sind. Die orangefarbenen Bereiche in Abb. 5.1 kennzeichnen Risse, die bis auf das Kupfersubstrat hinabreichen. Der unterschiedliche Farbeindruck einzelner Domänen, die entweder violett oder grün wirken, entsteht durch die Überlagerung von Laser- und Farbbild des CLSM. Die Höhen unterschiedlich gefärbter Bereiche weichen voneinander ab. Der Kristall weist folglich Domänen verschiedener Dicke auf. Sowohl die große Zahl an tiefen Rissen, als auch unterschiedliche Kristalldicken lassen sich auf zwei Faktoren zurückführen. Zum Einen beeinflusst die Oberflächenrauheit des verwendeten Substrats das Kristallwachstum erheblich, da sich Defekte in kolloidalen Kristallen weit fortpflanzen können [142]. Die Oberflächenrauheit der verwendeten Kupfersubstrate ist mit  $\sim 80$  nm im Vergleich zu üblichen Substraten, wie zum Beispiel Siliziumwafern, sehr hoch. Zum Anderen kann die schnelle Bewegung des Meniskus entlang der Substratoberfläche während der Herstellung zu Rissen führen, wenn nicht ausreichend Kolloide aus der Dispersion nachgeliefert werden.

Die Durchmesser der Domänen liegen zwischen  $48\text{--}172$   $\mu\text{m}$ , bei einem mittleren Durchmesser von  $89$   $\mu\text{m} \pm 38$   $\mu\text{m}$ . Damit sind die rissfreien Bereiche im Schnitt größer als bei der Herstellung kolloidaler Kristalle mittels vertikaler



**Abb. 5.2:** Hochauflöstes Konfokalmikroskopiebild des unbehandelten Kristalls, aufgenommen wurde die Laserintensität. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

Deposition ohne Herausziehen des Substrats. Dort betragen die Durchmesser rissfreier Bereiche  $\sim 10\ \mu\text{m}$  bei einer Kolloidgröße von  $300\ \text{nm}$  [151]. Bei der Herstellung der Kristalle durch ultraschallgestütztes Trocknen betragen die Abstände zwischen den Rissen durchschnittlich  $\sim 20\ \mu\text{m}$  bei einer Kolloidgröße von  $550\ \text{nm}$  [148]. Die Rissdichte ist damit höher als bei der hier verwendeten Methode. Die Größe der sauber geordneten Bereiche ohne Risse ist vergleichbar mit der von Yan *et al.* beschriebenen Trocknungsmethode [150]. Deutlich niedrigere Rissdichten lassen sich mit der Herstellung durch physikalische Beschränkung erzielen, die in diesem Zuge, bedingt durch die Einschränkung der Kristallausmaße, für eine gleichbleibende Dicke über den gesamten Kristall hinweg sorgt [153]. Durch die mehrtägige Herstellungsdauer der Kristalle scheidet diese Methode dennoch aus.

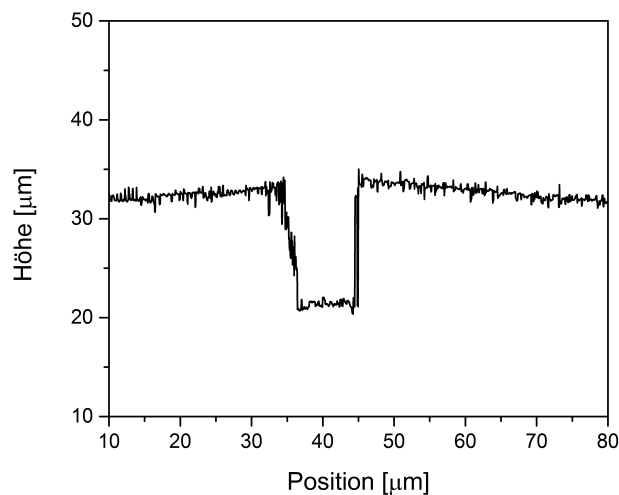
Die Abb. 5.2 zeigt die Grenzen zwischen drei aus Kolloiden aufgebauten Bereichen. Die Kolloide sind in allen Bereichen in fcc-Struktur angeordnet, dabei liegt die (111)-Ebene der Struktur parallel zur Substratoberfläche. Daher zeigt die Draufsicht das hexagonale Muster der obersten Kolloidlage. Diese Ordnung erstreckt sich über das gesamte Substrat, das je nach Anwendung  $1\text{--}3\ \text{cm}^2$  misst. Innerhalb der Bereiche sind Kristalldefekte wie



## 5.1 Charakterisierung unbehandelter kolloidaler Kristalle

Versetzungen und Fehlstellen zu sehen. Die Dichte der Punktdefekte wurde mithilfe eines statistischen Verfahrens bestimmt und beträgt  $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ . Dieser Wert ist niedriger als bei den durch Sedimentation hergestellten kolloidalen Kristallen [156] und vergleichbar mit Ergebnissen bei ultraschallgestütztem Trocknen und vertikaler Abscheidung [148, 151, 161].

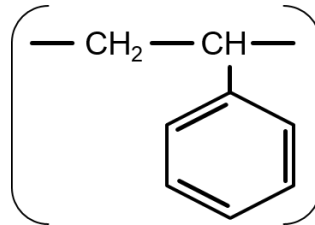
Der vertikal durch die obere Hälfte der Abb. 5.2 laufende Riss reicht bis zum Kupfersubstrat hinunter, wie an den glatten Bereichen zwischen einzelnen, ungeordneten Kolloiden, die am Boden des Risses liegen, zu sehen ist. Aus der Tiefe derartiger Risse lässt sich die Dicke und damit die Stapelhöhe des kolloidalen Kristalls bestimmen. Abb. 5.3 zeigt eine durch den Riss gelegte Profillinie. Der mittlere Abstand zwischen Substrat und Kristaloberseite beträgt in diesem Fall  $11,78 \mu\text{m}$ . Dementsprechend ergibt sich eine Stapelhöhe von 14 Lagen. Die Zahl der aufgetragenen Lagen variiert mit der Konzentration der Kolloide in der Dispersion und der Geschwindigkeit, mit der das Substrat aus der Dispersion entfernt wird. Für die in diesem Kapitel vorgestellten Behandlungsschritte wurden kolloidale Kristalle mit 10–15 Lagen verwendet.



**Abb. 5.3:** Darstellung eines mit Konfokalmikroskopie bestimmten Tiefenprofils. Die dazugehörige Profillinie liegt über dem in Abb. 5.2 gezeigten vertikalen Riss.

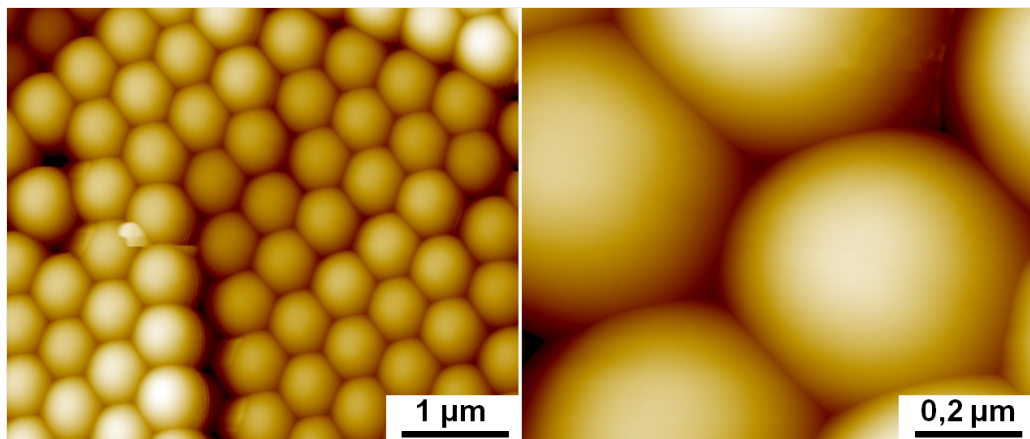
Einen Eindruck von der Nahordnung der Polystyrolkolloide liefern die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen in Abb. 5.5. Die Kolloide in der untersuchten Domäne sind bis auf wenige Defekte sauber angeordnet, neben einer Versetzung ist im linken Bild zu sehen, welchen Einfluss Kolloide, deren Durchmesser aus der Standardabweichung von  $\pm 9 \text{ nm}$  herausfällt, auf die Kristall-

struktur haben. Die Höheninformation der Kolloide des rechten Bildes wurde nach dem Herausrechnen der Kugelform genutzt, um die RMS-Rauheit der Kolloidoberflächen zu bestimmen. Diese beträgt 0,24 nm für unbehandelte Kolloide nach ihrer Anordnung zum Kristall.



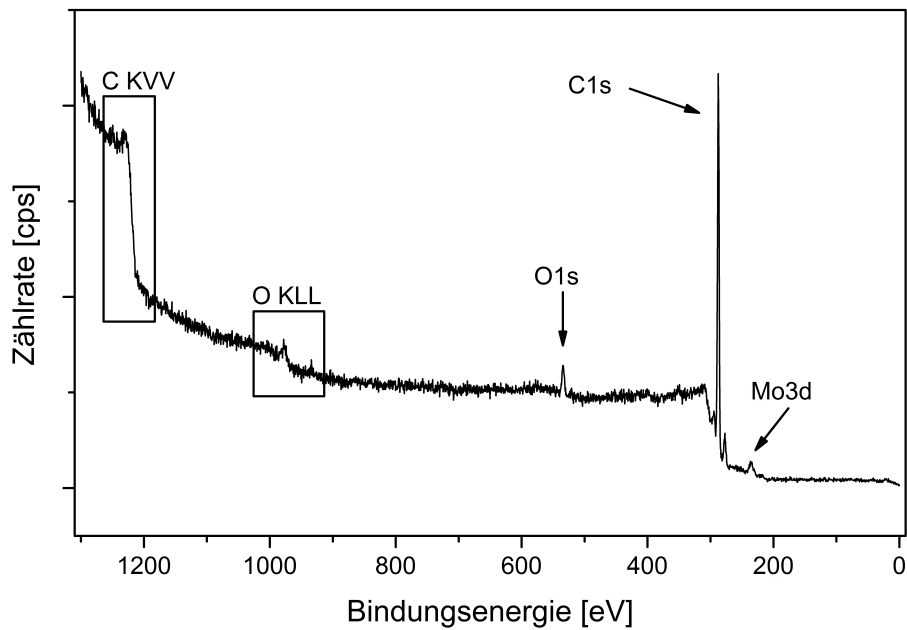
**Abb. 5.4:** Schematische Darstellung der Wiederholeinheit des Polystyrols.

Die chemische Analyse der Oberfläche kolloidaler Kristalle erfolgte mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Abb. 5.6 zeigt ein Übersichtsspektrum im Bindungsenergiebereich von 0–1300 eV. Es werden Kohlenstoff, Sauerstoff und Molybdän detektiert. Der geringe Molybdänanteil von 0,6 at% ist auf die Probenbefestigung zurückzuführen und kann daher für die Untersuchung der Oberfläche des kolloidalen Kristalls außer Acht gelassen werden. Polystyrol besteht aus einem Phenylring und einer Vinylgruppe, also ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff (siehe Abb. 5.4). Der Sauerstoffanteil von 3,8 at% stammt entweder aus Kohlenstoff-Sauerstoff Verunreinigungen oder Molybdänoxiden der Probenbefestigung.

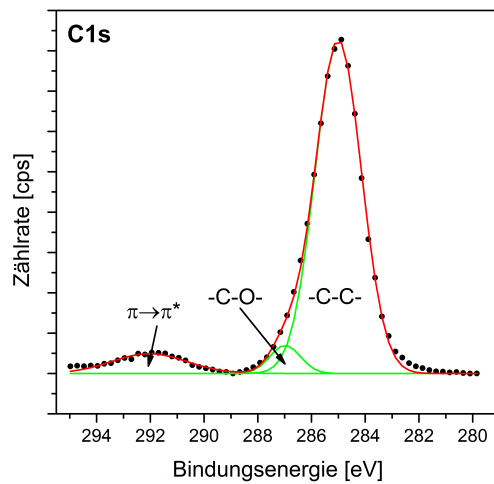


**Abb. 5.5:** Rasterkraftmikroskopieaufnahmen von der Oberfläche eines unbehandelten kolloidalen Kristalls. Die Ausschnitte sind 5 µm × 5 µm (links) bzw. 1 µm × 1 µm groß. Eigene Arbeit, modifiziert, aus [215].

## 5.1 Charakterisierung unbehandelter kolloidaler Kristalle



**Abb. 5.6:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines unbehandelten Kristalls aus Polystyrolkolloiden. Eigene Arbeit, modifiziert, aus [215].



**Abb. 5.7:** Röntgenphotoelektronenspektrum des C1s-Bereichs eines unbehandelten kolloidalen Kristalls. Eigene Arbeit, modifiziert, aus [215].

**Tab. 5.1:** Die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs an der Oberfläche unbehandelter, für 60 s in Sauerstoff plasmabehandelter und mit Siloxan beschichteter Kolloide. Angegeben sind die prozentualen Anteile am Gesamtkohlenstoff und der *chemical shift* in eV, bezogen auf aliphatischen Kohlenstoff (285 eV). Aus [215].

Spezies	<i>chemical shift</i>	unbehandelt	O <sub>2</sub> -Plasma	Siloxanschicht
C-C	0	80,8	64,6	74,8
C-O	+1,5	13,2	13,7	12,8
C=O	+2,8	0	6,2	4,5
O-C=O	+4,0	0	4,8	2,5
O(CO)=O	+5,2	0	5,2	2,2
shake-up	+6,8	6,0	5,5	3,2

Ein besser aufgelöstes Spektrum des Energiebereichs, in dem das Signal des Kohlenstoff 1s-Orbitals liegt (Detailspektrum des C1s-Peaks) ist in Abb. 5.7 gezeigt. Die Energieskala aller Detailspektren wurde auf den Wert von 285 eV für aliphatischen Kohlenstoff kalibriert, um mögliche Aufladungseffekte zu kompensieren. Der gepunktete Graph in Abb. 5.7 weist die Messdaten aus, die durchgezogenen Linien sind mathematische Anpassungen (Fits) an diese Daten (siehe Abschnitt 4.5.3 auf Seite 73). Die Anpassung des C1s-Detailspektrums weist drei Komponenten auf. Der größte Anteil bei 285 eV entfällt auf aliphatischen bzw. aromatischen Kohlenstoff (mit -C-C- gekennzeichnet). Da der *chemical shift* zwischen diesen beiden Kohlenstoffspezies mit 0,24 eV [218] sehr klein ist, können diese mit dem genutzten Spektrometer nicht getrennt werden. Beide Anteile wurden daher zu einer Komponente zusammengefasst, wie in der Literatur vorgeschlagen wird [85, 86]. Die zweite Komponente bei 286,5 eV Bindungsenergie lässt auf Kohlenstoff schließen, der einfach an Sauerstoff gebunden ist und dessen Ursache, wie oben erwähnt, Verunreinigungen der Oberfläche sind. Die letzte Komponente ist eine *shake up*-Struktur (vgl. Abschnitt 4.5.1 auf Seite 69). Sie entsteht, wenn Elektronen, die aus dem C1s-Orbital ausgelöst werden, an ein Elektron im  $\pi$ -System des Phenylrings Energie abgeben und dieses von  $\pi$  nach  $\pi^*$  angeregt wird.

Die Verunreinigungen an der Oberfläche ausgenommen ist Abb. 5.7 typisch für in der Literatur gezeigte Polystyrolspektren [85, 86, 218]. In Tab. 5.1 sind die Anteile der einzelnen Kohlenstoffspezies und ihr *chemical shift*, bezogen auf aliphatischen Kohlenstoff bei 285 eV, angegeben.

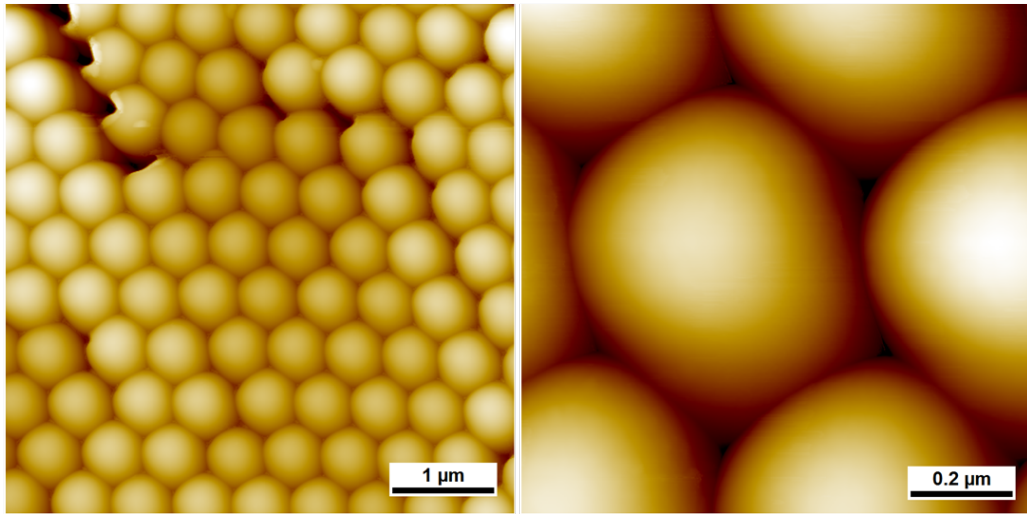
## 5.2 Sauerstoff- und Luftplasmabehandlung

Nachdem mit der Untersuchung von Topografie und Oberflächenzusammensetzung der unbehandelten kolloidalen Kristalle ein Bezugspunkt gesetzt ist, rückt im nächsten Schritt die Plasmabehandlung der Kolloidoberflächen zur Verbesserung der Haftung von Siloxanbeschichtungen in den Fokus. Das Ziel ist es, sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in die Polystyroloberfläche einzubauen, ohne die Ordnung des Kristalls zu zerstören oder seine Gitterkonstante zu verändern.

### 5.2.1 Sauerstoffplasmabehandlung

Um den Einbau der gewünschten Gruppen zu fördern, liegt es nahe, mit einer Plasmabehandlung in reinem Sauerstoff als Arbeitsgas zu beginnen. Rasterkraftmikroskopieaufnahmen, die nach einer 60 s währenden Behandlung der Kolloide in einer DBE gemessen wurden, sind in Abb. 5.8 dargestellt. Der Sauerstoffpartialdruck in der Entladungskammer betrug während der Experimente 200 hPa. Die Abbildungen zeigen, dass die hexagonale Anordnung der Kolloide in der (111)-Ebene der fcc Kristallstruktur durch die Plasmabehandlung nicht beeinflusst wird. Die Rauheit der Kolloidoberflächen verändert sich nicht im Größenbereich, der mit dem AFM bestimmbar ist und beträgt nach wie vor 0,24 nm.

Bei der Plasmabehandlung polymerer Kolloide in verschiedenen Gasen, unter anderem in Argon, Sauerstoff und Luft, wurde Materialabtrag beobachtet, der zum Schrumpfen der Kolloide führt [88, 90, 185]. Dieses Phänomen zeigt sich bei den für 60 s in der DBE behandelten Polystyrolkolloiden nicht. Gogel *et al.* beschreiben die Verringerung des Durchmessers von Polystyrolkolloiden in einem kapazitiv gekoppelten Niederdruckplasma mit Luft als Arbeitsgas [185]. Um den Durchmesser der Kugeln zu kontrollieren, werden die Behandlungsdauer und die eingekoppelte Leistung variiert. Mit einer induktiv gekoppelten Entladung in Sauerstoff schrumpfen Plettl *et al.* Polystyrolkolloide mit kontrollierter Rate [88]. Yan *et al.* setzen die Kolloide einem kapazitiv gekoppelten Argon-Niederdruckplasma aus, um deren Durchmesser zu verringern [90]. Mehrminütige Plasmabehandlungen sorgen für ein Schrumpfen des Kolloiddurchmessers auf bis zu 30 % der Originalgröße. Eine Plasmabehandlung von 60 s Dauer führt hingegen zu einer Abnahme um lediglich 2–5 % der Originalgröße [88, 90, 185]. Die langsame Rate, mit der zu Beginn der Behandlung Material abgetragen wird, ist auf die in Abschnitt 2.5.1 beschriebene Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Einbau und Vernetzung auf der einen, sowie Materialabtrag auf der anderen Seite

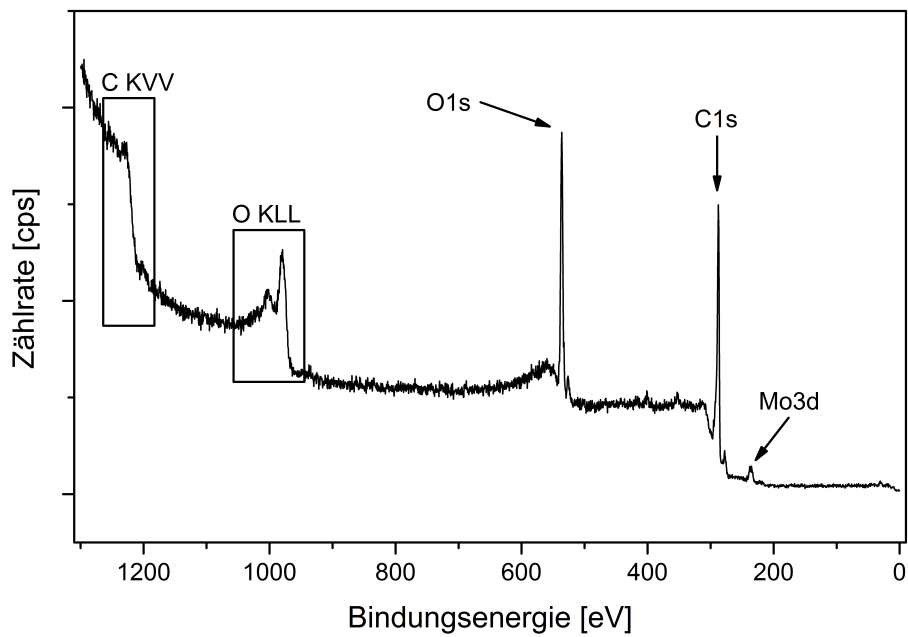


**Abb. 5.8:** Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Oberfläche einer Kolloidprobe, die für 60 s einer Plasmabehandlung in 200 hPa Sauerstoff ausgesetzt wurde. Die Ausschnitte sind  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  (links) bzw.  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  groß. Die linke Abbildung stammt aus [215].

zurückzuführen. Zusätzlich beträgt die eingekoppelte Leistung in der verwendeten DBE, im Gegensatz zu den zitierten Arbeiten (40–100 W), nur  $\sim 2\ \text{W}$  [215].

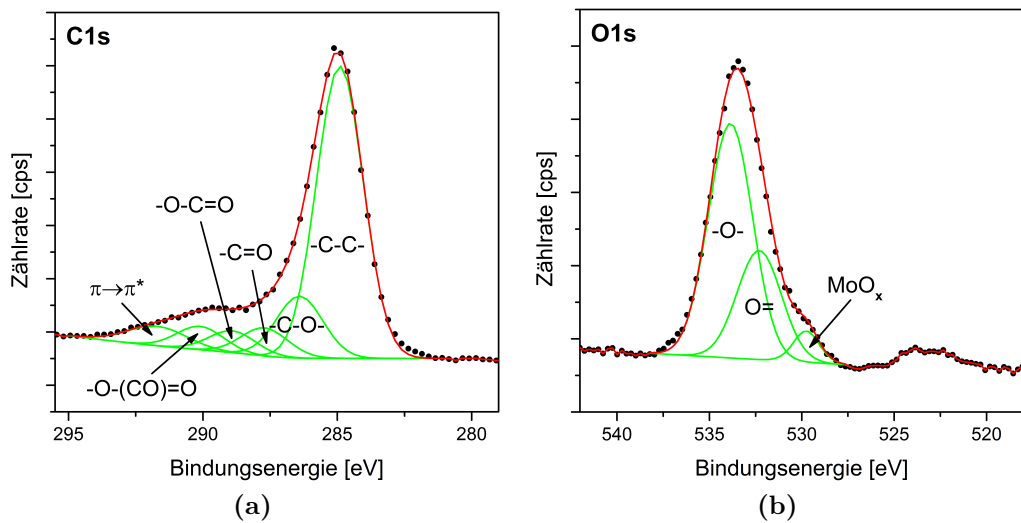
Dass ein Schrumpfen der Kolloide bei längerer Behandlungsdauer in dielektrisch behinderten Entladungen durchaus möglich ist, wird in Kapitel 7 gezeigt. Die beiden zuvor genannten Argumente zeigen, warum sich das Schrumpfen der Kolloide in der einminütigen DBE unter der Nachweisgrenze des Rasterkraftmikroskops bewegt. Für die Funktionalisierung der Kolloidoberflächen ist dieses Verhalten ideal, weil die Gitterkonstante des kolloidalen Kristalls nicht beeinflusst wird.

Im Gegensatz zu den marginalen topografischen Änderungen nach der einminütigen Plasmabehandlung in Sauerstoff ändert sich die chemische Zusammensetzung der Polystyroloberfläche durch die dielektrisch behinderte Entladung erheblich. Das Röntgenphotoelektronenspektrum in Abb. 5.9 wurde nach dieser Plasmabehandlung aufgenommen. Wie zuvor sind Molybdän, Sauerstoff und Kohlenstoff vorzufinden. Der Sauerstoffanteil hat sich, im Vergleich zur unbehandelten Probe von 3,8% auf 21,5% stark erhöht. Das Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis ist von 0,04 auf 0,27 angestiegen. Es scheint Sauerstoffeinbau an der Oberfläche zu geben, zunächst muss daher geklärt werden, in welchen Bindungsverhältnissen Kohlenstoff und Sauerstoff



**Abb. 5.9:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls nach 60 s wahrender Plasmabehandlung in Sauerstoff. Eigene Arbeit, modifiziert, aus [215].

vorliegen.



**Abb. 5.10:** Röntgenphotoelektronenspektren des C1s- und O1s-Bereichs im Sauerstoffplasma behandelte Polystyrolkolloide. Eigene Arbeit, modifiziert, aus [215].

Dazu dient die in Abb. 5.10 gezeigte mathematische Anpassung der C1s und O1s Detailspektren. Der C1s Bereich (Abb. 5.10a) weist nun sechs Komponenten auf. Neben dem aliphatisch und aromatisch gebundenen Kohlenstoff (285 eV) und der *shake-up*-Struktur (291,8 eV) sind Ethergruppen (286,5 eV), Carbonylgruppen (287,8 eV), Estergruppen (289,0 eV) und Carbonatgruppen (290,2 eV) durch die Plasmabehandlung entstanden [215]. Die Formierung derartiger funktioneller Gruppen wurde bei der Behandlung von Polystyrol in verschiedenen Plasmen bereits beobachtet [86, 89, 93]. Die Anteile der einzelnen Gruppen am Gesamtkohlenstoff können Tab. 5.1 entnommen werden. Der Einbau des Sauerstoffs findet über das Aufbrechen von Kohlenstoffbindungen durch reaktive Sauerstoffspezies statt [86]. Selbst aromatische Kohlenstoffbindungen werden zugunsten des Sauerstoffeinbaus gebrochen, wie die leichte Abschwächung der *shake-up*-Struktur im Vergleich zum unbehandelten Polystyrol andeutet [85, 86]. Der Vollständigkeit halber muss erwähnt werden, dass es für den Anteil der Carbonatgruppen eine zweite Erklärung gibt. Es wird vermutet, dass die Komponente mit einem *chemical shift* von 5,2 eV, statt dem Carbonat, auch einer neuen *shake-up*-Struktur zugerechnet werden kann, die aufgrund des Einbaus von Sauerstoff in den Phenylring entsteht [85]. Da sich diese These bisher nicht direkt belegen



ließ, wird im Verlauf dieser Arbeit von der Existenz der Carbonatgruppen ausgegangen.

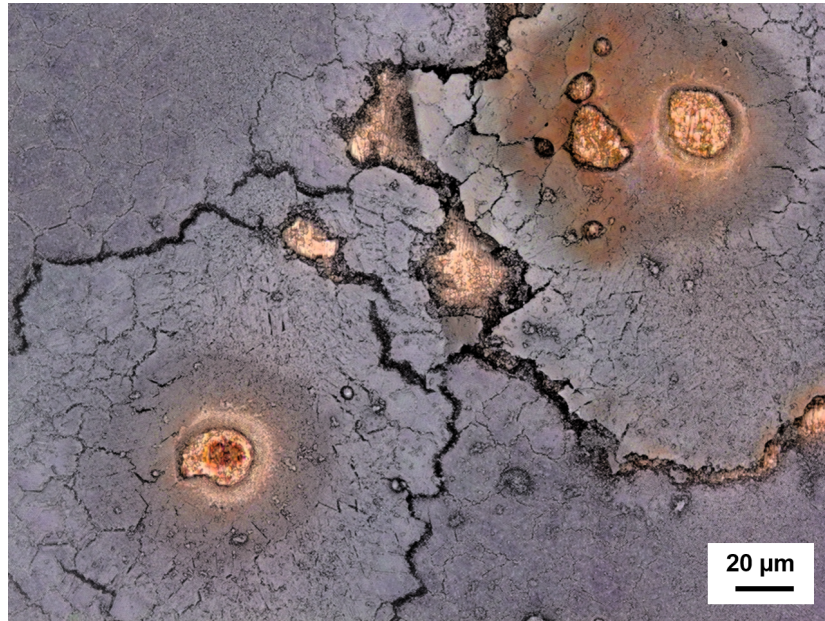
Abb. 5.10b zeigt den O1s Bereich der zuvor beschriebenen Messung. Die mathematische Anpassung an die Messdaten liefert drei Komponenten. Der Anteil bei einer Bindungsenergie von 529,8 eV kann Sauerstoff zugeordnet werden, der an Molybdän gebunden ist. Dieses Molybdänoxid existiert an der Oberfläche der Probenbefestigung. Die beiden anderen Komponenten sind auf Sauerstoff zurückzuführen, der einfach, in Form von Etherbindungen (O-C), bzw. doppelt, in Form von Carbonylbindungen (O=C), an Kohlenstoff gebunden ist. Der *chemical shift* zwischen beiden Bindungstypen beträgt 1,6 eV. Das stimmt mit Werten aus der Literatur überein, die sich zwischen 1,6 eV und 1,7 eV bewegen [75, 89]. Das Verhältnis zwischen Ether- und Carbonylbindungen beträgt 2,1. Die Berechnung dieses Verhältnisses aus dem C1s Detailspektrum in Abb. 5.10a ergibt einen Wert von 1,8, das spricht für eine leichte Unterbewertung des Etheranteils oder eine Überbewertung der Carbonylbindungen.

Vorerst wird deutlich, dass das Ziel, sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Polystyroloberfläche zu formieren, ohne die Ordnung des kolloidalen Kristalls zu stören, mit einer DBE in Sauerstoff erreicht werden kann. Die Wirksamkeit dieser Prozedur zur Stärkung der Anbindung von Polysiloxanen muss in Abschnitt 5.3 erst noch gezeigt werden.

### 5.2.2 Luftplasmabehandlung

Im Sinne technischer Anwendungen von Plasmabehandlungen ist es günstig, ein Arbeitsgas zu verwenden, das leicht verfügbar ist und selbst bei hohem Durchsatz nur geringe Kosten verursacht. Zur Funktionalisierung der Polystyroloberflächen kommt Luft als Ersatz für hochreinen Sauerstoff in Frage. Ließen sich mit Luft als Arbeitsgas vergleichbar gute Ergebnisse beim Einbau funktioneller Gruppen erreichen, ohne den Kristall zu beschädigen, könnte der Sauerstoff durch ein kostenfreies und überall verfügbares Arbeitsgas ersetzt werden. Bei einem Sauerstoffanteil von  $\sim 21$  vol% kann der Einfluss anderer Gasmoleküle, zum Beispiel Stickstoff, nicht außer Acht gelassen werden.

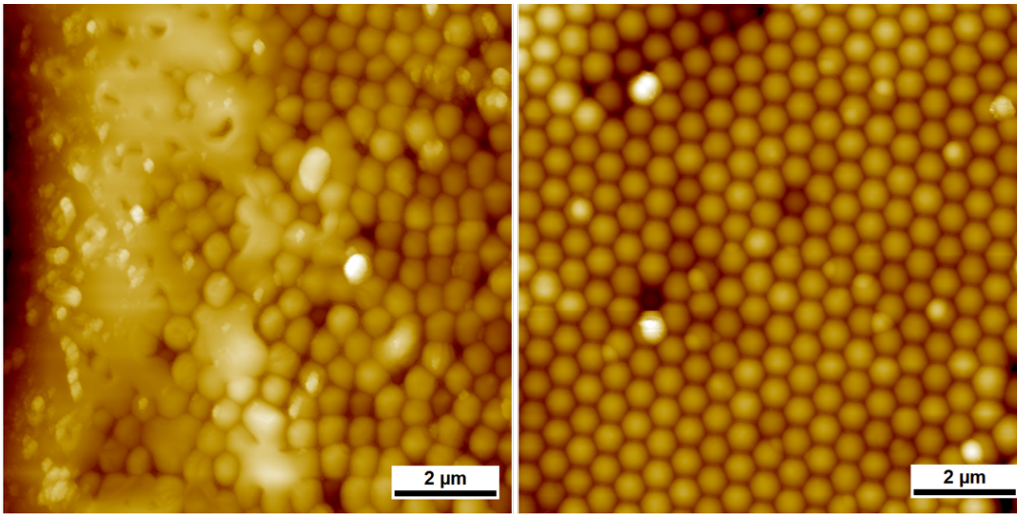
Abb. 5.11 zeigt ein CLSM-Bild eines kolloidalen Kristalls nach dem ersten Versuch der Luftplasmabehandlung. Der Prozess fand bei Atmosphärendruck und einem Entladungsabstand von 5 mm statt. Der Kristall weist Einschläge von Bogenentladungen auf. In den Mittelpunkten dieser Krater sind die Kolloide bis auf das Kupfersubstrat abgetragen. Über die gesamten Krater ziehen sich neu gebildete Risse und ein mehrere Mikrometer brei-



**Abb. 5.11:** Konfokalmikroskopiebild eines kolloidalen Kristalls, der für 30 s bei einem Elektrodenabstand von 5 mm im Luftplasma behandelt wurde. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

ter Graben umfasst die Einschläge. Die bis auf das Substrat abgetragenen Bereiche sind von einem dunklen Hof umgeben, die linke Rasterkraftmikroskopieaufnahme in Abb. 5.12 zeigt einen solchen Hof in besserer Auflösung. Es wird deutlich, dass die Polystyrolkolloide nicht nur verschoben, sondern durch den Einfluss der Entladung aufgeschmolzen werden. Diese Plasmabehandlung ist demnach ungeeignet für die Oberflächenfunktionalisierung. Wird der Abstand zwischen Elektrode und Kristall auf 1 mm verringert, zeigt sich ein anderes Verhalten. Die rechte Rasterkraftmikroskopieaufnahme in Abb. 5.12 wurde gemessen, nachdem der kolloidale Kristall einer DBE bei Atmosphärendruck in Luft mit einem Entladungsabstand von 1 mm ausgesetzt wurde. In diesem Fall ist die Ordnung der Kolloide nicht gestört, mit diesen Parametern scheint die DBE in Luft für die Funktionalisierung einsetzbar zu sein.

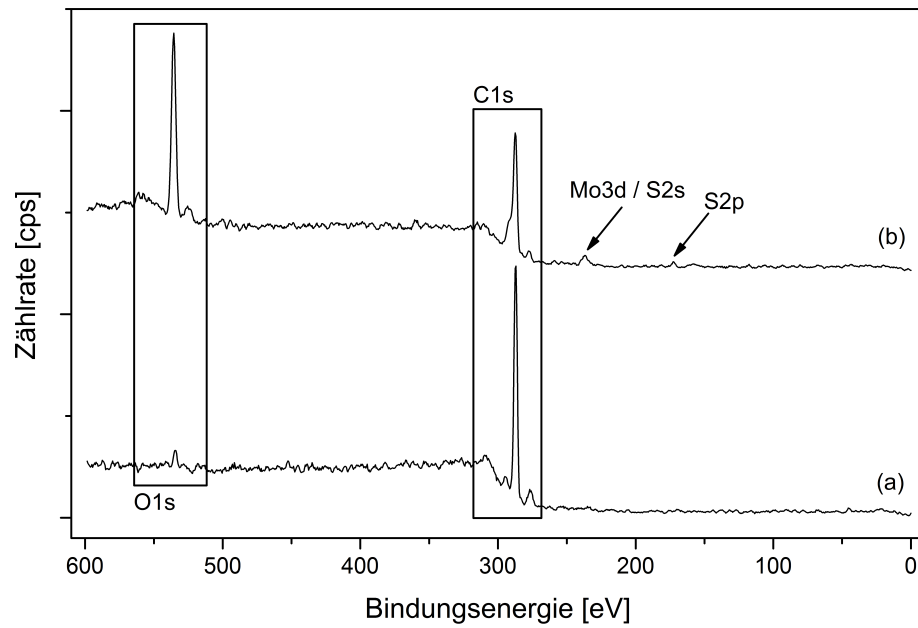
Das Röntgenphotoelektronenspektrum in Abb. 5.13 zeigt, dass die unbehandelte Probenoberfläche (a) deutlich weniger Sauerstoff aufweist, als eine für 40 s bei 260 hPa in Luft behandelte Probe (b). Ein direkter Vergleich zwischen den Sauerstoffanteilen für verschiedene Behandlungszeiten in einer DBE in Sauerstoff bzw. Luft ausgesetzten Polystyroloberfläche wird in Ab-



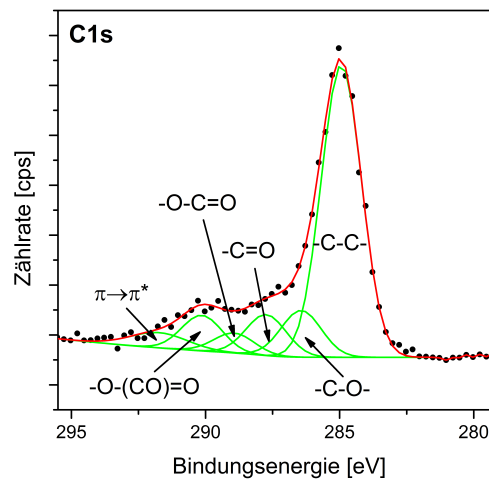
**Abb. 5.12:** Rasterkraftmikroskopieaufnahmen von Kolloidproben, die für 30 s einer Plasmabehandlung in 1000 hPa Luft ausgesetzt wurden. Der Entladungsabstand betrug 5 mm (links) bzw. 1 mm (rechts). Die Ausschnitte sind  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  groß. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

schnitt 5.2.3 vorgestellt. Das Spektrum der behandelten Probe zeigt keinen Stickstoffeinbau bei den verwendeten Entladungsparametern, es ist wahrscheinlich, dass angeregte Stickstoffspezies im Plasma mit Sauerstoffspezies wechselwirken, sodass die Gasphasenchemie zwischen Luft- und Sauerstoffplasma nicht vergleichbar ist. Der geringe Schwefelanteil von 1,3 at% auf der Probenoberfläche wurde während der Plasmabehandlung dort abgelagert und stammt aus Schwefelrückständen von der Elektrodenoberfläche.

Das in Abb. 5.14 dargestellte Spektrum des C1s-Bereichs eines für 40 s im Luftplasma behandelten kolloidalen Kristalls enthüllt, dass, zusätzlich zu Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen, Ether-, Carbonyl-, Ester- und Carbonatgruppen, sowie die *shake-up*-Struktur an der Oberfläche vorhanden sind. Ein Vergleich dieses Spektrums mit dem der in Sauerstoffplasma behandelten Probe in Abb. 5.10a zeigt, dass hier die gleichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen entstanden sind. Damit ist das Luftplasma prinzipiell für die Anwendung zur Oberflächenfunktionalisierung von Polystyrol geeignet.



**Abb. 5.13:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines unbehandelten kolloidalen Kristalls (a) und des selben Kristalls nach 40 s wahrender Plasmabehandlung in Luft, bei einem Druck von 260 hPa (b).



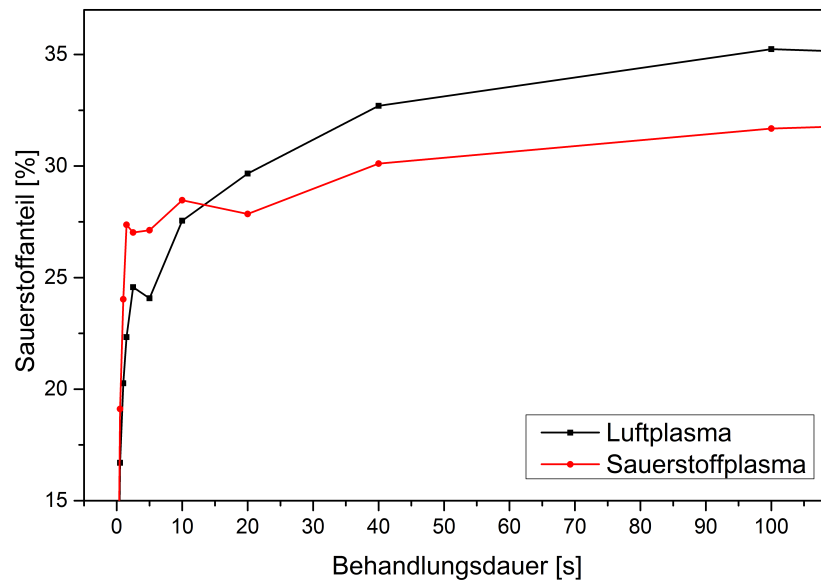
**Abb. 5.14:** Röntgenphotoelektronenspektrum des C1s-Bereichs eines fur 40 s im Luftplasma behandelten kolloidalen Kristalls.

### 5.2.3 Sauerstoff- und Luftplasma im Vergleich

Eine Messreihe, in der sowohl Sauerstoff- als auch Luftplasmen, bei gleichem Druck (260 hPa), auf die kolloidalen Kristalle angewendet werden, kann zum Vergleich beider Plasmen herangezogen werden. Die kolloidalen Kristalle wurden jeweils für eine vollständige Messreihe verwendet, es wurden also mehrere Plasmabehandlungen nacheinander am gleichen Kristall durchgeführt. Tatsächlich können mit den Methoden der Oberflächenphysik nur die Ergebnisse der Behandlungen, nicht aber die Prozesse im Plasma, beleuchtet werden. Nichtsdestotrotz lassen sich, von der Literatur gestützt, einige Rückschlüsse auf die Plasmachemie ziehen.

Abb. 5.15 zeigt die mit XPS bestimmten Sauerstoffanteile in Luft- bzw. Sauerstoff plasmabehandelter kolloidaler Kristalle in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Die Sauerstoffanteile beider Kristalle steigen zunächst steil an, um dann abzufachen und einem Sättigungswert entgegenzustreben. Die Sättigung der Polystyroloberfläche mit Sauerstoff ist sowohl bei Luft- als auch bei Sauerstoffplasmen nach ca. 100 s erreicht. Die größten Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung finden in den ersten drei Sekunden statt. Dieses Verhalten ist für Sauerstoffplasmen bekannt [86]. Der Verlauf beider Graphen ist darauf zurückzuführen, dass sowohl der Einbau von Sauerstoff als auch der Materialabtrag durch Desorption neu entstandener flüchtiger Verbindungen parallel ablaufen [70]. Bei kurzen Behandlungsdauern überwiegt zuerst der Sauerstoffeinbau in die aus Kohlenstoffbindungen bestehende Oberfläche. Sind die obersten Lagen mit Sauerstoff gesättigt, beginnen sich kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Moleküle durch das Aufbrechen weiterer Bindungen von der Probenoberfläche zu lösen.

In den ersten fünf Sekunden der Plasmabehandlung liegt der Sauerstoffanteil der im Sauerstoffplasma behandelten Probe 3–6 % höher als das beim Luftplasma der Fall ist. Im weiteren Verlauf der Behandlungen überholt der Sauerstoffanteil nach einer Luftplasmabehandlung bei etwa 15 s überraschenderweise den Anteil, der nach einer Sauerstoffplasmabehandlung an der Probenoberfläche zu finden ist. Da der Sauerstoffpartialdruck im Sauerstoffplasma etwa dem Fünffachen der Entladung an Luft entspricht, könnte ein stetig höherer Sauerstoffanteil der sauerstoffplasmabehandelten Proben über die gesamte Behandlungsdauer hinweg erwartet werden. Der geringe Sauerstoffpartialdruck im Luftplasma wird zum Teil dadurch ausgeglichen, dass bei Elektronenenergien  $<10$  eV die Dissoziation von Sauerstoff gegenüber der von Stickstoff favorisiert ist [219]. Dass die im Luftplasma behandelten Proben eine um 3,5 at% höhere Sättigungskonzentration an Sauerstoff aufweisen, lässt sich möglicherweise durch unterschiedlich stark ausgeprägte

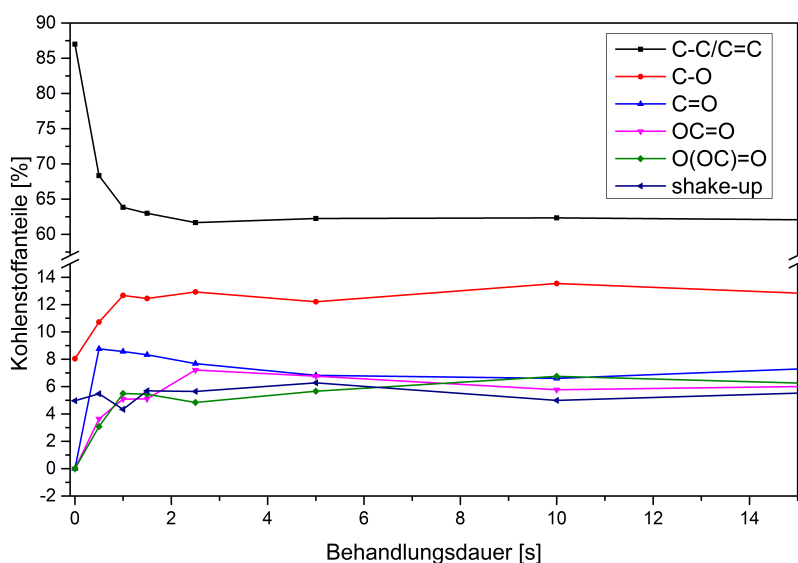


**Abb. 5.15:** Mit XPS bestimmte Sauerstoffanteile an der Oberfläche plasma-behandelter Polystyrolkolloide in Abhängigkeit von der Prozessdauer. Während der Behandlung in Sauerstoff oder Luft belief sich der Druck in der Entladungskammer auf 260 hPa.

Anteile der eingebauten funktionellen Gruppen erklären.

In Abb. 5.16 sind die Anteile der einzelnen Kohlenstoffspezies nach unterschiedlichen Behandlungsdauern in einem Sauerstoffplasma aufgetragen. Wie bereits beim Sauerstoffanteil wird hier deutlich, dass die größten durch das Plasma induzierten Veränderungen in den ersten drei Sekunden der Behandlung stattfinden. Der Anteil aliphatischer und aromatischer Kohlenstoffbindungen nimmt zugunsten von Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen ab. Dabei handelt es sich um die funktionellen Gruppen, die in Abschnitt 5.2.1 für Plasmabehandlungen in Sauerstoff identifiziert wurden. Nach den ersten drei Sekunden verändern sich die Anteile der Gruppen nur noch geringfügig. Einfach an Sauerstoff gebundener Kohlenstoff macht dabei mit  $\sim 13\%$  mehr aus als Carbonyl-, Ester-, oder Carbonatgruppen mit je 4–8%.

Der Vergleich dieser Messreihe mit in Luftplasma behandelten Oberflächen in Abb. 5.17 zeigt viele Ähnlichkeiten. Hier ist der Großteil plasma-induzierter Veränderungen ebenfalls nach drei Sekunden vorüber und Ethergruppen bilden den Hauptanteil nach der Plasmabehandlung neu entstandener Funktionalitäten. Unterschiede zur Plasmabehandlung in Sauerstoff sind vor allem beim Anteil des Kohlenstoffs mit Doppelbindung an Sauerstoff oder Bindung an mehrere Sauerstoffatome zu finden. Bereits nach 20 s übersteigen



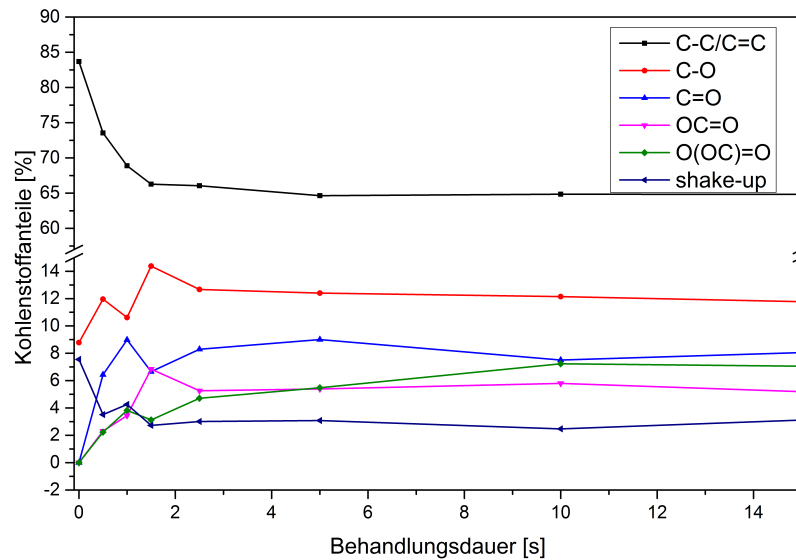
**Abb. 5.16:** Anteil einzelner Kohlenstoffspezies am vorhandenen Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer in einer DBE in 260 hPa Sauerstoff.

die mit Carbonyl, Ester und Carbonat bezeichneten Kohlenstoffbindungen an der Oberfläche der im Luftplasma behandelten kolloidalen Kristalle die Werte für einem Sauerstoffplasma ausgesetzte Oberflächen leicht. Nach 100 s Plasmabehandlung beträgt der Unterschied zwischen den addierten Anteilen des in Form von Carbonyl-, Ester- und Carbonatgruppen gebundenen Kohlenstoffs bereits 12 % zugunsten in Luft plasmabehandelte Oberflächen. Der Anteil dieser Gruppen bleibt dann nach einem leichten Anstieg auf 13 % bei 220 s Behandlungsdauer konstant. Dies erklärt, warum der Sauerstoffanteil an länger behandelten Oberflächen nach der Luftplasmabehandlung höher liegt, als nach der Sauerstoffplasmabehandlung. Ein weiterer Unterschied zwischen Luft- und Sauerstoffplasmabehandlung ist die stärkere Abnahme der *shake-up*-Struktur während der Luftplasmabehandlung, die möglicherweise mit dem zuvor beschriebenen, stärkeren Einbau von Sauerstoff einhergeht. Der Einbau von Sauerstoff in den Phenylring wird in der Literatur angedeutet [85].

Die Abbildungen 5.18 und 5.19 zeigen für 220 s in Sauerstoff bzw. Luft plasmabehandelte kolloidale Kristalle. Die CLSM-Aufnahmen beweisen, dass die Kolloide, im Gegensatz zur einminütigen DBE in Sauerstoff, nach 220 s andauernder Behandlung sowohl in Sauerstoff als auch in Luft auf  $\sim 2/3$  ihrer Originalgröße geschrumpft sind. Der große ungeordnete Bereich im CLSM-



Bild des im Luftplasma behandelten Kristalls ist auf Substratunebenheiten zurückzuführen, die große Zahl an Punktdefekten hingegen kann durchaus mit der Plasmabehandlung in Luft zusammenhängen. Trotz dieser Einschränkung scheinen dielektrisch behinderte Entladungen in Luft für die Funktionalisierung der Polystyroloberflächen mit sauerstoffhaltigen Gruppen ebenso geeignet zu sein, wie Plasmen in reinem Sauerstoff.

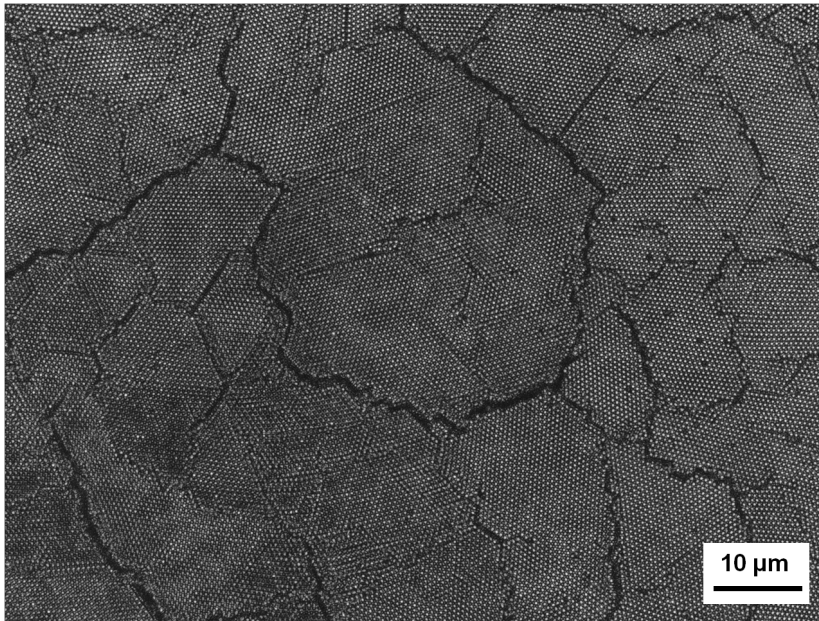


**Abb. 5.17:** Anteil einzelner Kohlenstoffspezies am vorhandenen Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer in einer DBE in 260 hPa Luft.

### 5.3 Siloxanbeschichtung

Die Oberfläche der Polystyrolkolloide ist, durch den Sauerstoffeinbau in der dielektrisch behinderten Entladung, für die Siloxanbeschichtung vorbereitet. Die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen in Abb. 5.20 zeigen einen kolloidalen Kristall nach 60s Plasmabehandlung in Sauerstoff und anschließender Siloxanbeschichtung mit DMDCS. Die Beschichtungsmethode und die verwendeten Chemikalien sind in Abschnitt 4.3 auf Seite 62 beschrieben. Die AFM-Messungen erlauben es, die Umordnung der Kolloide durch die Beschichtung auszuschließen. Die linke Aufnahme zeigt hexagonal angeordnete Kolloide, deren Struktur nur durch eine Versetzung unterbrochen wird. Die Oberflächenrauheit ist auf 0,37 nm angestiegen. Dieser Effekt ist auf das



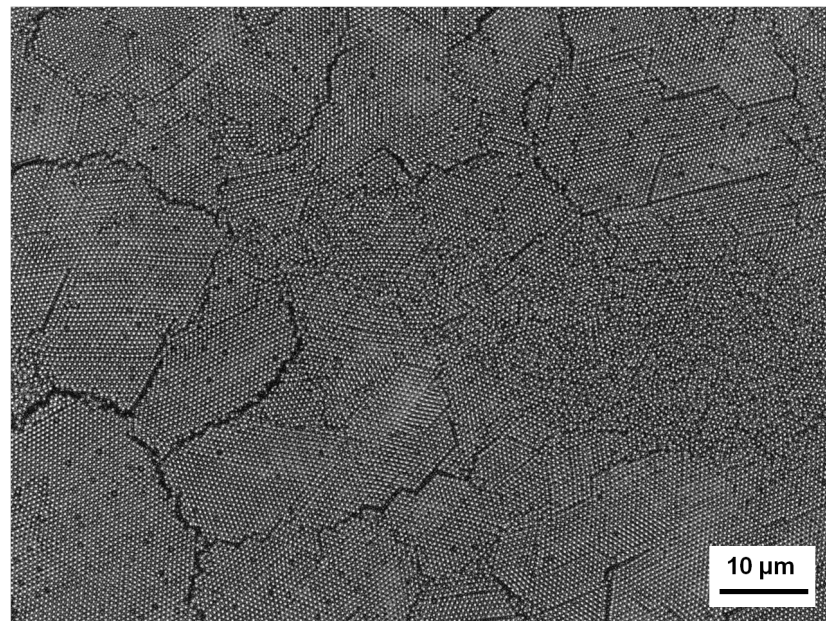


**Abb. 5.18:** Konfokalmikroskopiebild eines kolleidalen Kristalls, der für 220 s einem Sauerstoffplasma ausgesetzt wurde (260 hPa). (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

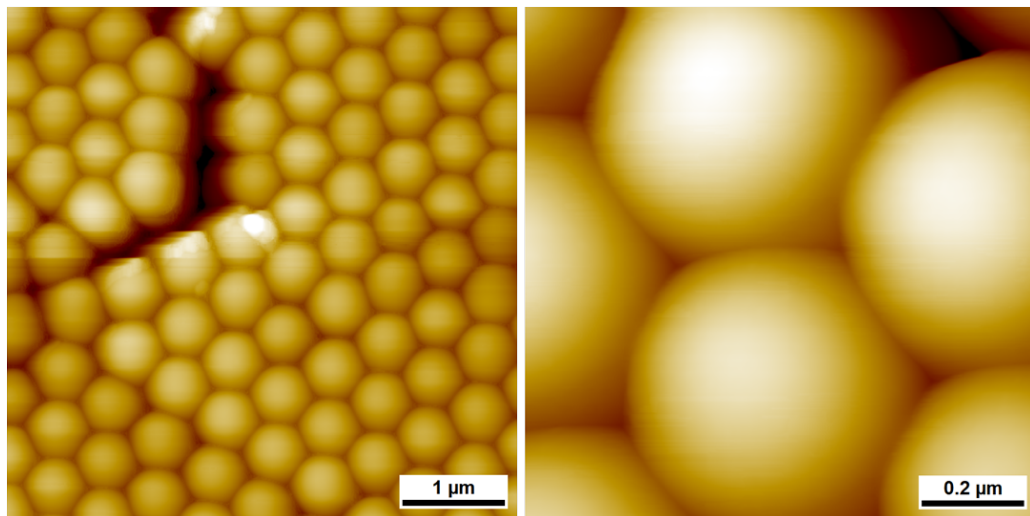
Wachstum einer dünnen Siloxanschicht auf den Kolloidoberflächen zurückzuführen [215]. Partikel sind auf den Kolloidoberflächen nicht zu finden. Scheinbar wächst die Schutzschicht gleichmäßig.

Die Analyse der Oberflächenzusammensetzung mittels XPS zeigt Silizium, Molybdän, Kohlenstoff und Sauerstoff, wie dem Spektrum in Abb. 5.21 entnommen werden kann. Der Siliziumanteil von  $\sim 6$  at% spricht dafür, dass an der Kolloidoberfläche tatsächlich eine wenige Monolagen dicke Schicht aus siliziumhaltigen Verbindungen entstanden ist.

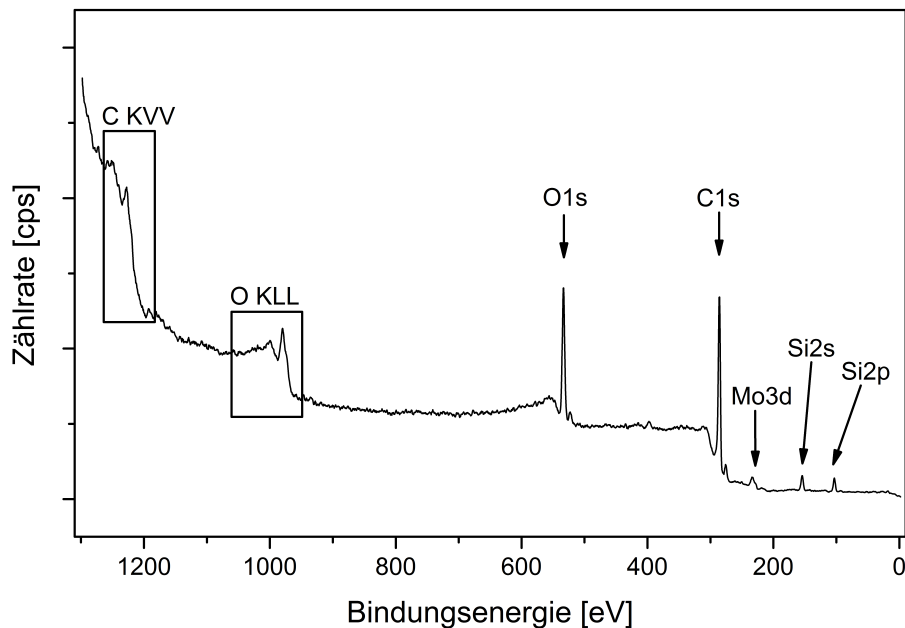
Einen genaueren Einblick in die chemischen Bindungsverhältnisse der erzeugten Schutzschicht und der Grenzfläche zwischen funktionalisiertem Polystyrol und dieser Schicht liefert Abb. 5.22. Das Detailspektrum des C1s-Bereichs (Abb. 5.22a) zeigt die gleichen Komponenten, die auch nach der Sauerstoffplasmabehandlung vorhanden sind. Tab. 5.1 auf Seite 98 zeigt die prozentualen Anteile der einzelnen Kohlenstoffspezies. Die reinen Kohlenstoffbindungen ausgenommen unterliegen alle Komponenten einer Abschwächung, verglichen mit der im Sauerstoffplasma behandelten Oberfläche. Das spricht für eine Deckschicht, die das Signal der Photoelektronen darunterliegender Spezies durch die Verringerung der Austrittswahrscheinlichkeit, ver-



**Abb. 5.19:** Konfokalmikroskopiebild eines kolloidalen Kristalls, der für 220 s einem Luftplasma ausgesetzt wurde (260 hPa). (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)



**Abb. 5.20:** Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Oberfläche einer Kolloidprobe, die nach der Prozessierung im Sauerstoffplasma mit einer Siloxanschicht überzogen wurde. Die Ausschnitte sind  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  (links) bzw.  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  groß. Die linke Abbildung stammt aus [215].

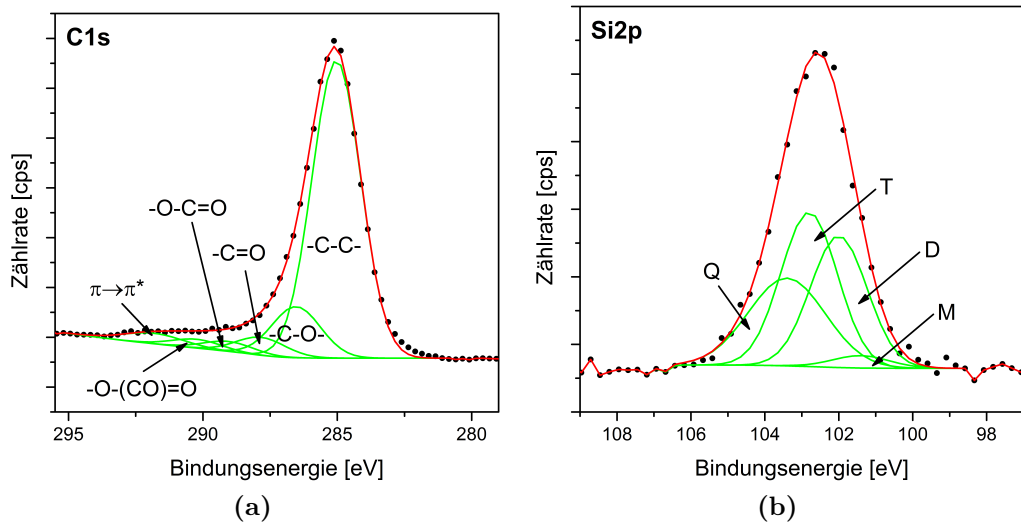


**Abb. 5.21:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls nach 60 s währender Plasmabehandlung in Sauerstoff und darauf folgender Beschichtung mit Siloxan. Eigene Arbeit, modifiziert, aus [215].

kleinert. Der aus Tab. 5.1 zu entnehmende, vermeintliche Anstieg reiner Kohlenstoffbindungen auf 74,8 at% wird durch die erzeugte Siloxanschicht verursacht. Die in Polysiloxanen enthaltenen Silizium-Kohlenstoff-Bindungen liegen mit der Bindungsenergie nur 0,2–0,6 eV unterhalb aromatische gebundenen Kohlenstoffs [71, 107, 220, 221]. Damit lassen sich beide Bindungstypen mit dem genutzten Spektrometer nicht trennen und werden in einer Komponente zusammengefasst.

Verglichen mit den Ethergruppen (Abnahme auf 93 %) nehmen die Anteile der doppelt an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome deutlich ab. Dieser Trend ist vor allem bei den Ester- und Carbonatgruppen zu beobachten, deren Anteile, verglichen mit dem Ausgangswert, auf 52 % bzw. 42 % absinken. Die Vermutung, dass Silizium-Sauerstoff-Verbindungen entstehen, liegt nahe [215]. Diese Bindungen würden die verbesserte Haftung einer derartigen Schutzschicht erklären, die von Montarsolo *et al.* beschrieben wird [217].

Eine Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung der hergestellten Schutzschicht zu bestimmen, ist die Auswertung des Si2p-Detailpektrums, das in Abb. 5.22b gezeigt ist. Die mathematische Anpassung an die Messdaten führt zu den vier Komponenten M [ $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ ], D [ $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ ], T



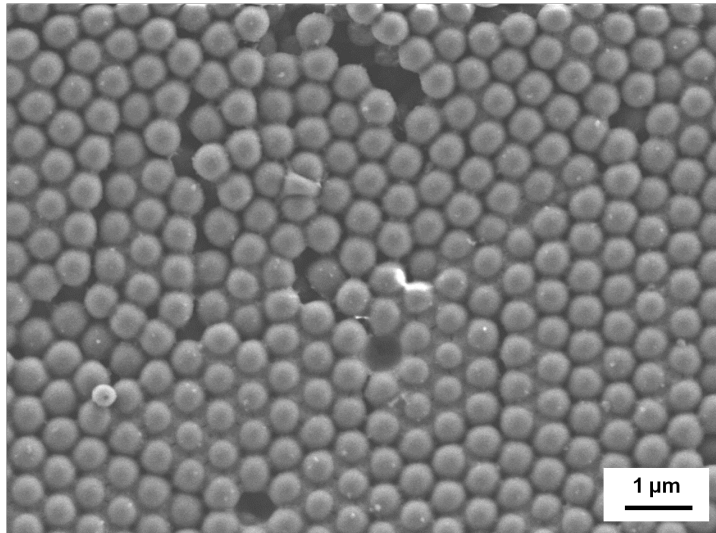
**Abb. 5.22:** Röntgenphotoelektronenspektren des C1s- und O1s-Bereichs im Sauerstoffplasma behandelter und mit beschichteter Polystyrolkolloide. Eigene Arbeit, modifiziert, aus [215].

$[(CH_3)_1SiO_{3/2}]$  und Q  $[SiO_{4/2}]$ . Die Benennung bezieht sich auf die Zahl der an jedes Siliziumatom gebundenen Sauerstoffatome. Der Anteil an  $CH_3$ -Gruppen nimmt von M  $\rightarrow$  Q stetig ab. Die Bindungsenergien der Komponenten betragen 101,4 eV (M), 102,0 eV (D), 102,8 eV (T) und 103,4 eV (Q). Die Zuordnung der Komponenten und ihrer Bindungsenergien stimmen mit der entsprechenden Literatur überein [71, 107, 220, 221]. Der gebildete Siloxanfilm tendiert zu mehreren Sauerstoffbindungen pro Siliziumatom, der M-Anteil ist nur zu 3% vertreten, D (31%) und T (37%) sind stärker ausgeprägt und reine Silizium-Sauerstoff-Verbindungen sind mit 29% vertreten. Einschränkend muss darauf hingewiesen werden, dass diese Zahlen aufgrund der begrenzten Auflösung des Spektrometers und der kleinen Abstände der Bindungsenergien einzelner Spezies in diesem Fall einer Abweichung von  $\pm 10\%$  unterliegen. Dennoch lässt sich aus den Daten entnehmen, dass die Tendenz zu mehrfach an Sauerstoff gebundenem Silizium einen stabilen Schutzfilm ermöglicht, der teilweise anorganischen Charakter hat.

## 5.4 Elektrochemische Abscheidung

Die elektrochemische Abscheidung von Kupfer in den Zwischenräumen der mit Sauerstoff plasmabehandelten und anschließend mit einer Siloxanschicht

überzogenen Kolloide dient dem Nachweis der Wirksamkeit vorangegangener Schritte. Eine Lösung des Problems, dass sich während der Abscheidung Kolloide verschieben, wird damit angeboten.

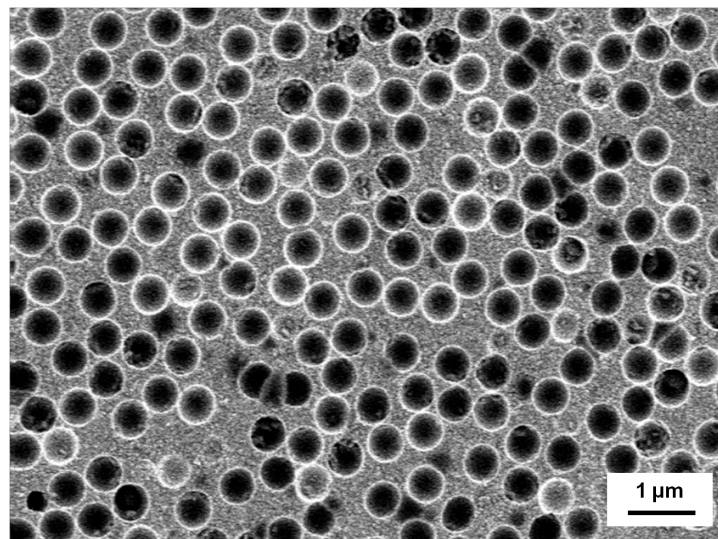


**Abb. 5.23:** REM-Aufnahme nach der Abscheidung von Kupfer in den Zwischenräumen. Die Kolloide wurden vor der Abscheidung einem Sauerstoffplasma ausgesetzt und mit Siloxan beschichtet. Die Abbildung ist modifiziert und stammt aus [215]. (Aufnahme: S. Löffelholz, IEC)

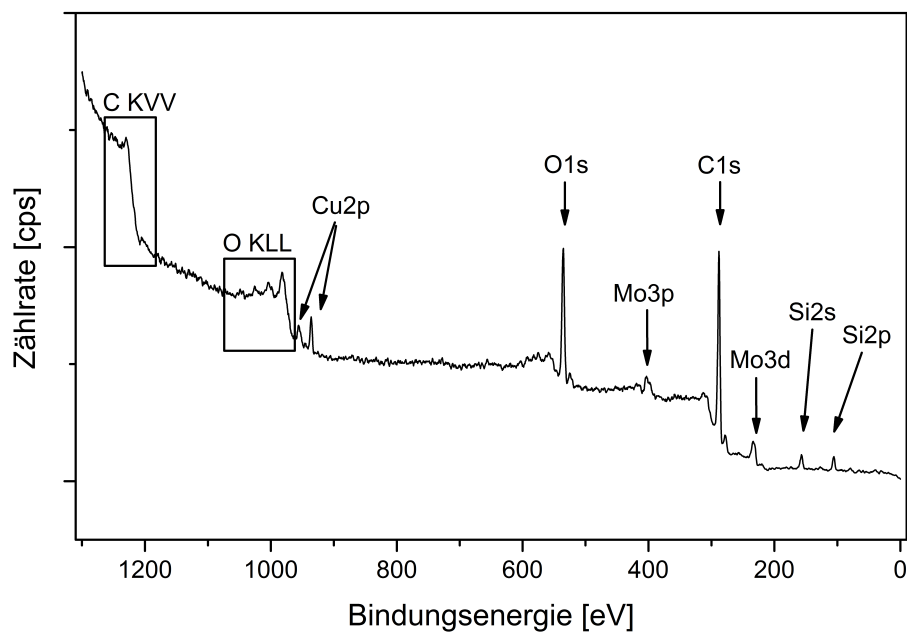
Die REM-Aufnahme in Abb. 5.23 ist nach der Funktionalisierung im Sauerstoffplasma, der Siloxanbeschichtung und der Abscheidung von Kupfer entstanden. Details zur Kupferabscheidung sind in Abschnitt 4.4 zu finden. Die Abbildung zeigt, dass die Kolloide ihre ursprüngliche Struktur beibehalten haben. Die Sicht von oben auf den Kristall ermöglicht es, Material in den Zwischenräumen der Kugeln zu sehen, da die oberste Kolloidlage bei dieser Probe noch nicht vom abgeschiedenen Material verdeckt ist. Dort, wo sich Risse durch den Kristall ziehen, ist das Material nicht bis zur Oberfläche vorgedrungen.

Dass es sich bei dem abgeschiedenen Material tatsächlich um Kupfer handelt, beweist der  $\text{Cu}2\text{p}$ -Anteil im Röntgenphotoelektronenspektrum, das nach der elektrochemischen Abscheidung aufgenommen wurde (Abb. 5.25). Neben Kupfer sind Molybdän, Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff an der Oberfläche vorhanden. Der Siliziumanteil deutet auf eine intakte Siloxan-schutzschicht hin, Sauerstoff und Kohlenstoff stammen zum Großteil aus dem darunterliegenden Polystyrol. Das abgeschiedene Kupfer ist an der Oberfläche durch Luftsauerstoff oxidiert.





**Abb. 5.24:** REM-Aufnahme nach der Abscheidung von Kupfer in den Zwischenräumen. Die Kolloide wurden vor der Abscheidung einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Die Abbildung ist modifiziert und stammt aus [215]. (Aufnahme: S. Löffelholz, IEC)



**Abb. 5.25:** Röntgenphotoelektronenspektrum eines kolloidalen Kristalls, in dessen Kolloidzwischenräumen Kupfer elektrochemisch abgeschieden wurde. Eigene Arbeit, modifiziert, aus [215].

Obwohl diese Ergebnisse darauf hindeuten, dass die Siloxanschicht für das Bestehen der Struktur des kolloidalen Kristalls während der elektrochemischen Abscheidung von Kupfer verantwortlich ist, muss noch nachgeprüft werden, ob dieser Effekt nicht bereits durch die vorangegangene Plasmabehandlung erreicht werden kann. Das Erwärmen des Kristalls nach der Herstellung scheint keinen positiven Einfluss auf die Ordnung der Kolloide nach der Abscheidung zu haben, wie Referenz [3] zeigt. Dass auch eine 60 s währende Plasmabehandlung in Sauerstoff nicht dabei hilft, die Struktur des kolloidalen Kristalls für elektrochemische Abscheidungen zu stabilisieren, zeigt Abb. 5.24. Die REM-Aufnahme ist nach einer elektrochemischen Abscheidung von Kupfer in den Zwischenräumen plasmabehandelter Kolloide entstanden. Die Kolloide wurden nach der Abscheidung mit THF aus der Kupferschicht gelöst. Sie wurden während der Abscheidung verschoben und haben ihre kristalline Ordnung vollständig verloren, wie die Poren an den Positionen herausgelöster Polystyrolkolloide deutlich machen. Damit ist der Nachweis erbracht, dass tatsächlich die Siloxanschicht für den Erhalt der Kristallstruktur verantwortlich ist.

## 5.5 Einordnung der Ergebnisse

In den vorangegangenen Abschnitten wurde eine Methode vorgestellt, die nachweislich das Verschieben von Kolloiden bei elektrochemischer Abscheidung in den Zwischenräumen eines kolloidalen Kristalls verhindert. Dadurch ist es möglich, besser geordnete 3DOM-Materialien, deren Poren verbunden sind, mit großer Vielfalt herzustellen, wenn die elektrochemische Abscheidung von Metallen und Halbleitern aus Ionischen Flüssigkeiten eingesetzt wird. Die Methode besteht aus mehreren Schritten und beinhaltet das Funktionalisieren der Kolloidoberflächen mittels Sauerstoffplasma und das Aufbringen einer Schutzschicht aus Siloxanen. Bisher beschränkt sich der Einsatz auf Kolloide aus Polystyrol, andere Polymerkolloide sind genauso einsetzbar, insofern im Plasma sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in ihrer Oberfläche eingebaut werden können.





## Kapitel 6

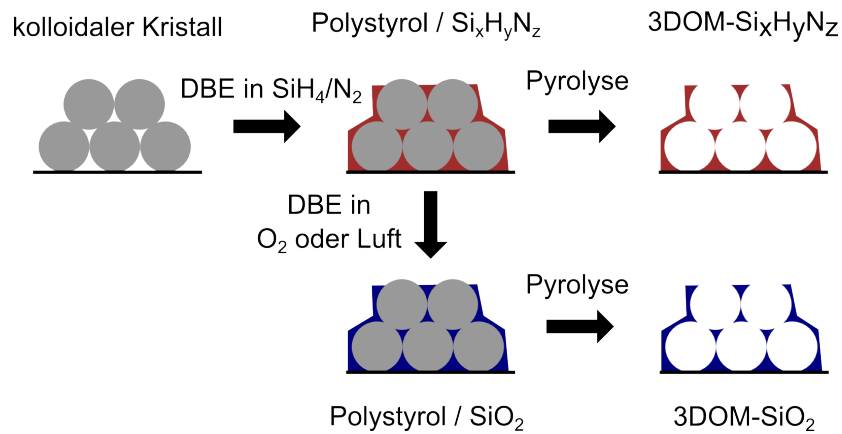
# Plasmabasierte Herstellung geordneter makroporöser Materialien

In Abschnitt 3.6 wurden bereits einige Methoden zur Herstellung von geordneten makroporösen Materialien auf Grundlage von Templaten vorgestellt und auf die große Bandbreite von Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialklasse hingewiesen. Zu den Herstellungsmethoden zählen die Infiltration des Templats mit Nanopartikeln, Monomeren oder anorganischen Salzen, die elektrochemische Abscheidung in wässrigen Medien oder ionischen Flüssigkeiten und die chemische Gasphasenabscheidung. Nachdem die Hohlräume mit einer dieser Methoden gefüllt wurden, kann die meist aus Polystyrol- oder Siliziumdioxidkolloiden bestehende Templatstruktur durch Tempern oder chemisches Auflösen entfernt werden, sodass ein dreidimensional geordnetes makroporöses Material entsteht.

Diese Infiltrationsmethode hat den Nachteil, dass das in den Hohlräumen abgeschiedene Material während des Trocknens oder Aushärtens um 10–40% schrumpft [142]. Das führt zu einer geringen Volumenfüllung und einer hohen Rauheit der Poreninnenwände des späteren 3DOM-Materials. Zusätzlich kann die Templatstruktur bereits bei der Infiltration durch Verschieben der Kolloide gestört werden [148]. Diese Faktoren können zu chemisch oder mechanisch instabilem Material führen [176]. Da das Verfahren die Abscheidung von leitenden, halbleitenden und nichtleitenden Materialien ermöglicht, kommt es dennoch häufig zum Einsatz. Mit elektrochemischer Abscheidung können ausschließlich leitende und halbleitende Materialien in die Hohlräume zwischen den Kolloiden eingebracht werden. Bei der Abscheidung in wässrigen Medien tritt das Problem auf, dass die Hohlräume aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Elektrolyten nicht vollständig infiltriert werden [175]. Die Schwierigkeit der elektrochemischen Abscheidung in Ionischen Flüssigkeiten liegt darin, dass die Kolloide während der Abscheidung verschoben werden können, wie in Kapitel 5 beschrieben. Eine

mögliche Lösung durch Siloxanbeschichtung der Template wurde im vorangegangenen Kapitel vorgestellt.

Die chemische Gasphasenabscheidung ist, im Gegensatz zu den elektrochemischen Abscheidungen, nicht auf leitende Materialien beschränkt. Außerdem schrumpft das Material nach der Abscheidung im Allgemeinen nicht, wie im Fall der Infiltration durch Präkursoren. So ist es möglich dünne, amorphe oder polykristalline Schichten zu erzeugen, die für 3DOM-Materialien geeignet sind [142]. Allein die für die Aktivierung der chemischen Reaktionen notwendigen hohen Temperaturen stellen bei der CVD in einigen Fällen ein Problem dar, so werden Polymertemplate bei hohen Temperaturen zersetzt und können nicht in Kombination mit CVD-Prozessen verwendet werden. Außerdem ist es aus wirtschaftlicher Sicht wünschenswert, den Anteil an Gasphasen-Hochtemperaturprozessen langfristig zu verringern, um die Prozesskosten zu minimieren.



**Abb. 6.1:** Darstellung der Prozessschritte, die zur plasmagestützten Herstellung von 3DOM-Materialien durchgeführt werden.

Einen Ausweg bietet der Einsatz der plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung (PECVD). Wird eine dielektrisch behinderte Entladung als Plasma verwendet, lässt sich knapp über Raumtemperatur und bei Drücken nahe Atmosphärendruck Material abscheiden. In diesem Kapitel wird die Eignung der PECVD zur Herstellung von 3DOM-Materialien am Beispiel von Siliziumnitrid und Siliziumdioxid untersucht. Die Grundlagen zur Abscheidung dieser Materialien aus dem Plasma sind im Abschnitt 2.6 beschrieben.

Abb. 6.1 zeigt die zwei unterschiedlichen Pfade, die bei der plasmabasierten Herstellung von Hohlstrukturen aus Siliziumnitrid ( $\text{Si}_x\text{H}_y\text{N}_z$ ) und Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_x$ ) verfolgt werden. Den Ausgangspunkt bilden Kristalle aus Polystyrolkolloiden, deren Herstellung in Abschnitt 4.1 beschrieben

ist. Diese Kristalle werden in einer DBE mit Siliziumnitrid beschichtet. Als Gasgemisch wird 1 at% Silan in Stickstoff verwendet. Nach der Beschichtung werden die Kristalle entweder direkt einem Pyrolyseschritt unterzogen, um das Polystyroltemplat zu zersetzen, oder es folgt eine weitere Plasmabehandlung in Sauerstoff bzw. Luft, um das Nitrid in Siliziumdioxid umzuwandeln, bevor der Pyrolyseschritt durchgeführt wird (siehe Abb. 6.1, unterer Zweig). Der Plasmareaktor, der sowohl für die Nitridbildung, als auch für die Nitridumwandlung verwendet wird, ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.

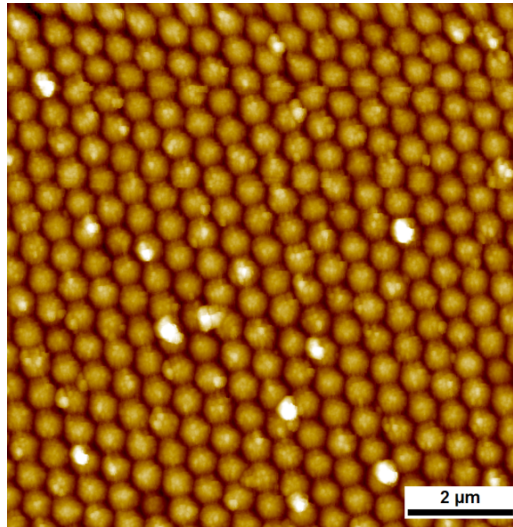
Zu allen später gezeigten Ergebnissen der Plasmabeschichtung wurden zuvor Referenzmessungen durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Anordnung und die chemische Zusammensetzung der Kolloide nahe an den in Kapitel 5 bestimmten Eigenschaften der Referenzprobe liegen. Im Durchschnitt ergab sich dabei folgende chemische Zusammensetzung der Proben vor der Behandlung:  $1,0 \pm 1,2$  at% Molybdän,  $95,2 \pm 3,1$  at% Kohlenstoff und  $3,8 \pm 1,9$  at% Sauerstoff. Die Anordnung der Kolloide unbehandelte Proben spiegelt die der Referenzen aus Abschnitt 5.1 wider.

## 6.1 Nitridbeschichtung im Silanplasma

Für beide in Abb. 6.1 dargestellten Pfade ist der erste Schritt die Beschichtung der kolloidalen Kristalle im Silan-Stickstoff-Plasma. Abb. 6.2 zeigt eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme der Oberfläche eines für 10 s bei 200 hPa beschichteten Kristalls. Anhand des  $100 \mu\text{m}$  großen Ausschnitts wird deutlich, dass die kubisch flächenzentrierte Struktur des ursprünglichen Kristalls nach der Beschichtung erhalten bleibt (gezeigt ist die (111)-Ebene). Die hellen  $200\text{--}600 \text{ nm}$  großen Bereiche deuten auf größere Partikel hin, die sich während des Abscheidenvorgangs auf der Oberfläche abgelagert haben.

Neben diesen Ablagerungen ist in Abb. 6.3 auf der linken Seite eine körnige Struktur an der Oberfläche der Kolloide sichtbar. Die mittlere quadratische Rauheit (RMS-Rauheit) beträgt  $45,1 \text{ nm}$ . Der rechte Bildausschnitt von  $1 \mu\text{m}^2$  zeigt, dass die zuvor erwähnte körnige Struktur die Oberflächen der einzelnen Kolloide vollständig bedeckt. Es handelt sich dabei um Material, das im Plasmaprozess aufgebracht wurde. Die RMS-Rauheit an den Kolloidoberflächen beträgt  $11,5 \text{ nm}$ .

Die Entstehung eines derartigen Abscheidungsproduktes wird von Massines *et al.* bei einer Atmosphärendruck-Glimmentladung in einem Gemisch aus  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  beschrieben. Dort wird von einer partikelartigen Schicht mit einer Rauheit von  $11 \text{ nm}$  gesprochen [113]. Die Forscher äußern die Annahme, dass für die Anbindung zwischen ihrem ebenen Polypropylen-



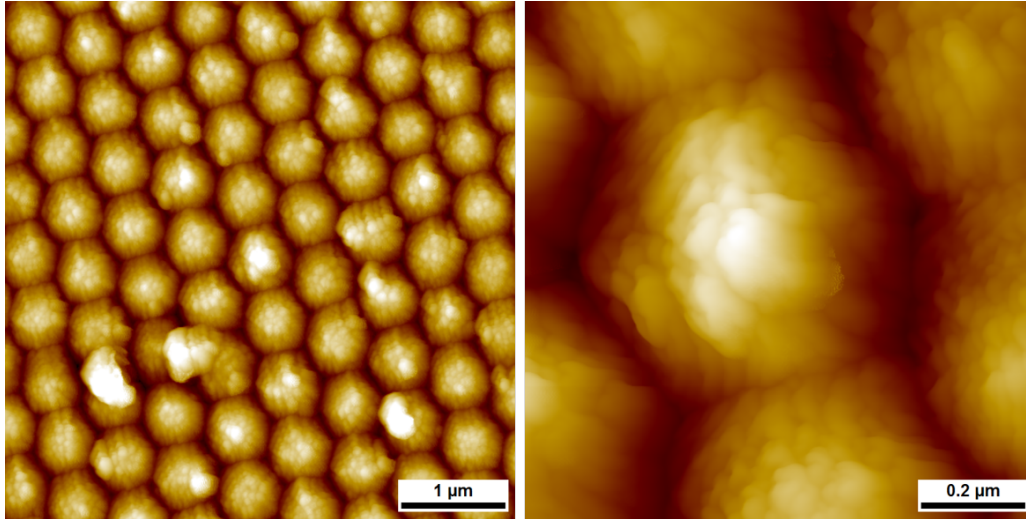
**Abb. 6.2:** Rasterkraftmikroskopieaufnahme von der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls, der für 10 s in einem Gemisch aus Silan und Stickstoff plasmabehandelt wurde. Der Ausschnitt ist  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  groß. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

substrat und der im Plasma erzeugten Beschichtung Bindungen der Form C-N-Si verantwortlich sind [113]. Diese Annahme kann auch im Fall der hier verwendeten Polystyrolkolloide getroffen werden. Das Aufwachsen von Schichten in DBEs unter Partikelbildung wurde nicht nur für Nitride und Oxynitride, sondern ebenso für den Fall  $\text{SiO}_2$ -ähnlicher Schichten beobachtet [109, 111].

Die zuvor beschriebenen Mikroskopiebilder zeigen, dass sich mit der DBE Feststoffschichten aus dem Silan-Stickstoff-Gemisch abscheiden lassen. Für die angestrebte Herstellung dreidimensionaler geordneter makroporöser Materialien durch Abscheidung aus dem Plasma muss gewährleistet sein, dass ausreichend Material in den Freiräumen zwischen den Kolloiden angelagert wird. Nach der zehnssekündigen Abscheidung sind in Abb. 6.3 deutliche Zwischenräume an den Punkten, in denen sich je drei Kolloide am nächsten sind, zu erkennen.

Wird die Behandlungsdauer auf 60 s erhöht, wachsen die Beschichtungen von den Kolloidoberflächen in die Zwischenräume hinein, wie das rechte Bild in Abb. 6.4 belegt. Bei dieser ausgedehnten Abscheidung ist die hexagonale Anordnung der Kolloide immer noch deutlich sichtbar, das zeigt der Vergleich mit dem linken Bild in Abb. 6.4. Die bereits beobachtete körnige Struktur der Feststoffabscheidungen ist auch nach 60-sekündiger Dauer vor-

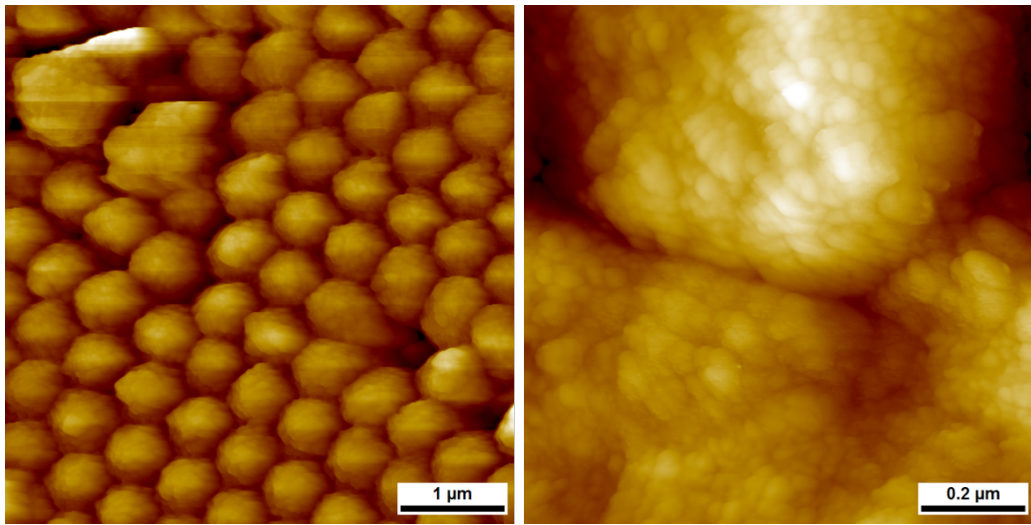
handen. Die Oberfläche scheint feiner gekörnt zu sein. Die RMS-Rauheit von 8,9 nm unterstützt diese Aussage, zeigt aber, dass der Unterschied marginal ist.



**Abb. 6.3:** Rasterkraftmikroskopieaufnahmen von der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls, der für 10 s in einem Gemisch aus Silan und Stickstoff plasmabehandelt wurde. Die Ausschnitte sind  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  (links) bzw.  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  groß. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

Die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Abscheidungsprodukte wurde mit XPS durchgeführt. Ein Problem stellt dabei die Aufladungskorrektur dar. Wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, laden sich isolierende Proben während der XPS-Experimente elektrisch auf. Wenn möglich werden Röntgenphotoelektronenspektren daher auf die Position des aliphatischen Kohlenstoffs korrigiert. Da dieser nicht bei allen untersuchten Proben auftritt, wird in diesem Kapitel auf eine alternative Methode ausgewichen. Für Nitride des Siliziums wird die Stickstoffbande häufig mit einem Anteil bei einer Bindungsenergie von 397,1–397,8 eV angegeben [97, 222–224]. Aufgrund dessen können alle Spektren anhand der Stickstoffbande, die im Folgenden auf 397,5 eV festgelegt wird, um die Aufladung korrigiert werden.

An der Oberfläche eines für 10 s bei 200 hPa beschichteten kolloidalen Kristalls lassen sich Silizium, Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff nachweisen. Die diesen Elementen zugeordneten Banden sind im Übersichtsspektrum in Abb. 6.5 sichtbar. Die Anteile betragen 66,6 at% Silizium, 23,0 at% Stickstoff, 8,5 at% Kohlenstoff und 1,9 at% Sauerstoff. Die Stöchiometrie der Probenoberfläche ist in Abb. 6.11 zusammengefasst und mit Abscheidungs-



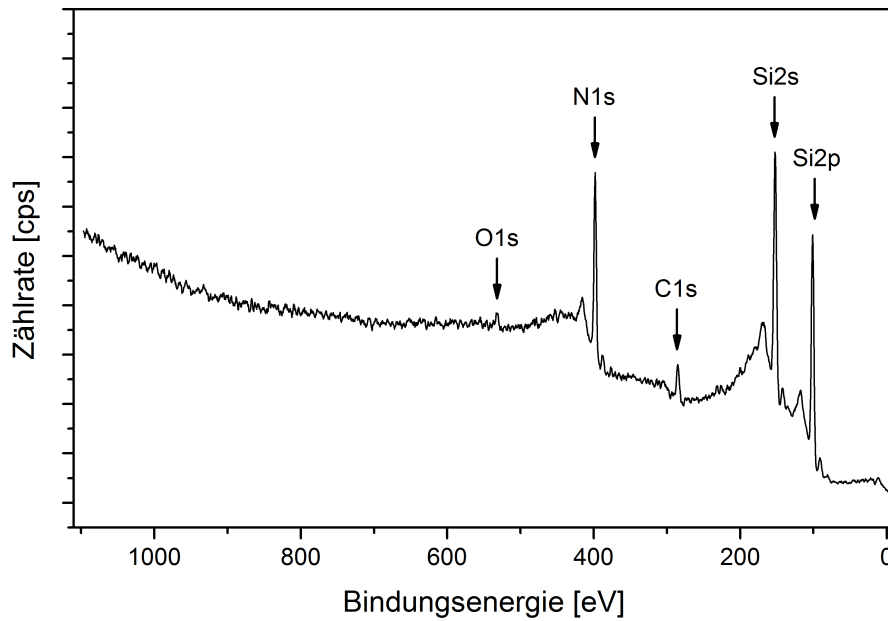
**Abb. 6.4:** Rasterkraftmikroskopieaufnahmen von der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls, der für 60 s in einem Gemisch aus Silan und Stickstoff plasmabehandelt wurde. Die Ausschnitte sind  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  (links) bzw.  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  groß. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

prozessen, die unter anderen Parametern durchgeführt wurden, verglichen. Das Abscheidungsprodukt besteht aus Silizium und Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff sind auf Reste des Kolloidssubstrats zurückzuführen. Für ihren Nachweis an der Oberfläche gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder ist die Dicke der abgeschiedenen Schicht geringer als die Informationstiefe, oder die Abscheidung erfolgte nicht gleichmäßig über die gesamte Kristalloberfläche. Mit Blick auf Abb. 6.3 lässt sich die erste Erklärung ausschließen, die Schicht ist viele Nanometer dick. Gleichzeitig zeigt die Rastermikroskopieaufnahme die Unebenheiten der abgeschiedenen Schicht und lässt damit die zweite Erklärung wahrscheinlicher wirken.

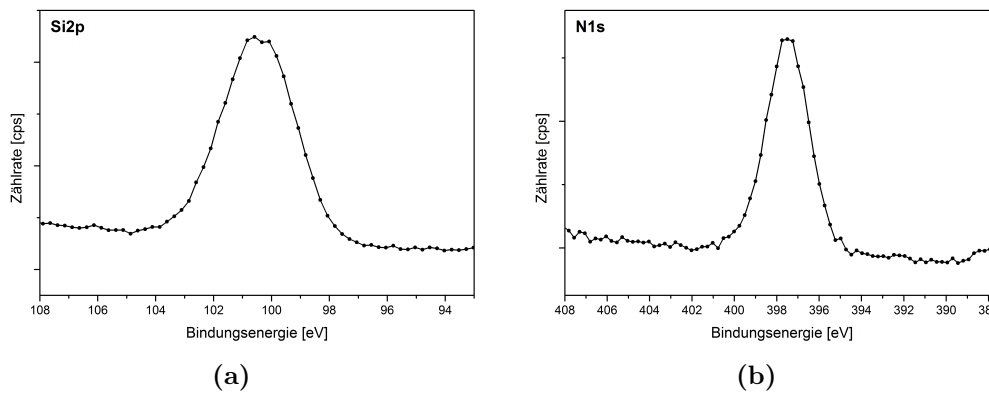
Unter Siliziumnitrid versteht man gemeinhin  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit einem Silizium-Stickstoff-Verhältnis von 0,75. Mit dieser Prämisse liegt die Vermutung nahe, dass die mit PECVD hergestellten Schichten einen ähnlichen Wert für Si/N aufweisen. Dies ist nicht der Fall, das Si/N-Verhältnis weist mit einem Wert von 2,9 auf einen deutlichen Siliziumüberschuss hin. Dass bei verschiedenen Plasmaverfahren keine stöchiometrischen Filme erzeugt werden, ist in der Literatur beschrieben. Es sind Si/N-Verhältnisse zwischen 0,7 und 1,7 angegeben [123–125, 225]. Wie bereits H. Stein bemerkt, weisen im Plasma erzeugte  $\text{SiN}_x$ -Filme fast immer einen Siliziumüberschuss auf [121].

Der Hauptgrund für dieses stark verzerrte Verhältnis ist wahrscheinlich

## 6.1 Nitridbeschichtung im Silanplasma



**Abb. 6.5:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls nach 10 s wahrender Plasmabehandlung in einem Gemisch aus Stickstoff und Silan.



**Abb. 6.6:** Röntgenphotoelektronenspektren des Si2p- und N1s-Bereichs im Stickstoff-/Silanplasma behandelter Polystyrolkolloide.

der Einbau von Wasserstoff in die abgeschiedene Schicht. Wasserstoff kann mit XPS nicht nachgewiesen werden. Wird im Prozessgas  $\text{SiH}_4$  als Siliziumquelle eingesetzt, ist der Einbau von großen Mengen Wasserstoff unausweichlich. Lanford und Rand bezeichnen ihre in einer kapazitiv gekoppelten Entladung abgeschiedenen Schichten als anorganisches Polymer, sogenanntes Polysilazan ( $\text{Si}_x\text{H}_y\text{N}_z$ ) [225]. Den Wasserstoffgehalt ihrer Schichten geben sie mit 19–27 at% an. Auch andere Forscher finden in PECVD-Siliziumnitrid Wasserstoffanteile [121, 122, 125].

Eine Parameterstudie von H. Dun legt nahe, dass bei hohen in das Plasma eingekoppelten Leistungen mehr Stickstoff eingebaut wird. Bei einer Steigerung des Gesamtdrucks steigt zwar die Abscheiderate, der Stickstoffanteil in der resultierenden Schicht sinkt allerdings [124]. In der verwendeten DBE wird mit geringen Leistungen und bei hohem Druck gearbeitet. Das erklärt, gemeinsam mit dem laut Literatur sehr hohen Wasserstoffanteil, warum der nachweisbare Stickstoffanteil so gering ist. Diese Argumentation ist kritisch zu betrachten, da Dun eine RF-Entladung bei Niederdruck verwendet hat und hier eine DBE bei 200 hPa zum Einsatz kommt, die andere Entladungsmechanismen aufweist.

Die Silizium 2p und Stickstoff 1s-Banden zum XPS Übersichtsspektrum aus Abb. 6.5 sind in Abb. 6.6 gezeigt. Die Stickstoffbande mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 2,4 eV enthält einen Anteil, der den Nitriden des Siliziums zugeordnet werden kann, wie bereits bei der Aufladungskorrektur beschrieben. Ungleich schwieriger ist die Aufschlüsselung der Siliziumanteile, die Si2p-Bande weist eine Halbwertsbreite von 3,0 eV auf. Die einzelnen Anteile lassen sich aus den in Abb. 6.6a gezeigten Messdaten nicht zweifelsfrei identifizieren. Das kann entweder an der unzureichenden Auflösung des Spektrometers, der Verbreiterung der Photoelektronenlinien durch Aufladung, oder daran liegen, dass derart viele Siliziumspezies vorhanden sind. Dann ist auch bei besserer Auflösung keine eindeutige Identifikation möglich. Um diesen Sachverhalt aufzuklären, wird eine Referenzprobe mit monochromatisierter Röntgenstrahlung mit hoher Auflösung untersucht. Diese Probe besteht aus einem Aluminiumsubstrat, das bei 200 hPa für 15 s im Silan-Stickstoff-Plasma beschichtet wurde. Aluminium wird verwendet, um Verfälschungen durch ein Siliziumsubstrat zu verhindern. So kann die mittels PECVD abgeschiedene Schicht isoliert untersucht werden.

In Abb. 6.7 ist das an der Oberfläche dieser Referenzprobe aufgenommene Übersichtsspektrum dargestellt. An der Oberfläche sind Silizium, Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff nachweisbar. Die Abwesenheit von Aluminiumspezies an der Oberfläche erlaubt die Folgerung, dass die im Plasma abgeschiedene Schicht geschlossen und von ausreichender Dicke ist. Die Re-



ferenzprobe konnte nicht, wie die anderen Schichten, direkt nach der Plasmaabehandlung, ohne Atmosphärenkontakt untersucht werden. Der Kohlenstoffanteil von 6,1 at% an der Oberfläche resultiert vermutlich aus diesem Transport unter Atmosphäreinfluss, ebenso wie ein Teil des vorhandenen Sauerstoffs. Mit 15,4 at% ist der Sauerstoffanteil zu groß, um allein aus den atmosphärischen Verunreinigungen zu stammen. Das legt die Schlussfolgerung nahe, dass die im PECVD-Verfahren abgeschiedene Nitridschicht unter Atmosphäreinfluss nachoxidiert, es müssen also ungesättigte Bindungen vorhanden gewesen sein. Diese Annahme wird durch das stark unstöchiometrische Verhältnis zwischen Silizium und Stickstoff gestützt.

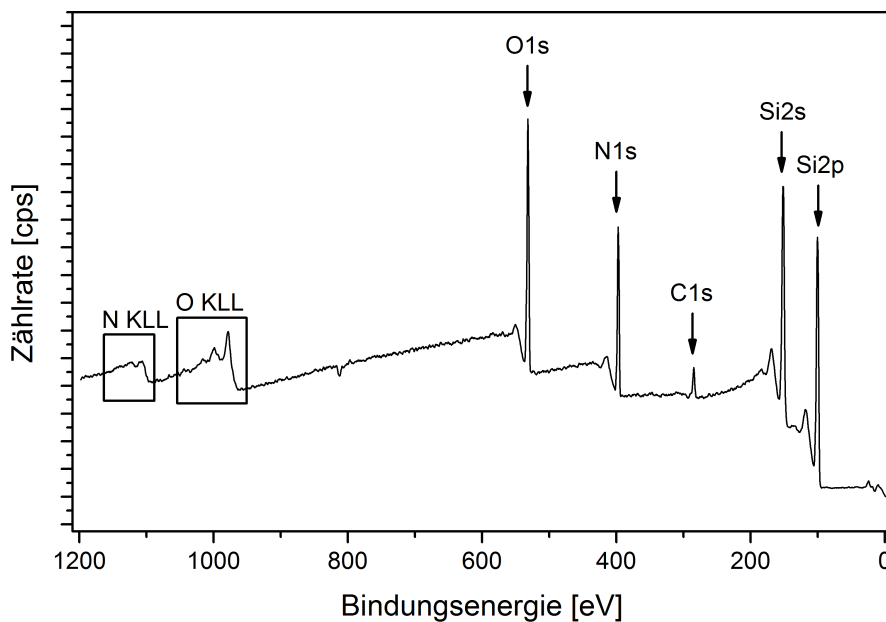
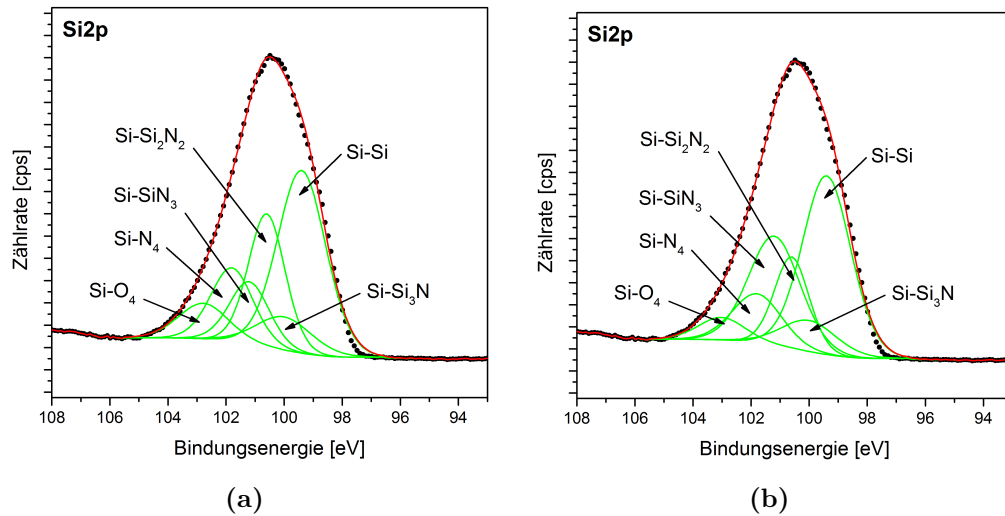


Abb. 6.7: Röntgenphotoelektronenspektrum der  $\text{SiN}_x$ -Referenzoberfläche.

Die zuvor aufgeworfene Frage nach der Identifikation der Siliziumspezies kann mit einem Blick auf die Detailspektren der Silizium 2p-Bande, die in Abb. 6.8 gezeigt sind, beantwortet werden. Dazu müssen die Annahmen bekannt sein, die in der Literatur für Röntgenphotoelektronenspektren von Siliziumnitrid gemacht werden, um diese mit in die mathematische Anpassung an die Messdaten einbeziehen zu können.

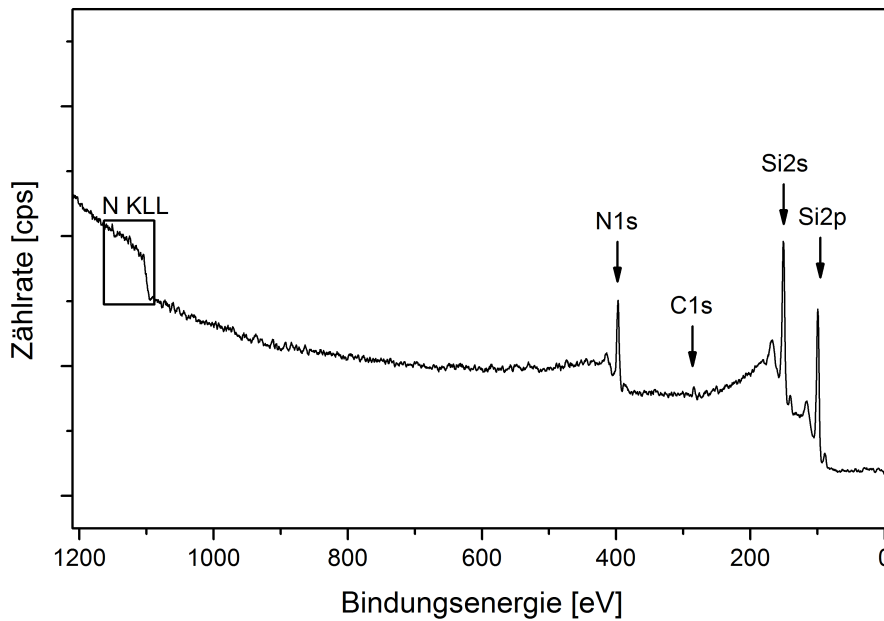
Folgende Spezies werden für Siliziumnitride in Schicht-, Pulver-, und Partikelform, die mit verschiedenen Verfahren hergestellt wurden, vorgeschlagen: metallisches Silizium ( $\text{Si}_{\text{met}}$ ),  $\text{Si}_3\text{N}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [222, 223, 226–228]. Die Angaben der Bindungsenergie für Si2p ( $\text{Si}_{\text{met}}$ ) liegen in den meisten Lite-



**Abb. 6.8:** Röntgenphotoelektronenspektren des Si2p-Bereichs der SiN<sub>x</sub>-Referenzoberfläche. Gezeigt sind unterschiedliche mathematische Anpassungen der Messkurve. Das Gewähren geringer Freiheiten in den Ausgangsparametern führt in (a) und (b) zu stark unterschiedlichen Ergebnissen.

raturstellen im Bereich 99,4–99,6 eV [222, 226, 227, 229, 230]. Die Bindungsenergien der oben genannten Nitridspezies liegen ca. 0,5–0,7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, pro zusätzlichem Stickstoffatom, dass in der Tetraederstruktur an Silizium gebunden ist [118, 222, 226–228, 230]. Nur eine wissenschaftliche Veröffentlichung weicht mit  $\sim 1,2$  eV Verschiebung pro Stickstoffatom in der Tetraederanordnung deutlich davon ab [223]. In Anbetracht der großen Zahl an übereinstimmenden Werten von unterschiedlichen Wissenschaftlern wird für die mathematische Anpassung der Si2p-Spektren in diesem Kapitel dennoch eine Verschiebung von 0,5–0,7 eV benutzt.

Die in Abb. 6.8 gezeigten Si2p-Detaillspektren basieren auf denselben Messdaten. Die mathematische Anpassung wurde in beiden Fällen unter den zuvor beschriebenen Annahmen durchgeführt. Schon geringe Freiheiten bei den Startparametern der Anpassung führen zu einem deutlicher Unterschied in den Anteilen der verschiedenen Siliziumspezies. Am deutlichsten zeigen sich die Unterschiede der zwei Anpassungen in den Anteilen der mit Si-SiN<sub>3</sub> bezeichneten Spezies. Die Notation der Spezies bezieht sich auf die Tetraederkonfiguration und zeigt an, welche vier Atome an das Zentralatom des Tetraeders gebunden sind. Dieser Exkurs zeigt, dass die Siliziumspezies in der Si2p-Bande trotz deutlich besserer Auflösung nicht eindeutig identifiziert werden können, da eine zu große Zahl dieser Spezies nur geringe Bindungs-



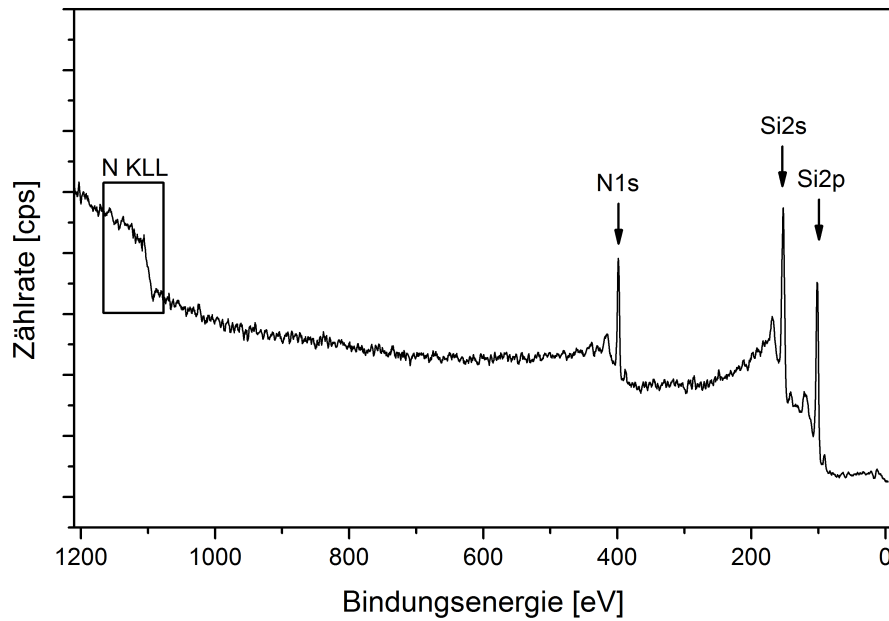
**Abb. 6.9:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines für 60 s bei einem Druck von 200 hPa im Silan-Stickstoff-Gemisch behandelten kolloidalen Kristalls.

energieunterschiede aufweist.

Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel darauf verzichtet, mathematische Anpassungen der Detailspektren anzubieten, diese würden reine Vermutungen darstellen. Dennoch lässt sich aus der Stöchiometrie und vor allem dem Si/N-Verhältnis viel über die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten lernen.

Damit die Sicherheit besteht ausreichend Siliziumnitrid in den Kolloidzwischenräumen abgeschieden zu haben, werden die Parameter Gesamtdruck und Prozessdauer variiert. Die Abbildungen 6.9 und 6.10 zeigen Übersichtsspektren von Abscheidungen, die für 60 s bei 200 hPa bzw. 1000 hPa stattfanden. Im ersten Fall sind an der Oberfläche Silizium, Stickstoff und geringe Anteile Kohlenstoff vorhanden. Die Schicht ist dicker als nach zehnssekündiger Abscheidung. Nach der Beschichtung für 60 s bei 1000 hPa sind nur noch Silizium und Stickstoff an der Oberfläche vorhanden.

Der naheliegende Schluss, dass bei höheren Gesamtdrücken und längerer Behandlungsdauer (hier: 1000 hPa/60 s) immer eine dicke, geschlossene Schicht entsteht, trägt. Betrachtet man die Zusammenfassung verschiedener Oberflächenstöchiometrien in Abb. 6.11, zeigt sich, dass die Unter-



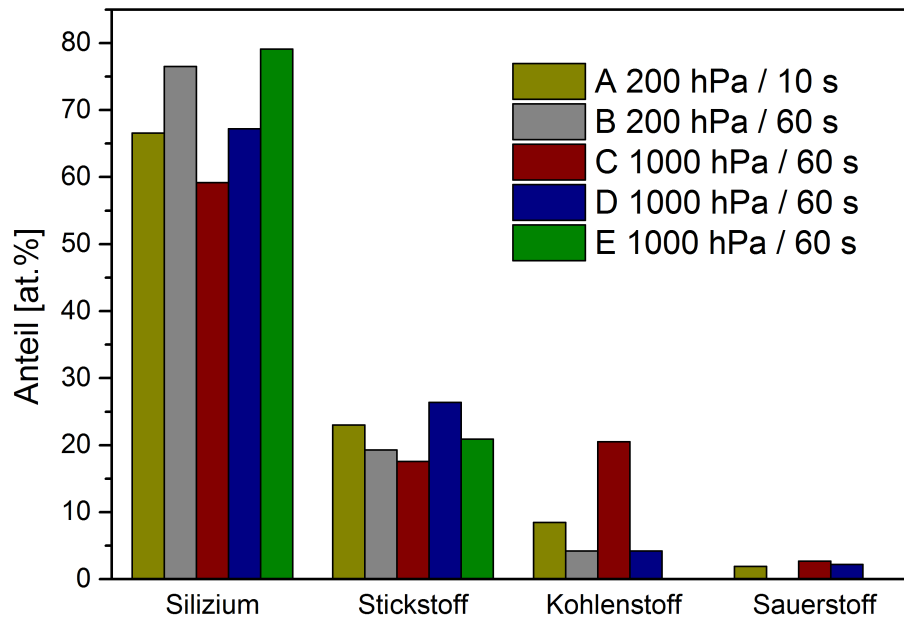
**Abb. 6.10:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines für 60 s bei einem Druck von 1000 hPa im Silan-Stickstoff-Gemisch behandelten kolloidalen Kristalls.

de zwischen den Proben C, D und E, die für 60 s bei 1000 hPa beschichtet wurden, ebenso groß sind, wie zu Proben, deren Beschichtung mit anderen Parametersätzen stattfand. Selbst das Si/N-Verhältnis variiert zwischen 2,5 und 3,8 für die Proben C, D und E. Beschichtungsparameter und Si/N-Verhältnisse verschiedener Proben sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Dementsprechend ist keine systematische Aussage zur Variation der Parameter in den hier gewählten Grenzen möglich. Nichtsdestotrotz ist es gelungen nicht stöchiometrisches Siliziumnitrid auf den kolloidalen Kristallen aus einer DBE abzuscheiden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich die Zwischenräume auf diese Weise auffüllen lassen. An dieser Stelle fehlt allerdings noch der Nachweis, dass die Zwischenräume von der Oberfläche des Kristalls bis hin zum darunterliegenden Kupfersubstrat gefüllt werden.

## 6.2 Nitridumwandlung in Sauerstoff- und Luftplasmen

Wenn die geordnete Struktur nicht aus Siliziumnitrid, sondern aus Siliziumdioxid bestehen soll, lässt sich das abgeschiedene Nitrid in einem Plasmaprozess umbauen. Dieser Prozess kann in der gleichen Anlage durchgeführt

## 6.2 Nitridumwandlung in Sauerstoff- und Luftplasmen

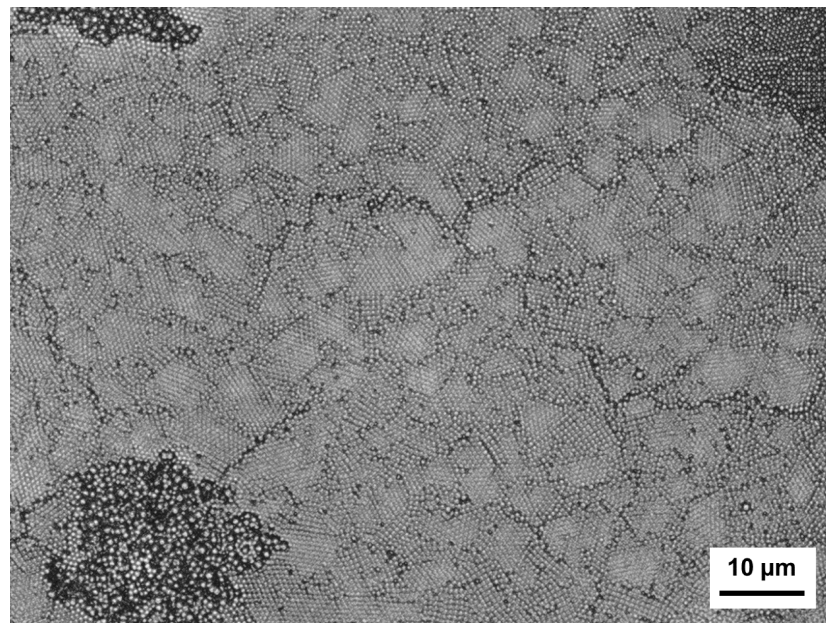


**Abb. 6.11:** Mit XPS bestimmte Stöchiometrie an der Oberfläche kolloidaler Kristalle nach der Beschichtung im Silan/Stickstoff-Plasma. Für die Proben A bis E sind Druck und Behandlungsdauer angegeben.

**Tab. 6.1:** Si/N-Verhältnisse an der Oberfläche kolloidaler Kristalle nach Plas-mabehandlungen in einem Silan-Stickstoff-Gemisch bei unterschiedlichen Drücken und Behandlungsdauern  $t$ .

Druck	Zeit ( $t$ )	Si/N
200 hPa	10 s	2,9
200 hPa	60 s	4,0
1000 hPa	60 s	3,4
1000 hPa	60 s	2,5
1000 hPa	60 s	3,8

werden, wie zuvor die Beschichtung. Bisherige Arbeiten zur Umwandlung von Nitrid in Oxid sind in Abschnitt 2.6.3 beschrieben. Eine Veröffentlichung mit eigener Beteiligung zeigt anhand von mit Siliziumdioxid bedeckten Titandioxid-Nanopartikeln, dass derartige Schichtumwandlungen in dielektrisch behinderten Entladungen in Sauerstoff oder Luft grundsätzlich möglich sind [65].

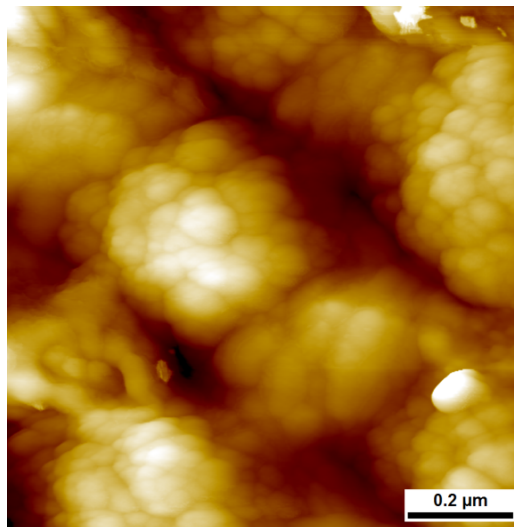


**Abb. 6.12:** Hochauflöstes Konfokalmikroskopiebild eines kolloidalen Kristalls nach einer 60 s währenden Plasmabehandlung in einem Gemisch aus Silan und Stickstoff (1000 hPa;  $\text{SiH}_4:\text{N}_2 \rightarrow 1:99$ ) und darauffolgender 300 s andauernder Behandlung in 200 hPa Sauerstoff. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

In Abb. 6.12 ist ein Konfokalmikroskopiebild der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls dargestellt, das nach einem PECVD-Prozess zur Nitridabscheidung und anschließender Behandlung im Sauerstoffplasma aufgenommen wurde. In der Aufnahme sind die einzelnen Kolloide größtenteils zu erkennen. Die helleren Bereiche kennzeichnen Stellen, an denen das Abscheidungsprodukt beginnt, die oberste Lage der Kolloide zu überdecken. Herstellungsbedingt schwankt die Größe der geordneten Domänen, obwohl sie in dieser Konfokalmikroskopieaufnahme klein ist, zeigt sich, dass die Ordnung des Kristalls innerhalb der Domänengrenzen bei der Prozessierung erhalten bleibt.

## 6.2 Nitridumwandlung in Sauerstoff- und Luftplasmen

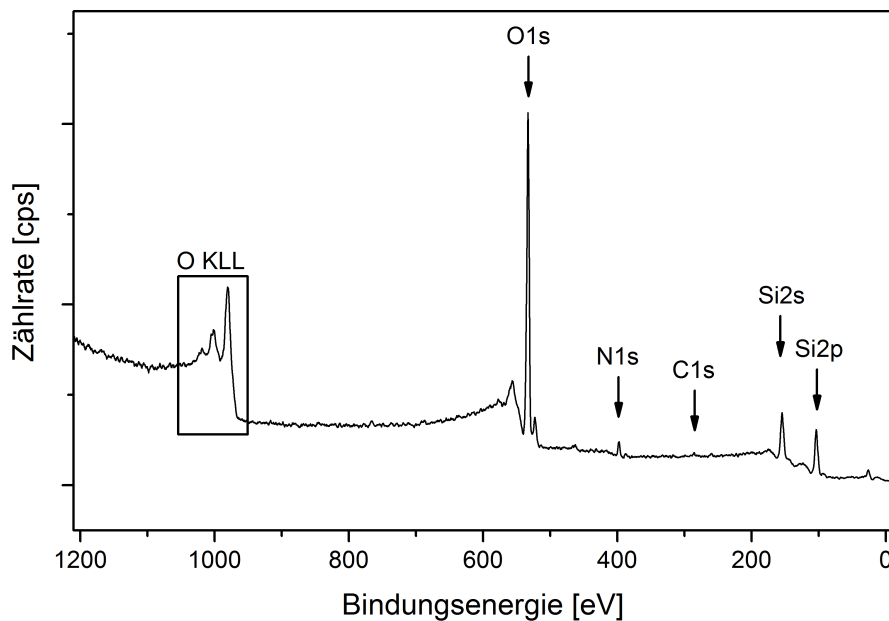
Einen genauen Einblick in die Oberflächentopografie nach der Sauerstoffplasmabehandlung gewährt die Rasterkraftmikroskopieaufnahme in Abb. 6.13. Die Kolloide sind schemenhaft zu erkennen, sie sind, wie bereits nach der Nitridabscheidung, von einer Schicht mit körniger Struktur überdeckt. Die RMS-Rauheit dieser Struktur beläuft sich auf 7,4 nm. Ihr Unterschied zur Oberflächenrauheit vor der Sauerstoffplasmabehandlung liegt damit innerhalb des Fehlerbereichs. Ebenfalls von gleichbleibender Rauheit nach der Sauerstoffplasmabehandlung berichten Saraf *et al.* [131]. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass sich an der äußeren Struktur und der Stabilität des abgeschiedenen Materials nichts geändert hat.



**Abb. 6.13:** Rasterkraftmikroskopieaufnahme von der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls, der für 60 s in einem Gemisch aus Silan und Stickstoff (1000 hPa;  $\text{SiH}_4:\text{N}_2 \rightarrow 1:99$ ) und danach in 200 hPa Sauerstoff 300 s lang plasmabehandelt wurde. Der Ausschnitt ist  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  groß. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)

Das Röntgenphotoelektronenspektrum in Abb. 6.14 wurde nach der Nitridbeschichtung und anschließender Plasmabehandlung bei 200 hPa Sauerstoff aufgenommen. An der Oberfläche sind Silizium, Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden. Der Kohlenstoffanteil ist marginal. Der Stickstoffanteil ist von 20,9 at% vor der Behandlung im Sauerstoffplasma auf 3,8 at% abgesunken. Neu hinzugekommen ist Sauerstoff mit einem Anteil von 58,9 at%. Die Behandlungsparameter und Stöchiometrien sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Der hohe Anteil neu eingebauten Sauerstoffs deutet bereits darauf hin, dass sich Siliziumoxide ausgebildet haben. Aus dem in

Abb. 6.15a dargestellten Si2p-Bereich ist ablesbar, dass neben einer sehr ausgeprägten Spezies bei 103,0 eV im Bereich niedrigeren Bindungsenergien weitere Spezies vorhanden sind, unter anderem bei  $\sim 99,6$  eV. Die Annahme, dass die höherenergetische Spezies in SiO<sub>2</sub> gebundenem Silizium entspricht, wird durch den *chemical shift* dieser Bande um 3,4 eV untermauert. Für diese Verschiebung finden sich in der Literatur Werte von 3,3–4,0 eV [97, 118, 226–228, 230–232]. Die kleineren Anteile niederenergetischer Spezies stammen von geringen Resten an Siliziumnitriden, metallischem Silizium und an Wasserstoff gebundenem Silizium. Anhand von Referenzmessungen wurde bereits gezeigt, warum eine eindeutige Identifikation dieser Spezies nicht möglich ist. Die Röntgenphotoelektronenspektren zeigen, dass während der Prozessierung im Sauerstoffplasma im wesentlichen SiO<sub>2</sub> entstanden ist. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium beläuft sich bei reinem Siliziumdioxid auf den theoretischen Wert von 2. An der untersuchten Probenoberfläche lag dieser Wert bei 1,65 wie der Tab. 6.3 zu entnehmen ist. Dies ist vermutlich auf den Restwasserstoffanteil in der Schicht zurückzuführen, da sich der Wasserstoffanteil einer Nitridschicht nach einer Sauerstoffplasmabehandlung nicht gravierend verringert [131].



**Abb. 6.14:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls nach Nitridbeschichtung und dessen Umwandlung in einem 300 s währenden Sauerstoffplasma (200 hPa).



## 6.2 Nitridumwandlung in Sauerstoff- und Luftplasmen

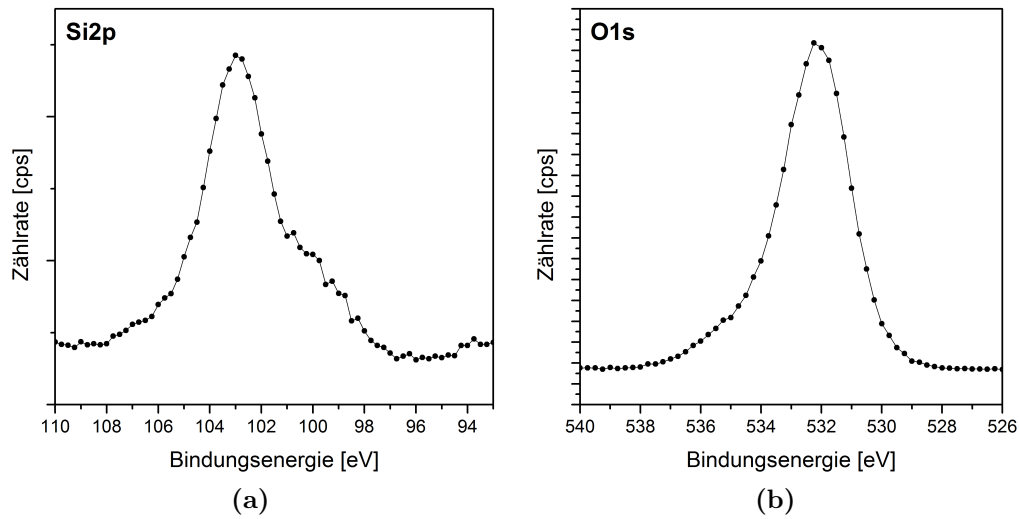


Abb. 6.15: Röntgenphotoelektronenspektren des Si2p- und O1s-Bereichs nach der Umwandlung der Nitridschicht im Sauerstoffplasma.

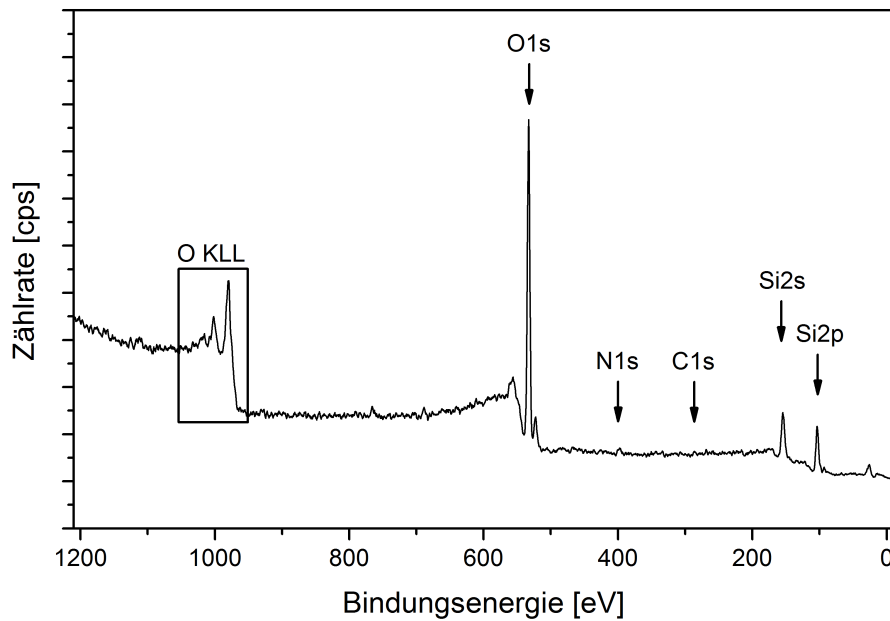
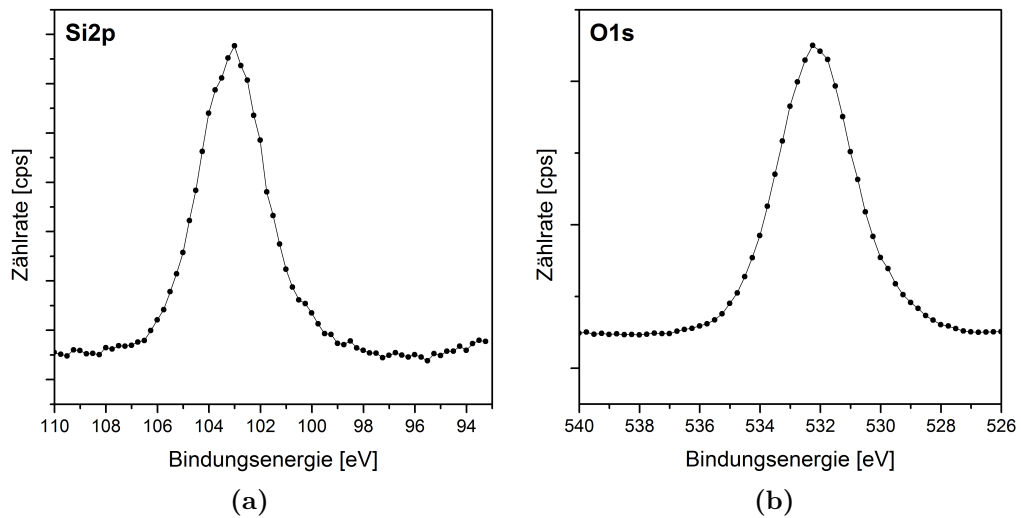


Abb. 6.16: Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls nach Nitridbeschichtung und dessen Umwandlung in einem 300 s währenden Luftplasma (200 hPa).



**Abb. 6.17:** Röntgenphotoelektronenspektren des Si2p- und O1s-Bereichs nach der Umwandlung der Nitridschicht im Luftplasma.

Wenn für die Nitridumwandlung auf hochreinen Sauerstoff verzichtet werden könnte, wäre es möglich, Prozesskosten einzusparen und für den zweiten Prozessschritt auf Sauerstoffzuleitungen zu verzichten. Alternativ wurde deshalb für die Umwandlung eine DBE an Luft getestet. Das nach dem Luftplasma aufgenommene Röntgenphotoelektronenspektrum ist in Abb. 6.16 gezeigt. An der Oberfläche sind Silizium, Stickstoff und Sauerstoff vorhanden. Der Kohlenstoffanteil und der Stickstoffanteil sind marginal. Der Sauerstoffanteil ist auf 62,4 at% angestiegen. Das Sauerstoff-Silizium-Verhältnis beträgt nach der Plasmabehandlung in Luft 1,85 und liegt damit dicht am Literaturwert für Siliziumdioxid. Dass tatsächlich  $\text{SiO}_2$  entstanden ist, lässt sich aus den Detailspektren in Abb. 6.17 ermitteln. Der *chemical shift* liegt mit 3,7 eV innerhalb der Grenzen der Literaturwerte. Wiederum sind im Si2p-Bereich bei niedrigeren Bindungsenergien Anteile vorhanden, die nicht eindeutig identifiziert werden können. Sie lassen sich Siliziumnitriden, metallischem oder an Wasserstoff gebundenem Silizium zuordnen. Der Anteil dieser niederenergetischen Spezies ist nach der Luftplasmabehandlung geringer verglichen mit der Sauerstoffplasmabehandlung, das zeigt sich bei einem Vergleich der Spektren in Abb. 6.15a und Abb. 6.17a. Eine Plasmabehandlung in Luft ist also geeignet, um die Sauerstoffplasmabehandlung zur Umwandlung von Siliziumnitriden in Siliziumdioxid zu ersetzen.

Tab. 6.2 listet die Stöchiometrien verschiedener Oberflächen auf, die nach

**Tab. 6.2:** Zusammensetzung der Probenoberflächen nach der Nitridumwandlung in Sauerstoff- bzw. Luftplasmen. Die Proben A-D wurden einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, die Proben E und F einem Luftplasma. Die Elementanteile sind in Atomprozent angegeben.

Probe		A	B	C	D	E	F
Nitrid	Druck [hPa]	1000	1000	1000	1000	200	200
	Dauer [s]	60	60	60	330	120	300
Oxid	Druck [hPa]	200	1000	1000	1000	200	200
	Dauer [s]	300	60	60	60	300	300
Elemente	Si2p	35,6	31,2	34,3	33,1	33,8	34,1
	C1s	1,7	8,6	4,8	3,6	3,0	1,8
	N1s	3,8	5,2	3,7	1,8	0,8	3,1
	O1s	58,9	55,0	57,2	61,5	62,4	61,0

der Nitridabscheidung in Sauerstoff oder Luft zu Oxidschichten umgewandelt wurden. Zum Vergleich sind die Parameter der Plasmaprozesse angegeben. Aus der Tabelle lässt sich ableiten, dass sowohl Sauerstoff- als auch Luftplasmabehandlungen trotz der stark schwankenden Nitridzusammensetzungen zu sehr ähnlichen Oxidschichten führen, deren Sauerstoffanteile zwischen 55,0 at% und 62,4 at% liegen. Dieses Angleichen der Zusammensetzungen wird anhand des O/Si-Verhältnisses noch deutlicher, der Mittelwert aller Proben beträgt 1,79 mit einer Standardabweichung von nur 0,07. Vor allem die beiden luftplasmabehandelten Proben E und F weisen nahezu übereinstimmende Oberflächenstöchiometrien auf.

## 6.3 Pyrolyseschritt

Nachdem sowohl die Herstellung der kolloidalen Kristalle und die Abscheidung der Siliziumnitridschichten im PECVD-Prozess als auch die Umwandlung in SiO<sub>2</sub> im Sauerstoff- oder Luftplasma gelungen sind, fehlt zur Erzeugung einer 3DOM-Struktur nur noch das Herauslösen der Polystyrolkolloide aus dem Verbund. Dazu werden die Proben in einem Ofen für 4,5 h bei 550 °C getempert. Aufheiz- und Abkühlrate betragen  $\sim 1,5 \text{ °C min}^{-1}$ . Diese Prozedur zur pyrolytischen Zersetzung der Kolloide basiert auf einer Veröffentlichung von A. Imhof [233]. Überprüft werden muss, ob die Struktur nach der Pyrolyse tatsächlich Hohlräume aufweist und ob diese Hohlräume sich bis auf das darunterliegende Kupfersubstrat, auf dem die kolloidalen

**Tab. 6.3:** Sauerstoff-Silizium-Verhältnis nach der Umwandlung der Nitridbeschichtung in Sauerstoff- bzw. Luftplasmen.

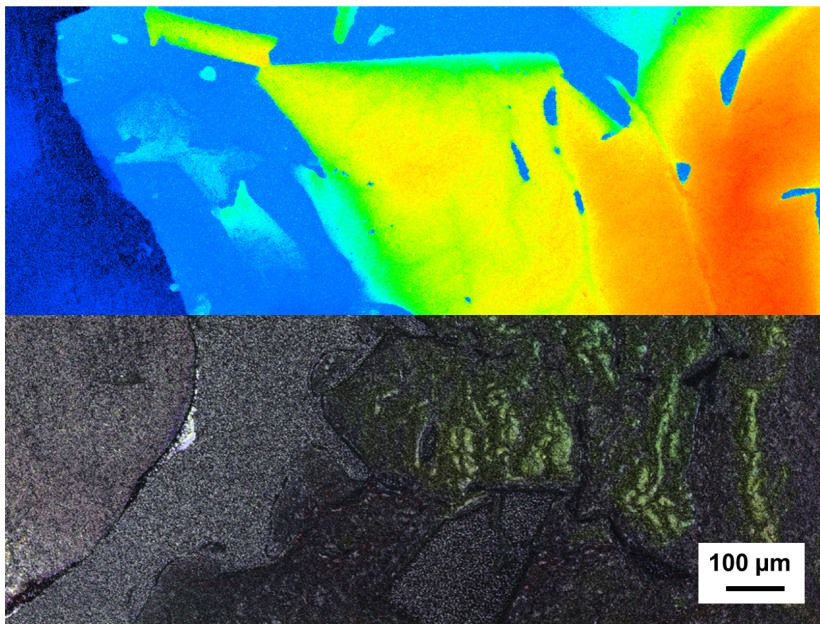
Nitridbeschichtung		Nitridumwandlung		O/Si
Druck [hPa]	Dauer [s]	Druck [hPa]	Dauer [s]	
Sauerstoff				
1000	60	200	300	1,65
1000	60	1000	60	1,76
1000	60	1000	60	1,67
1000	330	1000	60	1,86
Luft				
200	120	200	300	1,85
200	300	200	300	1,79

Kristalle erzeugt wurden, fortpflanzen.

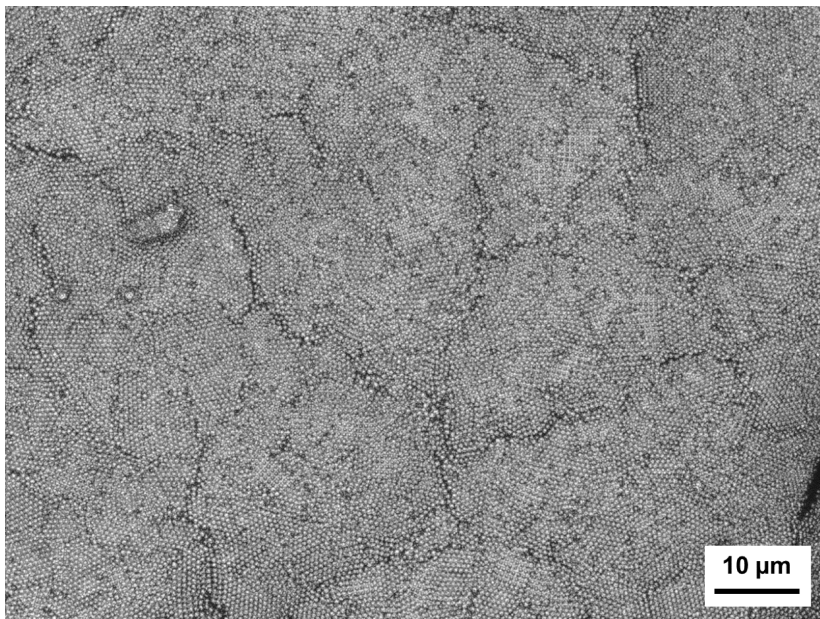
In Abb. 6.18 ist eine CLSM-Aufnahme gezeigt, die nach der Pyrolyse eines kolloidalen Kristalls entstanden ist. Der obere Bereich stellt die Topografie der Oberfläche mittels der aus dem CLSM-Experiment gewonnenen Höheninformationen dar. Im unteren Bereich sind Laseraufnahme und die Weitfeld-Mikroskopieaufnahme überlagert. Der linke, dunkelblau dargestellte Bereich ist das Kupfersubstrat. An der folgenden Kante beginnt der beschichtete und der Pyrolyse unterzogene Kristall, erst als glatte, flach auf dem Substrat liegende Schicht, weiter rechts wird diese Schicht wellig. Dies ist im Höhenbild anhand der veränderten Farbigkeit deutlich zu sehen.

Das mit höherer Auflösung aufgenommene CLSM-Bild in Abb. 6.19 macht die einzelnen, aus der PECVD-Schicht bestehenden Hohlkugeln sichtbar. Auch nach der Pyrolyse bleiben die bereits beobachteten Domänen erhalten. Der Großteil der sichtbaren Kugeln weist eine hexagonale Anordnung auf, einige hellere Bereiche sind stärker vom abgeschiedenen Material bedeckt. Anzumerken ist, dass Regionen existieren, die wirken, als wäre eine quadratische Struktur vorhanden. Derartige Strukturen können beim Wachstum des kolloidalen Kristalls an den Grenzen zweier hexagonal geordneter Regionen entstehen [234].

Neben diesen Strukturänderungen sind dunkle Stellen erkennbar, an denen einzelne Kolloide fehlen. Obwohl derartige Fehlstellen auch im unbehandelten Kristall vorkommen, ist ihre Dichte hier höher. Dies lässt darauf schließen, dass die abgeschiedene Schicht auf einigen Kolloiden derart dünn war, dass Kolloid und Überzug bei der Pyrolyse zerstört wurden. Die en-



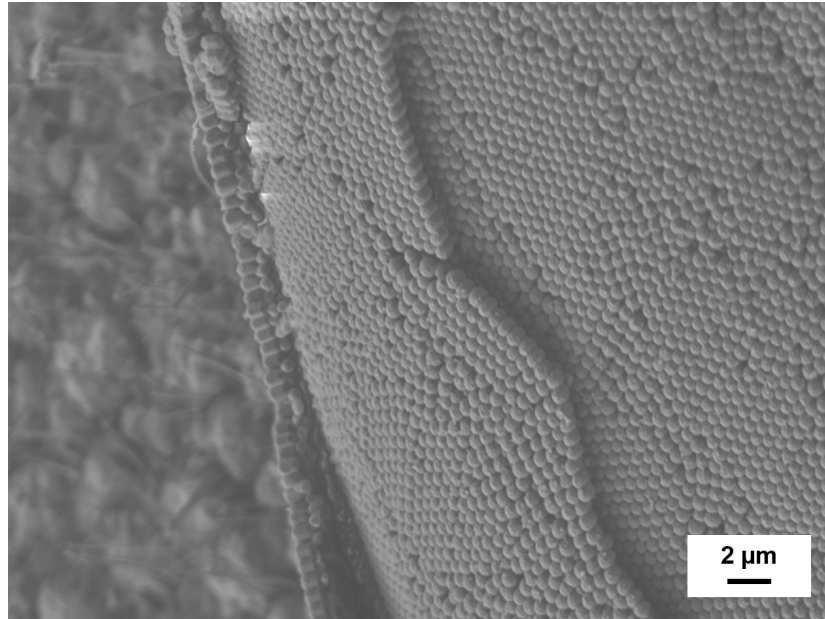
**Abb. 6.18:** Konfokalmikroskopiebild eines kolloidalen Kristalls nach der Pyrolyse. Die Farbgebung zeigt die Höhenunterschiede von maximal 200 µm. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)



**Abb. 6.19:** Hochaufgelöstes Konfokalmikroskopiebild eines kolloidalen Kristalls nach der Pyrolyse bei 550 °C für 4,5 h. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)



standenen Löcher wirken wie Fehlstellen.

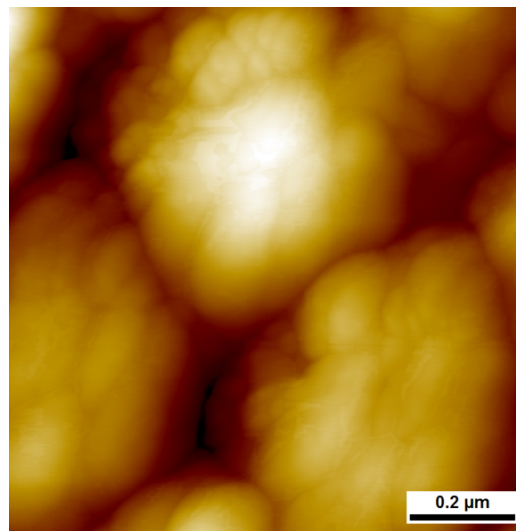


**Abb. 6.20:** Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines mit Siliziumdioxid beschichteten und einer Pyrolyse unterzogenen kolloidalen Kristalls, gezeigt ist einer der unter Abb. 6.18 beschriebenen hochgewellten Bereiche. (Aufnahme: R. Gustus, IEPT)

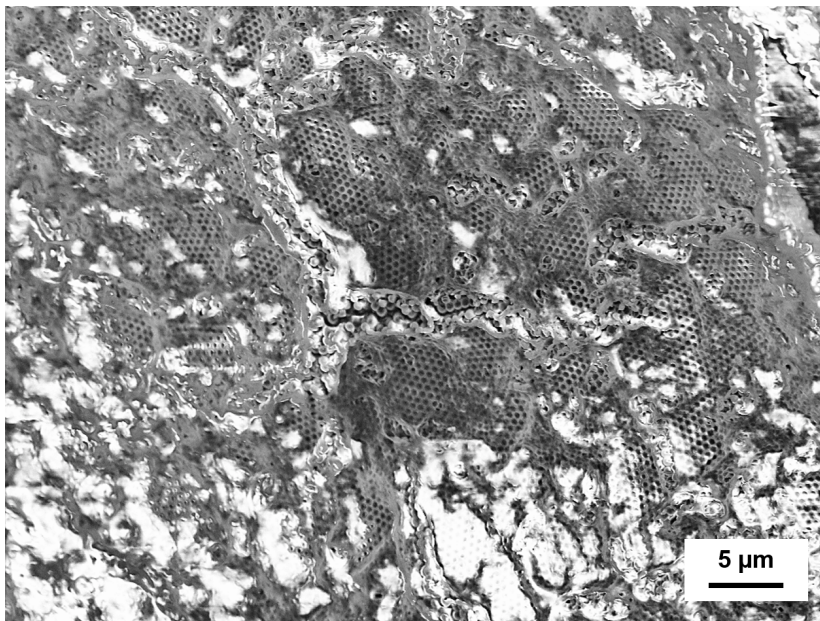
Die gestiegene Zahl dieser Fehlstellen ist auch in Abb. 6.20 zu beobachten. Es handelt sich um ein REM-Bild. Für diese Aufnahme wurde die 3DOM-Schicht von der Oberfläche des Kupfersubstrats abgetrennt. Dabei splitterte die Probe aufgrund der festen Anbindung an das Substrat. Die entstandenen Splitter wurden in verschiedenen Positionen mit Silberleitlack auf einem Probenträger befestigt, um REM-Untersuchungen zu ermöglichen. Das Bild zeigt die Oberseite eines dieser Splitter. Es ist erkennbar, dass die Struktur des vormaligen kolloidalen Kristalls auch nach der Pyrolyse erhalten bleibt.

Die Rasterkraftmikroskopieaufnahme in Abb. 6.21 zeigt von abgedecktem Material überdeckte Kolloide, die Oberfläche weist eine Rauheit von 5,0 nm auf. Dies ist etwas geringer als vor der Pyrolyse, dort betrug die Oberflächenrauheit 7,4 nm. Der Prozess scheint also die Rauheit des abgedeckten  $\text{SiO}_2$  zu verringern. Ob diese Verringerung mit Umordnungsprozessen durch die erhöhte Temperatur oder das Auffüllen der Unebenheiten mit Material zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Nachdem gezeigt ist, dass die äußere Struktur des vormaligen Kristalls



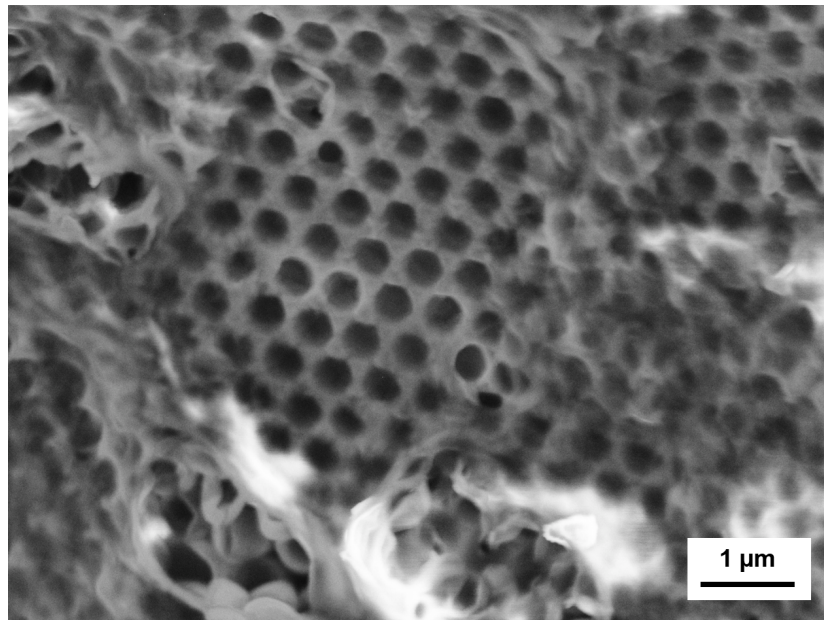
**Abb. 6.21:** Rasterkraftmikroskopieaufnahme von der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls nach der Pyrolyse bei 550 °C für 4,5 h. Der Ausschnitt ist  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  groß. (Aufnahme: J. Meuthen, IEPT)



**Abb. 6.22:** Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines mit Siliziumdioxid beschichteten und einer Pyrolyse unterzogenen kolloidalen Kristalls, gezeigt ist die nach dem Ablösen vom Kupfersubstrat freigelegte Rückseite des Kristalls. (Aufnahme: R. Gustus, IEPT)

nach der Pyrolyse erhalten bleibt, zeigt Abb. 6.22, dass das Material bis auf das Substrat Hohlräume aufweist. Die REM-Aufnahme zeigt die Unterseite eines Splitters. Bereichsweise ist zu sehen, dass hexagonal angeordnete Hohlräume entstanden sind, die zuvor von Polystyrolkolloiden besetzt waren. Das Polystyrol wurde also bis hin zum Substrat aus der Probe entfernt. Die hellen Bereiche in der Abbildung, die die Hohlstruktur überdecken, sind Reste des Kupfersubstrats, wie später mit EDX gezeigt wird. Daran wird deutlich, wie fest Substrat und 3DOM-Material vor dem Abtrennen miteinander verbunden waren.

Wie exakt die Anordnung der Hohlräume tatsächlich ist, zeigt Abb. 6.23 im Detail. Insgesamt ist die Hohlstruktur in sich stabil, das beweisen die REM-Aufnahmen 6.20 und 6.22, die beide an frei stehenden Splittern des 3DOM-Materials aufgenommen sind. Wie sich die Strukturen unter Last verhalten, wurde nicht getestet.



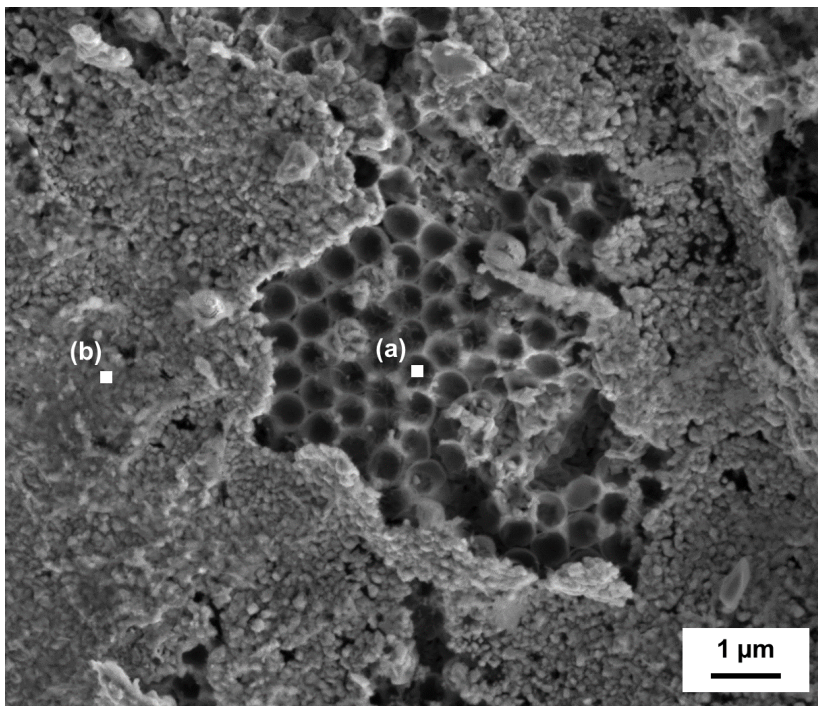
**Abb. 6.23:** Ausschnitt aus der in Abb. 6.22 gezeigten Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der freigelegten Rückseite eines kollektiven Kristalls nach der Pyrolyse. (Aufnahme: R. Gustus, IEPT)

Um herauszufinden, aus welchem Material die verschiedenen Bereiche an der Unterseite des in Abb. 6.22 gezeigten Splitters sind, kommt EDX zum Einsatz. Die REM-Aufnahme in Abb. 6.24 zeigt zwei Bereiche. Mit (a) sind die durch  $\text{SiO}_2$  abgegrenzten Hohlräume des 3DOM-Materials bezeichnet.



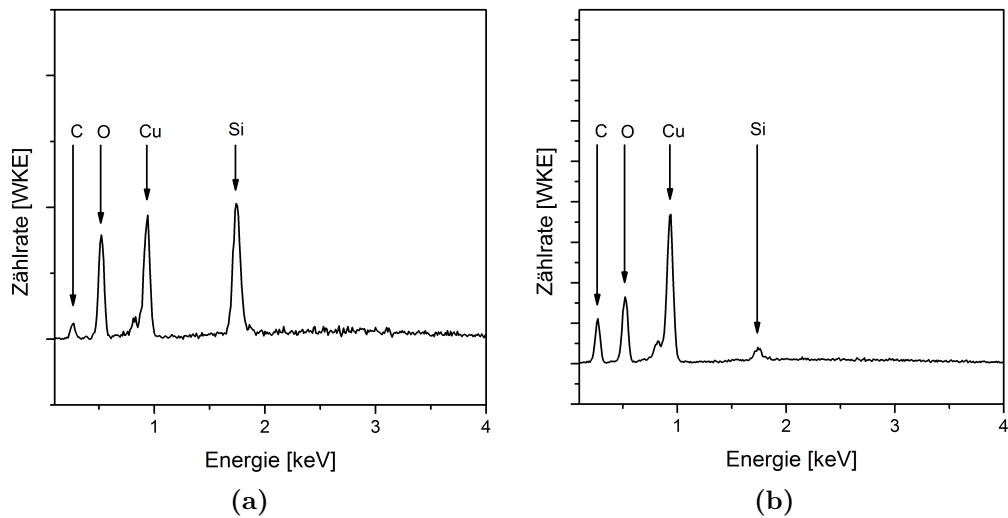
Der Bereich (b) hingegen bezeichnet Reste des Kupfersubstrats.

Die an den Stellen (a) und (b) aufgenommenen EDX-Spektren sind in Abb. 6.25 gezeigt. Beide Spektren weisen in den Proben Kohlenstoff, Sauerstoff, Kupfer und Silizium nach. Deren Anteile unterscheiden sich zwischen beiden Positionen stark. Während im Bereich der Hohlkugeln (a) sehr viel Silizium und Sauerstoff zu finden sind, zeigt sich an (b) besonders viel Kupfer, relativ hohe Anteile an Kohlenstoff und Sauerstoff, sowie fast kein Silizium. Diese Beobachtungen stützen die Interpretation, dass der Bereich der Hohlkugeln (a) aus  $\text{SiO}_2$  und der Bereich der Substratreste (b) hauptsächlich aus Kupferoxid besteht.



**Abb. 6.24:** Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines mit Siliziumdioxid beschichteten und einer Pyrolyse unterzogenen kolloidalen Kristalls, nach dem Ablösen vom Kupfersubstrat. Die weiß gekennzeichneten Rechtecke sind EDX-Messpunkte im Bereich der Hohlkugeln (a) und der Substratreste (b). (Aufnahme: I. Ratschinski, INW)

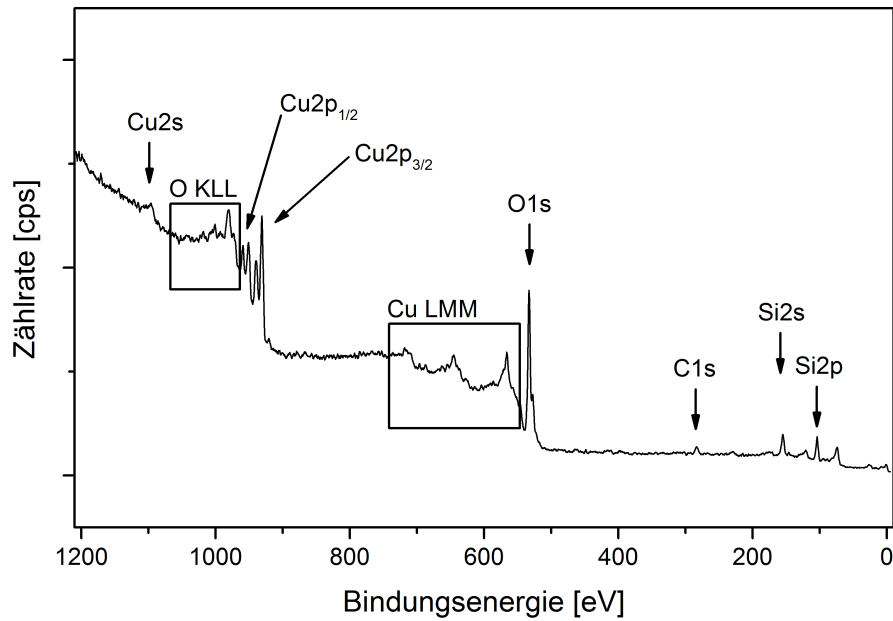
Die Zusammensetzung der gesamten Probenoberfläche wurde vor dem Abtrennen der Splitter mit XPS analysiert. Das entsprechende Röntgenphotoelektronenspektrum ist in Abb. 6.26 dargestellt. An der Oberfläche sind 55,0 at% Sauerstoff, 24,8 at% Silizium, 9,6 at% Kohlenstoff und 10,6 at%



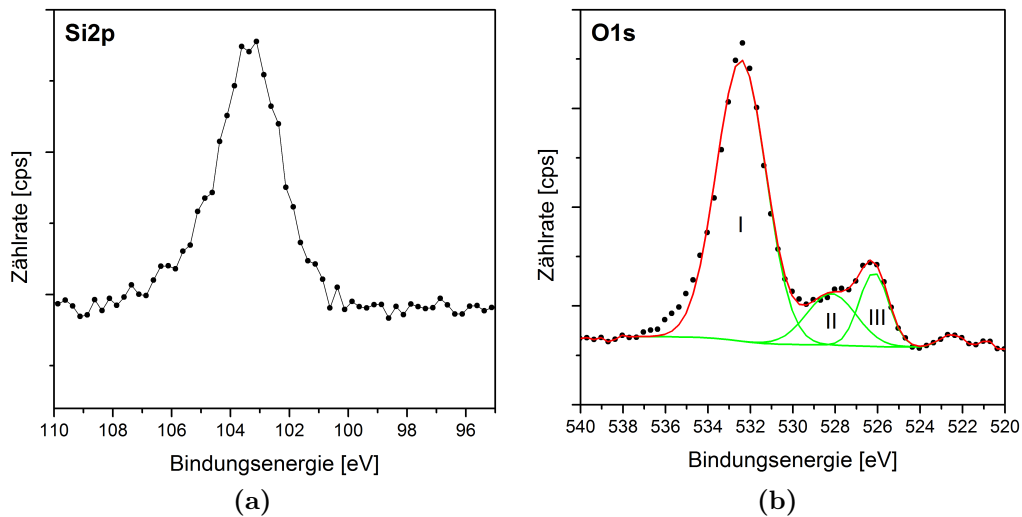
**Abb. 6.25:** Nach der Pyrolyse des plasmabeschichteten kolloidalen Kristalls aufgenommene EDX-Spektren. Die Messbereiche sind in Abb. 6.24 gekennzeichnet. Spektrum (a) kann dem Bereich der Hohlkugeln zugeordnet werden, Spektrum (b) dem Bereich der Substratreste.

Kupfer vorhanden. Abb. 6.27 bildet die Detailspektren des Si2p- und O1s-Bereichs nach der Pyrolyse ab. Der *chemical shift* des Siliziumanteils beträgt 3,8 eV und liegt damit innerhalb des in der Literatur angegebenen Bereichs für SiO<sub>2</sub>. Die Sauerstoffbande weist mehrere Anteile auf. Der Hauptanteil (I) entfällt auf den an Silizium gebundenen Sauerstoff. Die Anteile (II) und (III) können Kupferoxiden zugeordnet werden. Dabei ist wahrscheinlich, dass die Oxidbanden mit an Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff überlagert sind. Werden diese Anteile, die etwa ein Viertel des vorhandenen Sauerstoffs ausmachen, nicht mit berücksichtigt, ergibt sich ein O/Si-Verhältnis von 1,66. Dieser Wert liegt ca. 10 % unterhalb des Mittelwerts der Proben vor der Pyrolyse.

Der während des Pyrolyseprozesses aus der SiO<sub>2</sub>-Struktur herausgelöste Kohlenstoff hat sich teilweise an der Oberfläche des entstandenen 3DOM-Materials angesammelt. Das zeigen die REM-Aufnahmen in den Abbildungen 6.28 und 6.29. Die Strukturen in beiden Abbildungen sind sehr unterschiedlich, Abb. 6.28 zeigt Drähte mit Durchmessern von einigen hundert Nanometern, während Abb. 6.29 eine schuppenartige Struktur zeigt. Die AES-Spektren in Abb. 6.30 weisen nach, dass beide Strukturen vornehmlich aus Kohlenstoff bestehen, es existieren nur sehr geringe Sauerstoffanteile auf

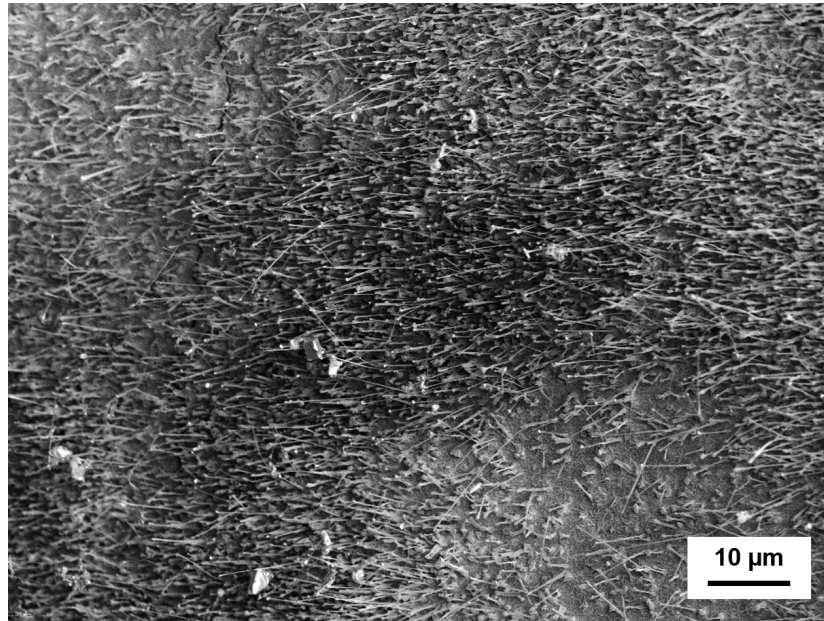


**Abb. 6.26:** Röntgenphotoelektronenspektrum der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls nach Pyrolyse bei 550 °C.



**Abb. 6.27:** Röntgenphotoelektronenspektren des Si2p- und O1s-Bereichs nach der Pyrolyse.

beiden Oberflächen.



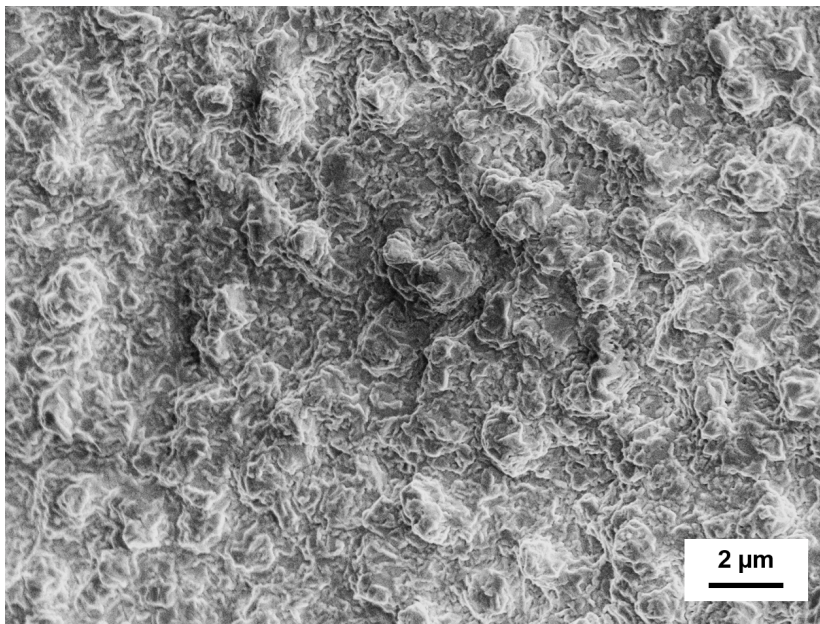
**Abb. 6.28:** Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Oberflächenbereichs des im Pyrolyseprozess behandelten kolloidalen Kristalls. Die entstanden Drähte sind Kohlenstoffrückstände. (Aufnahme: R. Gustus, IEPT)

Um aufzuklären, warum die Kohlenstoffüberreste der Polystyrolkolloide derart unterschiedliche Strukturen bilden, wurden weitere Splitter der 3DOM-Materialien mit REM analysiert. Abb. 6.31 zeigt eines der entstandenen Bilder. Im Untergrund ist die aus Abb. 6.29 bekannte schuppenartige Struktur zu sehen. Darüber beginnen Kohlenstoffdrähte zu wachsen. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich bei den Strukturen in Abb. 6.28 und Abb. 6.29 um unterschiedliche Stadien im Wachstum der Kohlenstoffablagerungen handelt.

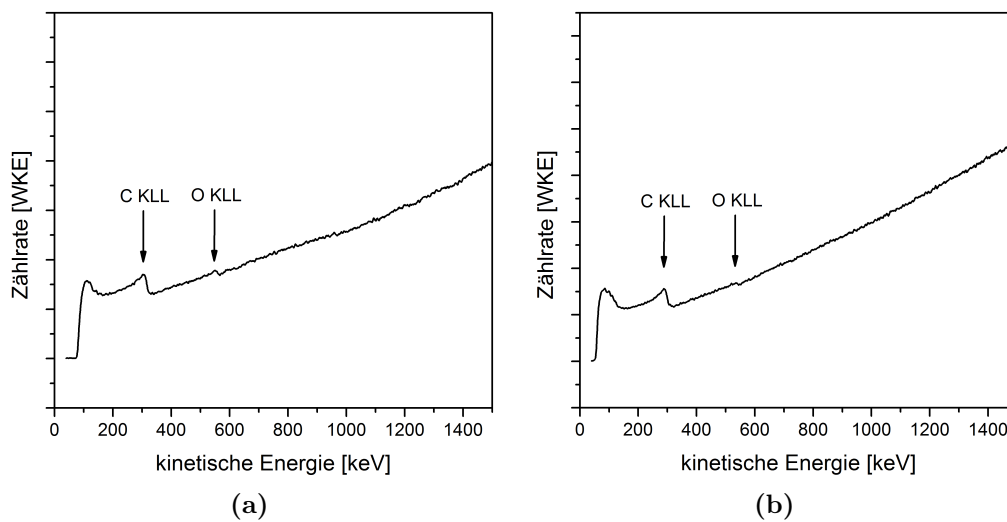
## 6.4 Einordnung der Ergebnisse

Die Herstellung eines 3DOM-Materials mittels Selbstorganisation sphärischer Kolloide und PECVD-Beschichtung ist gelungen. Es wurden Strukturen aus Siliziumnitrid und -oxid hergestellt, das Verfahren lässt sich auch auf andere Materialien, die aus dem Plasma abgeschieden werden können, ausdehnen. Im Vergleich mit den in der Einleitung des Kapitels aufgezählten Methoden zum Füllen der Kolloidzwischenräume birgt die Materialabscheidung in einer dielektrisch behinderten Entladung viele Vorteile. Neben der

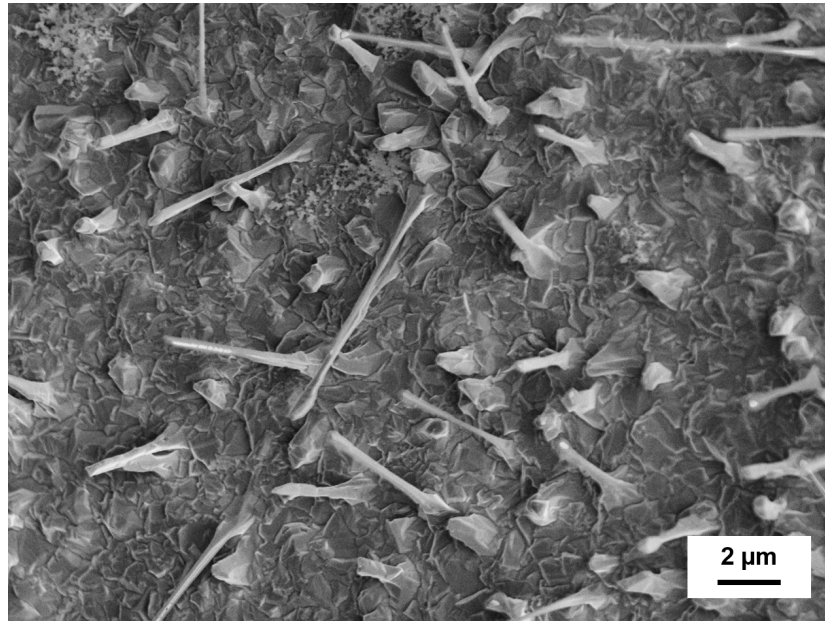




**Abb. 6.29:** Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Oberflächenbereichs des im Pyrolyseprozess behandelten kolloidalen Kristalls. Die entstandenene, scheinbar kristallinen Strukturen sind Kohlenstoffrückstände. (Aufnahme: R. Gustus, IEPT)



**Abb. 6.30:** Nach der Pyrolyse des plasmabeschichteten kolloidalen Kristalls aufgenommene AES-Spektren. Spektrum (a) kann dem in Abb. 6.28 gezeigten Bereich zugeordnet werden, Spektrum (b) dem Bereich der Abb. 6.29.



**Abb. 6.31:** Rasterelektronenmikroskopieaufnahme zur Verdeutlichung des Wachstums von Nanodrähten auf der Kristalloberfläche während des Pyrolyseprozesses. (Aufnahme: R. Gustus, IEPT)

bereits angesprochenen Materialvielfalt, die nichtleitende Materialien beinhaltet, welche nicht mit elektrochemischen Prozessen abgeschieden werden können, ist eine mögliche Abscheidung bei Atmosphärendruck für spätere Anwendungen verlockend. Sie ermöglicht kontinuierliche Prozesse. Zu beachten ist dabei, dass einige Präkursoren, wie auch  $\text{SiH}_4$  nicht zur Anwendung kommen können, wenn die Gefahr des direkten Atmosphärenkontakts besteht. Der CVD gegenüber hat die vorgestellte Methode den Vorteil, dass die Abscheidung bei Raumtemperatur stattfinden kann. Beide Verfahren teilen das Problem, dass Präkursormoleküle ab einer bestimmten Raumfüllung nicht mehr nachfließen können. Damit besteht grundsätzlich die Gefahr, dass das 3DOM-Gerüst aufgrund unvollständiger Wände instabil wird. Im vorliegenden Fall konnte diese Befürchtung entkräftet werden.

In der Anwendung des 3DOM-Materials könnten die Kohlenstoffreste, die nach der Pyrolyse an der Oberfläche angelagert werden, störend wirken. Außerdem birgt der Temperprozess die Gefahr, dass sich das Material wellt. Alternativ ließen sich die Kolloide durch chemisches Ätzen oder Plasmaätzen herauslösen. An der Abscheidemethodik kann vieles verbessert werden, eine Beschreibung der Verbesserungsvorschläge ist in Kapitel 8 zu finden.

# Kapitel 7

## Herstellung skalierbarer Templates

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Präparationstechniken auf ihre Anwendung an dreidimensionalen kolloidalen Kristallen hin überprüft. Nachdem Oberflächenfunktionalisierung, -beschichtung und -umwandlung in dielektrisch behinderten Entladungen, chemische Funktionalisierung, elektrochemische Abscheidung und thermische Zersetzung erfolgreich an den dreidimensionalen Kristallen eingesetzt wurden, ist es folgerichtig, die Anwendbarkeit einiger Techniken auf zweidimensionale kolloidale Kristalle, also Kolloid-Monolagen zu übertragen.

Dazu sollen in mehreren Prozessschritten Templates hergestellt werden, deren Oberfläche Strukturen aus leitfähigem Material aufweist. Diese Strukturen sollen von einer isolierenden Schicht umgeben sein. Nach der Präparation der Kolloid-Monolagen kommen bei diesem Konzept Ätz-, Beschichtungs- und Umwandlungsprozesse sowie die thermische Zersetzung zur Anwendung. Die Templates können zum Beispiel als Substrate bei oberflächenverstärkter Raman-Streuung eingesetzt werden oder um das Wachstum von Nanostrukturen auf den Templateoberflächen zu steuern.

### 7.1 Lithografie mit Kolloiden

Der Einsatz von kolloidalen Mono- oder Doppellagen für die Präparation periodischer Nanostrukturen wird im Englischen unter den Begriffen „natural lithography“ [235], „nanosphere lithography“ [236] oder „colloidal lithography“ [237] zusammengefasst. Diese Kolloidlithografie basiert gemeinhin auf der Selbstorganisation von sphärischen Kolloiden auf Oberflächen. Die entstehenden Kolloidbedeckungen werden als Masken für Ätz- und Beschichtungsprozesse eingesetzt und danach mechanisch oder chemisch wieder von der Oberfläche entfernt. Kolloidlithografie wird bereits in der Biotechnologie, bei der Herstellung chemischer Sensoren, sowie in Mikro- und Optoelektronik eingesetzt.

**Tab. 7.1:** Beispiele für Nanostrukturen, die durch Beschichtung von Kolloidmasken erzeugt wurden.

Struktur	Beschichtung	Quelle
nichtperiodische Strukturen	Au, Ag	[235, 240]
hexagonale Strukturen	Au, Ag, Cr, CaF <sub>2</sub>	[1, 236, 241, 242]
halbkugelförmige Strukturen	ZnS	[243]
makroporöse Katalysatoren	Ru, Os, RuOs, RuRe	[244]
Metall-Wabenstrukturen	Si, Cu	[245]
Halbmondförmige Strukturen	Cr, Au	[246]
Nanoringe	Co, Au	[237, 247–250]

Vogel *et al.* beschreiben die Vorzüge dieser Lithografiemethode folgendermaßen [238]:

- Im Gegensatz zu konventionellen Techniken kann die Beugungsgrenze des Lichts bei der Strukturgröße unterschritten werden.
- Es handelt sich um eine einfache und günstige Methode, da keinerlei Spezialausrüstung notwendig ist.
- Die gewünschten Strukturen werden nicht seriell sondern parallel hergestellt.
- Fläche und Substrat können in vielen Fällen frei gewählt werden.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Nanostrukturen besteht darin, die entsprechenden Proben nach dem Aufbringen der Kolloide mittels PVD, elektrochemischer Abscheidung oder anderen Verfahren zu beschichten. Beispiele für Strukturen, die auf diese Weise hergestellt wurden, sind in Tab. 7.1 zu finden. Um diese Vielzahl, durch Beschichtung von Kolloidmasken, möglicher Strukturen noch zu erweitern, arbeiten Kosiorek *et al.* an der PVD-Beschichtung der Substrate unter verschiedenen Winkeln, auf diese Weise können im „Schatten“ der Kolloide andersartige Formen erzeugt werden [239].

Häufig werden die Kolloide vor der Beschichtung geätzt, durch die entstehenden Freiflächen ist es möglich, eine größere Strukturvielfalt zu erreichen. Der Ätzprozess vor der Beschichtung wird mit Sauerstoff-, Argon- oder Luftplasmen durchgeführt. Auf diese Weise wurden Kupferstrukturen [1], Brückenartige Strukturen [251], Anordnungen von Nanolöchern in einer



Silberschicht [252], sowie Goldnanopunkte und -schichten [171, 253] präpariert.

Zusätzlich können die Kolloid-Monolagen direkt als Maske für das Ätzen des Substrats dienen. Beispiele dafür sind die Präparation von unregelmäßigen Hügeln in Molybdänsulfid [254], geordnete Nanoporen in Siliziumwafern [88], Silizium-Nanodrähten, Nanosäulen und Mikroplattformen [255–257], optisch aktiven InGaAs Nanosäulen [258], quasi nulldimensionalen elektronischen Systemen in GaAs/AlGaAs-Heteromaterialien [259] und Siliziumdioxidkegeln und -pyramiden für Antireflex- und Beschlagschutzbeschichtungen, sowie die Verbesserung von LEDs [5, 249]. Zusätzlich können Kolloidmasken als Templates für das Wachstum von Nanosäulen eingesetzt werden [260, 261].

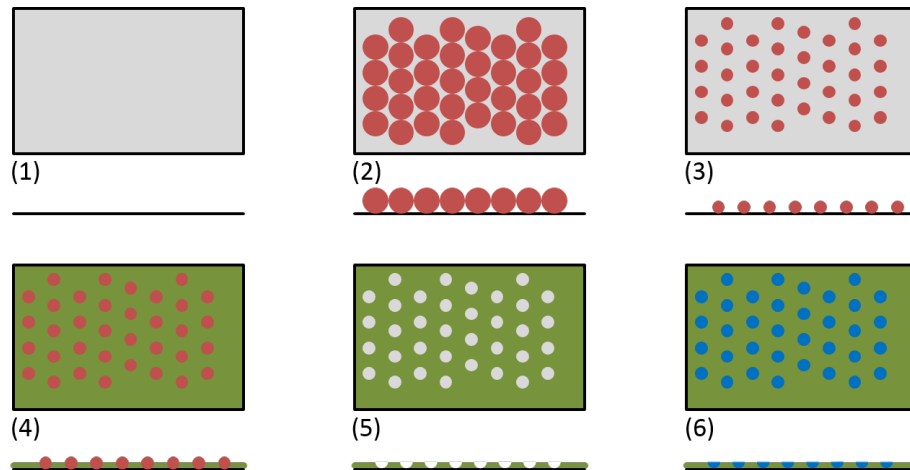
Die bisher vorgestellten Verfahren lassen sich weiter kombinieren: zuerst werden die Kolloide geätzt, dann wird eine Beschichtung aufgebracht, anschließend werden die Kolloide entfernt und die freigewordenen Bereiche des Substrats geätzt. Beispiele für diese Vorgehensweise sind die Präparation von Polymerätzmasken [262, 263], die Herstellung geordneter Löcher in Siliziumwafern [264] und abwechselndes Ätzen und Passivieren bei der Erzeugung von Nanosäulen [265]. Neben den bisher beschriebenen, auf feste Substrate beschränkte Strukturen lassen sich auch freitragende Gebilde präparieren. So ist es bereits gelungen, Kupfernanonetze [186], Silbersulfidnanonetze [266] und stabilisierte, freitragende Masken [267, 268] herzustellen. Umfassende Informationen zur Kolloidlithografie lassen sich in den Übersichtsartikeln von Zhang *et al.* und Yu *et al.* finden [269, 270].

## 7.2 Konzept der Templatherstellung

Die vorausgegangene Aufzählung gibt einen Einblick in die Vielfalt der Kolloidlithografie. Zusammenfassend werden die Lithografieverfahren auf Basis selbstorganisierter Schichten aus sphärischen Kolloiden von Xia *et al.* als einfach, überzeugend, günstig und materialunabhängig beschrieben [137]. Als Anwendungsbeispiele werden die Herstellung von Antireflexbeschichtungen, Mikroelektroden, selektiven Absorbern und aktiven Schichten für Ramanstreuung, sowie die Verbesserung von Solarzellen, die Verwendung als Trägermaterial für Biosensoren oder Katalysatoren und der Einsatz in der Präparation von Quantenpunktanordnungen oder Einelektronentransistoren angeführt. Die Hauptprobleme der Methode sind laut Xia die fehlende Kontrolle über die Zahl der Kristallfehler und die Größe der Domänen während der Anordnung der Kolloide. Schwierigkeiten bestehen darin, die Größe der

Strukturen und ihre Abstände unabhängig voneinander einzustellen [137].

An dieser Stelle hakt das Konzept ein, dass in diesem Kapitel beschrieben wird. Abb. 7.1 zeigt schematisch, welche Prozessschritte vorgenommen werden, um eine Oberfläche aus leitenden Punkten, die von einer isolierenden Schicht umgeben sind, herzustellen. Das Hauptaugenmerk liegt darauf, die bisher in der Arbeit vorgestellten Techniken, allen voran die Anwendung der DBE, auf Kolloid-Monolagen zu übertragen.



**Abb. 7.1:** Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung skalierbarer Templates. Das leitende Substrat (hier: Silizium) ist grau mit schwarzer Umrandung dargestellt, die Polystyrolkolloide werden durch die roten Kreise repräsentiert. Aus der DBE abgeschiedene Siliziumnitrid- bzw. -oxidschichten sind grün dargestellt, elektrochemisch abgeschiedene Feststoffe blau.

Im ersten Schritt wird die Oberfläche des Siliziumwafers, der als Substrat dient, gereinigt und hydrophilisiert (Abb. 7.1, (1)). Silizium wird als Modellmaterial eingesetzt, andere Materialien sind ebenso möglich, dabei muss auf Oberflächen mit geringer Rauheit und hydrophilem Charakter geachtet werden, um die nachfolgende Anordnung von Kolloid-Monolagen zu erlauben.

Nach der Reinigung sollen die Kolloid-Monolagen auf dem Substrat präpariert werden, dieser Schritt ist in (2) dargestellt und wird in Abschnitt 7.3 beschrieben. Dabei bilden sich hexagonal dicht gepackte Schichten aus. Um das von Xia *et al.* aufgeworfene Problem der unabhängigen Einstellung von Durchmesser und Abstand der Kolloide zu lösen, soll eine Plasmabehandlung in Sauerstoff oder Luft eingesetzt. Die Kolloide werden dem Plasma ausge-

setzt, die Reaktivteilchen ätzen das Polystyrol, um den Durchmesser der Kolloide zu verringern. Über die Plasmaparameter lässt sich die Größe der Kolloide nach der Behandlung einstellen, über den ursprünglichen Durchmesser der Kolloide bei der Monolagenpräparation kann der Abstand der Mittelpunkte, und darüber der Abstand der Strukturen nach der Plasmabehandlung eingestellt werden [90]. Mit diesen Mitteln lassen sich innerhalb der hexagonalen Ordnung verschiedene Variationen von Mustern realisieren, eines davon ist in (3) gezeigt. Auf das Plasmaätzen der Kolloide wird in Abschnitt 7.4 näher eingegangen.

Nachdem das gewünschte Muster durch Plasmaätzen fertiggestellt ist, soll die Probe in einer DBE mit  $\text{Si}_x\text{H}_y\text{N}_z$  beschichtet werden. Der Beschichtungsprozess und seine Ergebnisse sind in Kapitel 6 beschrieben. Die Schicht muss dünn genug gewählt werden, sodass die Kolloide nicht vollständig überwachsen sind. Nach der Abscheidung kann die stickstoffhaltige Schicht in Siliziumdioxid umgewandelt werden, dieser Schritt ist ebenfalls in Kapitel 6 beschrieben. Abb. 7.1 (4) zeigt schematisch den Zustand einer Probe nach der Beschichtung. Darauf folgend sollen die Polystyrolkolloide entfernt werden, dies ist in (5) dargestellt. In den Bereichen, die zuvor von Kolloiden bedeckt waren, ist nun das Substrat wieder freigelegt. Zum Entfernen der Kolloide eignen sich verschiedene Verfahren, es wurden bereits thermische Zersetzung [233], chemische Zersetzung [186], Ultraschallbad [1] und Plasmabehandlung in Sauerstoff [148, 158] eingesetzt.

Der letzte Schritt ist die elektrochemische Abscheidung von Metallen oder Halbleitern auf der Probe. Diese können nur dort abgeschieden werden, wo das leitende Substrat freiliegt, auf der isolierenden Nitrid- oder Oxidschicht kann keine elektrochemische Abscheidung stattfinden. Wie das Template nach Abschluss der Präparation aussehen könnte ist in (6) gezeigt. Die Oberfläche weist überall dort leitendes Material auf, dass mit dem Substrat in Kontakt ist, wo zuvor geätzte Kolloide die Oberfläche bedeckten.

Bis einschließlich des Plasmaätzens wurden die Prozessschritte bereits erfolgreich ausgeführt, auf die nachfolgenden Schritte, Beschichtung und Umwandlung, Entfernen der Kolloide und elektrochemische Abscheidung wird in Abschnitt 7.5 ein Ausblick gegeben.

## 7.3 Abscheidung der Monolagen

Zur Präparation von Monolagen aus geordneten Kolloiden existiert eine Vielzahl experimenteller Methoden. Diese lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen, zum einen können die Kolloide direkt auf einem festen Substrat

angeordnet werden (siehe Abschnitt 7.3.1), zum anderen ist die Anordnung an Flüssig-Gas-Grenzflächen und darauf folgendes Übertragen der Monolagen auf das gewünschte Substrat möglich (siehe Abschnitt 7.3.2).

### 7.3.1 Direkte Anordnung auf festen Substraten

Die direkte Anordnung lässt sich wiederum in zwei Methodengruppen unterteilen: durch Verdunstung und durch Einwirkung externer Kräfte angeordnete Monolagen. Die verdunstungsbasierten Verfahren machen sich das Phänomen zunutze, dass Flüssigkeit am Rand eines Tropfens oder Flüssigkeitsflecks stärker verdunstet. Aufgrund des entstehenden Gradienten fließt Flüssigkeit nach und transportiert so Kolloide mit, die sich an der Verdunstungsfront anlagern. Dieses Verhalten wurde von Deegan *et al.* beschrieben [271]. Auf die Abscheidung von Monolagen bezogen, wird folgender Mechanismus beschrieben: Ein Tropfen kolloidhaltiger Suspension wird auf ein festes Substrat getropft, die Verdunstung beginnt. Nähert sich die Dicke des Wasserfilms dem Durchmesser der Kolloide an, bildet sich ein Keimgebiet aus. Durch Verdunstung entsteht eine Strömung, die mittels konvektivem Transport neue Kolloide an die Grenzfläche führt. Die Anordnung der Kolloide ist auf Kapillarkräfte zurückzuführen, die zwischen den Kolloiden wirken [137, 272]. Das Auftropfen kolloidhaltiger Suspension als Methode der Monolagenherstellung und der theoretische Hintergrund der ablaufenden Prozesse sind in der Literatur umfassend beschrieben [267, 272–276]. Die Entdeckung dieser Abscheidungsmethode hat zur Entwicklung verschiedener Modifikationen geführt, so haben Micheletto *et al.* das Substrat leicht angekippt und kontrollieren in ihrem Aufbau Temperatur und Luftfeuchtigkeit um das Kristallwachstum gezielt steuern zu können. Auch Dimitrov und Nagayama arbeiten mit angekippten Substraten, damit sich die Verdunstungsfront über das Substrat bewegt [277]. Um auf verschiedenen Substraten arbeiten zu können haben Wu *et al.* diese vorbehandelt, um die Benetzbarkeit zu verbessern und die Abscheidung unter verschiedenen Neigungswinkeln bei Temperaturen bis 45 °C durchgeführt [278]. Monolagen lassen sich auch mit der bereits in Kapitel 3 beschriebenen vertikalen Abscheidung erzeugen, hier beginnen attraktive Kapillarkräfte zu wirken, sobald der Flüssigkeitsspiegel unter die Wachstumsfront sinkt [279]. Allerdings ist es bei der vertikalen Abscheidung schwierig, klar zwischen Mono- und Multilagenpräparation zu trennen.

Zu den Methoden, die auf Einwirkung externer Kräfte basieren, gehört unter anderem die Rotationsbeschichtung. Die auf einem *Spin-Coater* eingespannten Substrate werden mit kolloidhaltiger Suspension bedeckt. Danach

wird das Substrat in Rotation versetzt und die Fliehkräfte verteilen den Suspensionsfilm über das Substrat bzw. sorgen dafür, dass überschüssige Suspension von der Probe geschleudert wird. Die Rotationsbeschichtung ist ein schneller Prozess, bei dem große Flächen bedeckt werden können, allerdings weisen die entstandenen Monolagen häufiger Kristallfehler auf. Die Rotationsbeschichtung wurde unter anderem von Mihi *et al.* eingesetzt [280], die dem Anordnungsprozess zugrunde liegenden Mechanismen sind nicht vollständig verstanden [270]. Bei der elektrostatischen Anordnung wird ausgenutzt, dass sich gegensätzlich geladene Kolloide anziehen [238]. Für Studien der entstehenden Kristallstruktur wurden Salzkonzentrationen in der Suspension verändert, um die wirkenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte zu modifizieren [281]. Für die elektrophoretische Abscheidung von Kolloid-Monolagen werden externe elektrische Wechselfelder oder Feldgradienten ausgenutzt, häufig dient das Substrat dabei als Elektrode [238]. Die kolloidhaltige Suspension wird in den Zwischenraum zweier Elektroden gebracht und ordnet sich im Einfluss der elektrischen Felder auf einer der Elektroden an [282–284]. Die Sedimentation der Kolloide wird für 2D-Kristalle nur selten eingesetzt [238], sie kommt eher für 3D-Kristalle zum Einsatz, wie in Kapitel 3 beschrieben.

#### 7.3.2 Anordnung an Grenzflächen und Übertragen auf Substrate

Die zweite große Methodengruppe zur Präparation von Kolloid-Monolagen greift auf die größere Beweglichkeit dieser Kolloide, wenn sie auf Flüssigkeitsoberflächen abgelegt werden, zurück. Auf Kolloide, die auf einer Flüssigkeitsoberfläche schwimmen, wirken anziehende Kapillar- und Van-der-Waals-Kräfte, sowie repulsive elektrostatische Kräfte [238]. Eine Möglichkeit ist es, die kolloidhaltige Suspension direkt auf die Flüssigkeitsoberfläche zu geben [285–287]. Besser geordnete Lagen lassen sich erzeugen, wenn Kolloid-Monolagen zuvor durch Verdunsten oder Rotationsbeschichtung auf ein festes Substrat aufgebracht werden und dieses Substrat in eine Flüssigkeit eingetaucht wird. Die Monolage kann sich dann auf der Flüssigkeitsoberfläche anordnen und wird anschließend wieder mit dem gewünschten Substrat aufgenommen [241, 288].

Häufig wird die Langmuir-Blodgett-Technik eingesetzt: die kolloidhaltige Suspension wird auf eine Flüssigkeitsoberfläche gegeben und verteilt sich dort. Die Monolage wird dann im Langmuir-Blodgett-Trog komprimiert und mit einem festen Substrat herausgehoben [243, 289, 290]. Um diese Methode auch ohne speziellen Trog ausführen zu können, haben Pan *et al.* die „vortical deposition“ entwickelt, dabei wird im Wasser ein Strudel erzeugt, sodass

sich die Kolloide dicht gepackt an der Oberfläche des Strudels anordnen, das Eintauchen und Herausziehen des gewünschten Substrats führt zu ähnlich gut geordneten Monolagen wie mit Langmuir-Blodgett-Trog [291].

Für die Präparation großflächiger Monolagen schlägt G. Picard ein kontinuierliches Verfahren vor: ein Zylinder wird mit einem dünnen Film kolloidhaltiger Suspension bedeckt und in Rotation versetzt. Das Substrat, auf dem die Monolage abgelegt werden soll, wird am Zylinder entlangbewegt [274]. Für weiterführende Informationen zu den beschriebenen Präparationsmethoden eignen sich die Übersichtsartikel von Zhang *et al.*, Vogel *et al.* und Yu *et al.* [238, 269, 270].

### 7.3.3 Experimentelle Monolagenpräparation

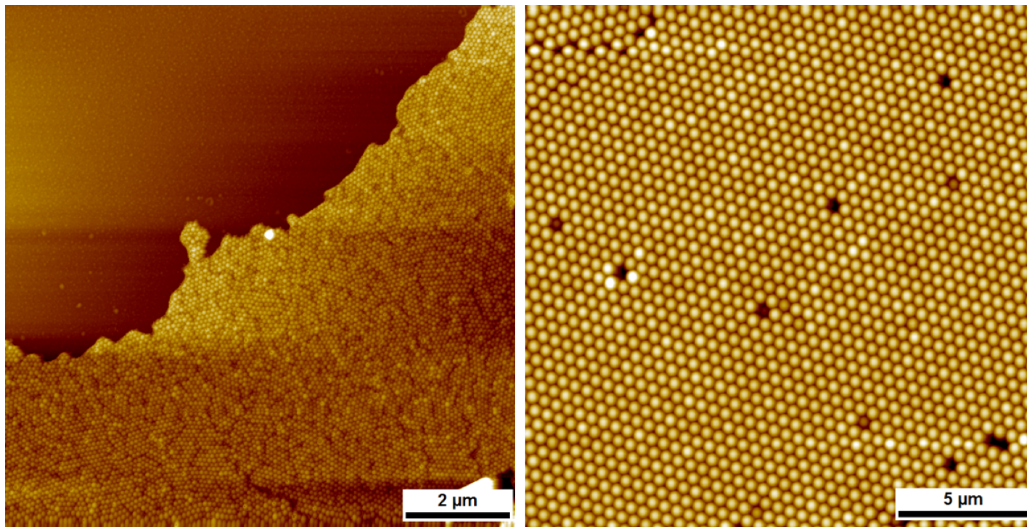
Nach der Vorstellung verschiedener Methoden, die bei der Präparation geordneter Monolagen aus sphärischen Kolloiden zur Anwendung kommen, wird im folgenden Abschnitt beschrieben, welche Methode für die Templatherstellung genutzt wurde. Die Vorgehensweise entwickelten S. Lohan und J. Meuthen auf Basis verschiedener Veröffentlichungen von Burmeister *et al.* und Li *et al.* [241, 288]. Sie basiert auf der Rotationsbeschichtung eines festen Substrats, das anschließend mit der Kolloidschicht in Wasser getaucht wird. Die Kolloidschicht ordnet sich auf der Wasseroberfläche zu einer hexagonal dicht gepackten Monolage an und wird danach wieder mit dem Substrat aufgenommen.

Das Substrat, auf dem die Monolage abgeschieden werden soll, muss ausreichend glatt sein, damit die Zahl der durch die Oberflächentopografie verursachten Strukturfehler gering ist. Deshalb werden polierte Siliziumwafer als Substrat eingesetzt, die in Piranhalösung gereinigt und hydrophilisiert werden. Es lassen sich genauso andere Substrate mit glatter und hydrophiler Oberfläche verwenden.

Die Polystyrolkolloide mit Durchmessern von  $505 \pm 8$  nm (Polysciences, Inc.) und  $82 \pm 6$  nm (Polysciences, Inc.) sind in Wasser dispergiert. Diese Dispersion wird auf den Siliziumwafer aufgebracht und per Rotationsbeschichtung gleichmäßig verteilt. Danach werden die Kolloide durch Eintauchen des Wafers in deionisiertes Wasser auf der Flüssigkeitsoberfläche in Form eines Films abgelegt. Es folgen das Wiederaufnehmen des Films mit dem Wafer und anschließendes Trocknen der Kolloid-Monolage unter Laborbedingungen. Diese Prozedur sorgt dafür, dass sich die Kolloide in einer hexagonal gepackten Struktur anordnen können. Durch das Ablegen und Wiederaufnehmen des Films werden mechanische Spannungen und Strukturfehler minimiert.

### 7.3 Abscheidung der Monolagen

Andere Methoden, die zum Beispiel Sedimentation als treibende Kraft für die Selbstorganisation nutzen, finden keine Anwendung, da Kolloide in einem weiten Größenbereich in Form geordneter Monolagen abgeschieden werden sollen. Bei sehr kleinen Kolloiden im Bereich weniger hundert Nanometer Durchmesser überlagern sich Gravitationskraft und Brownsche Bewegung, sodass es zu keiner Abscheidung auf dem Substrat kommt. Das Auftropfen von Suspension auf ein festes Substrat hat den Nachteil, dass der Meniskus an einer Stelle verbleibt, sodass während der Trocknung Streifen entstehen und der Bereich der Tropfenmitte an Kolloiden verarmt.



**Abb. 7.2:** Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Oberfläche zweidimensionaler kolloidaler Kristalle, die Monolagen sind auf Silizium abgeschieden. Das linke Bild zeigt Kolloide mit einem nominellen Durchmesser von 82 nm, im rechten haben die Kolloide einen Durchmesser von 505 nm. Die Ausschnitte sind  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  (links) bzw.  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  groß. (Aufnahmen: J. Meuthen und S. Lohan, IEPT)

Abb. 7.2 zeigt AFM-Aufnahmen von geordneten Monolagen, die mit dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Im linken Bild ist eine Schicht aus sphärischen Kolloiden mit Durchmessern von 82 nm zu sehen. Der Bereich ohne Schicht in der linken oberen Ecke des Bildes zeigt das Siliziumsubstrat. Der scharfe Übergang vom Substrat zur Kolloid-Monolage ist klar erkennbar. Die Kolloide sind in weiten Bereichen hexagonal angeordnet, dennoch weist die Oberfläche Strukturfehler auf, die auf Unterschiede in den Kolloiddurchmessern zurückzuführen sind. Die Standardabweichung ist mit  $\sim 7\%$  des Durchmessers sehr groß. Dass die Standardabweichung einen

großen Einfluss auf die Ordnung kolloidaler Kristalle hat, wurde von Jiang *et al.* gezeigt [151]. Die im rechten Bild gezeigte Monolage besteht aus Kolloiden mit einem Durchmesser von 505 nm, die Standardabweichung beträgt hier nur 1,6 % dieses Wertes. Dementsprechend sollte die Zahl der Strukturfehler geringer sein, das wird durch die rechte AFM-Aufnahme gestützt.

## 7.4 Plasmaätzen der Kolloide

Auf die Abscheidung der Monolagen folgt das Plasmaätzen in einer dielektrisch behinderten Entladung, in Abschnitt 2.5.1 wurde bereits kurz auf den Einfluss von Plasmabehandlungen auf Polymere eingegangen. Verschiedene Wissenschaftler nutzten Plasmabehandlungen im Niederdruckbereich, um kolloidale Masken herzustellen, indem die Ausmaße der Kolloide durch Ätzprozesse verringert wurden, einige Beispiele dafür sind unter 7.1 angeführt. Neben reinem Sauerstoff [264, 292] oder reinem Argon [90] wurden als Prozessgase Luft [185, 293] oder Gemische aus Argon und Sauerstoff [293] eingesetzt.

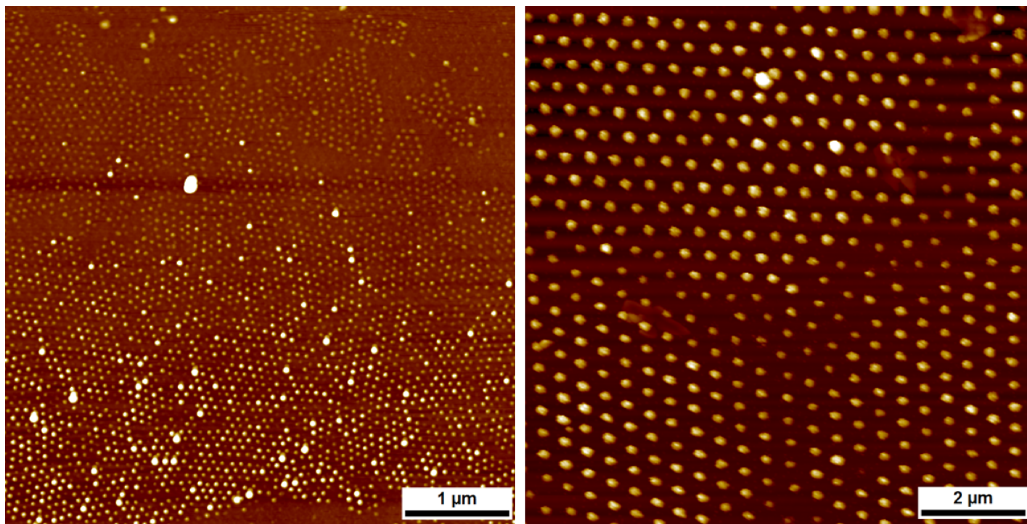
Die Anwendung einer dielektrisch behinderten Entladung zum Ätzen von Polystyrolkolloid-Masken wird hier vorgestellt. Die Plasmabehandlungen wurden bei 200 hPa Sauerstoffpartialdruck durchgeführt, eine Erweiterung der Parameter auf Luft als Prozessgas und Atmosphärendruck ist möglich. In Abb. 7.3 sind Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Kolloid-Monolagen nach der Plasmabehandlung zu sehen. Das linke Bild zeigt Kolloide, deren Durchmesser nach dreißigsekündiger Plasmabehandlung von 82 nm auf  $38 \pm 12$  nm verringert wurde. Die durchschnittliche Höhe beträgt nur noch  $9 \pm 6$  nm, das deutet auf unterschiedlichen Abtrag, bezogen auf verschiedene Raumrichtungen, hin. Die Ausbildung von derartigen Ellipsoiden während des Plasmaätzens wird unter anderem von Luo *et al.* beschrieben [293]. Die rechte Rasterkraftmikroskopieaufnahme in Abb. 7.3 ist an einem Substrat mit Kolloiden, die vor der Plasmabehandlung einen Durchmesser von 505 nm hatten, aufgenommen. Die dreiminütige Plasmabehandlung in Sauerstoff verringerte den Durchmesser der Kolloide auf  $226 \pm 29$  nm und die Höhe auf  $74 \pm 14$  nm. In diesem Fall wird wieder der differierende Abtrag in unterschiedlichen Raumrichtungen deutlich.

Die hexagonale Struktur bleibt bei Kolloiden beider Ausmaße scheinbar erhalten. An den Grenzen der einzelnen geordneten Domänen ist der Abtrag während der Plasmabehandlung größer als innerhalb der Domänen, dies ist in Abb. 7.3 sichtbar. Vermutlich hängt dieser Unterschied in der Ätzgeschwindigkeit damit zusammen, dass die Kolloide in den Grenzbereichen



keine dicht gepackte Lage ausbilden. Voraussetzung für die Verwendung der Kolloidschichten als Lithografiemasken ist der Erhalt der hexagonalen Anordnung der Kolloide nach der Plasmabehandlung. Um dies zu überprüfen wurden Rasterkraftmikroskopieaufnahmen vor und nach der Plasmabehandlung mit dem Programm SPIP fouriertransformiert und die Gitterkonstanten der reziproken Gitter miteinander verglichen.

Für die kleineren Kolloide ergibt sich vor der Plasmabehandlung eine Gitterkonstante von  $85 \pm 1$  nm. Die mittlere Gitterkonstante verändert sich durch die Plasmabehandlung nicht, nur die Standardabweichung steigt auf 4 nm an. Die Fouriertransformation der Kolloid-Monolagen mit einem nominellen Durchmesser von 505 nm zeigen vor der Plasmabehandlung eine Gitterkonstante von  $503 \pm 12$  nm, danach  $517 \pm 21$  nm. In beiden Fällen sind die Gitterkonstanten nach der Plasmabehandlung, unter Berücksichtigung des Fehlerintervalls, von ähnlicher Größe. Die hexagonale Struktur der Monolagen bleibt, nachdem die Probe einer dielektrisch behinderten Entladung in Sauerstoff ausgesetzt wurde, intakt.



**Abb. 7.3:** AFM-Aufnahmen der Oberfläche zweidimensionaler kolloidaler Kristalle. Die Proben wurden einer DBE in Sauerstoff ausgesetzt. Das linke Bild zeigt geätzte Kolloide mit einem ursprünglichen Durchmesser von 82 nm, im rechten hatten die Kolloide vor der Plasmabehandlung einen Durchmesser von 505 nm. Die Ausschnitte sind  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  (links) bzw.  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  groß. (Aufnahmen: J. Meuthen und S. Lohan, IEPT)

## 7.5 Vorgriff auf folgende Verfahrensschritte

Im vorangegangenen Abschnitt ist gezeigt, dass dielektrisch behinderte Entladungen in Sauerstoff erfolgreich zum Plasmaätzen von Kolloidmasken eingesetzt werden können. Alle weiteren Prozessschritte, die zur Fertigstellung der Templates notwendig sind, werden in zukünftigen Arbeiten des Forschungsteams untersucht. Hier wird ein Ausblick auf die Umsetzbarkeit dieser Schritte gegeben.

Die Beschichtung mit Nitriden in dielektrisch behinderten Entladungen wurde in Kapitel 6 für Multilagen gezeigt. Grundsätzlich ist diese Art der Beschichtung auch für Monolagen denkbar. Ein Problem stellt allerdings die Rauheit der abgeschiedenen Schichten dar. Zu große Rauheit führt bei stark geätzten Kolloiden mit Durchmessern  $< 50$  nm dazu, dass keine definierten hexagonalen Muster erzeugt werden können. Die Partikel der im Plasma abgeschiedenen Nitridschicht überlagern die Struktur der Kolloide, statt diese abzubilden. Ein Lösungsansatz, um dennoch Templates in diesem Größenbereich zu präparieren, ist die Modifikation der Entladungsparameter, so dass homogenere Schichten aufgebracht werden können. Dieses Thema wird in Kapitel 8 vertieft. Die Umwandlung von Nitrid- in Oxidschichten kann ohne Einschränkung von den Multi- auf Monolagensysteme übertragen werden, da es sich nur um einen chemischen Umbau der Schicht handelt.

Prinzipiell ist das thermische Zersetzen der Kolloide, um diese aus dem Templat zu entfernen, auch für Monolagen geeignet. Aufgrund der in Kapitel 6 beschriebenen Kohlenstoffreste, die bei thermischer Zersetzung entstehen, soll zusätzlich das Entfernen der Kolloide im Ultraschallbad getestet werden.

Im letzten Schritt, der elektrochemischen Abscheidung, kommt es vor allem darauf an, die Parameter so zu wählen, dass keine zu große Materialmenge aufgebracht wird. Das hätte die vollständige Überdeckung der Templatstruktur zur Folge. Die Auswahl der Parameter ist für Multilagen gelungen, sodass die obersten Kolloide zur Hälfte frei lagen. Daraus lässt sich für die Abscheidung auf den Templaten schließen, dass die präzise Einstellung der benötigten Materialmenge möglich ist.

Alle noch nicht ausgeführten Prozessschritte scheinen durchführbar zu sein, die größten Schwierigkeiten sind bei der Abscheidung aus dem Plasma zu erwarten.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Die in der vorgestellten Arbeit untersuchten Fragestellungen lassen sich unter dem Thema: „Anwendung dielektrisch behinderter Entladungen an zwei- und dreidimensionalen kolloidalen Kristallen“ zusammenfassen. Nach einer theoretischen Beschreibung der dielektrisch behinderten Entladung, kolloidaler Kristalle und ihrer Anwendung, sowie der für die Präparation und Analyse der Proben eingesetzten Techniken, wurden die drei in der Einleitung aufgeworfenen Probleme bearbeitet.

Es konnte gezeigt werden, dass sich kolloidale Kristalle durch eine Kombination aus Behandlung in einer DBE in Sauerstoff oder Luft und einer chemischen Funktionalisierung gegen das Verschieben der Kolloide bei elektrochemischen Abscheidungen stabilisieren lassen. Dies ermöglicht deren Anwendung auch in Bereichen, die hochgeordnete kolloidale Kristalle verlangen.

Außerdem ist es gelungen, 3DOM-Materialien aus kolloidalen Kristallen zu präparieren, indem die Zwischenräume des Kristalls aus einer DBE heraus mit Siliziumnitridverbindungen gefüllt wurden. Anschließend konnten die Kolloide durch Pyrolyse entfernt werden. Zusätzlich ist es möglich, die Siliziumnitridverbindungen in einer DBE in Sauerstoff oder Luft in Siliziumdioxid umzuwandeln.

Ein Konzept für den Einsatz von dielektrisch behinderten Entladungen in der Kolloidlithografie wurde entwickelt. Masken aus zweidimensionalen kolloidalen Kristallen können durch Plasmaätzen in dielektrisch behinderten Entladungen in Sauerstoff geformt werden. Die vollständige Umsetzung des Konzepts ist nicht mehr Teil dieser Arbeit.

Als größtes Problem während der Experimente stellte sich die Elektrodenform heraus. Aufgrund der halbkugelförmigen Geometrie ließ sich kein über die Fläche der Probe konstanter Entladungsabstand einstellen, die angegebenen Milimeterzahlen beziehen sich auf den kleinsten Abstand zwischen Probe und Elektrode. Dadurch entstehen auf der Probenoberfläche unterschiedlich behandelte Bereiche, die vor allem bei Beschichtungen und beim

Plasmaätzen die Interpretation der Ergebnisse erschweren. Eine Elektrode mit optimierter Geometrie und sehr genau einstellbaren Entladungsabständen wurde bereits konstruiert, um weitere Untersuchungen in diesem Gebiet belastbarer zu machen.

Die Siloxanschutzschichten zum Verhindern der Verschiebung von Kolloiden während elektrochemischer Abscheidungen wurden in zwei Schritten präpariert. Dieser Prozess lässt sich möglicherweise dadurch vereinfachen, dass ein Präkursor, z.B. HMDSO gleichzeitig mit Sauerstoff in die Kammer eingelassen wird [107]. So könnten Oberflächenfunktionalisierung und das Erzeugen einer Schutzschicht in einem Schritt vereint in einer DBE stattfinden.

Bei der Präparation der 3DOM-Materialien ist das Problem aufgetreten, dass Kohlenstoffreste zurückbleiben. Ein Lösungsansatz dafür ist das Herauslösen der Kolloide und im gleichen Zuge ein Umwandeln der Strukturen von Nitrid zu Siliziumdioxid in einer DBE in Sauerstoff. Das Herauslösen von Kolloiden in Plasmen haben bereits Juarez *et al.* beschrieben [158]. Interessant wäre außerdem, nach dem Herauslösen der Kolloide mittels Plasma, eine Innenbeschichtung der Poren aufzubringen, z.B. für die Anwendung in Katalysatoren und Bauteilen der Mikroverfahrenstechnik. So könnten die Eigenschaften der tragenden Struktur und der Oberfläche getrennt eingestellt werden.

Bei der Anwendung dielektrisch behinderter Entladungen in der Kolloidlithografie sind zwei Hauptprobleme aufgetreten. Zum Einen hat die Elektrodenform beim Plasmaätzen zu unerwünschten Gradienten geführt, dieses Problem kann durch den oben beschriebenen Neubau einer Elektrode umgangen werden. Zum Anderen haben Massines und andere Wissenschaftler immer wieder festgestellt, wie kompliziert es ist, in DBEs homogene Beschichtungen zu erzeugen [53]. Für die Kolloidlithografie-Templates sind sehr dünne, glatte Beschichtungen notwendig. Ein Ansatz wird bereits in Form eines Laborpraktikums verfolgt: durch die Manipulation der Pulsdauern und Totzeiten der Entladung mit Hilfe eines Taktgebers sollen homogene Nitridschichten hergestellt werden.

Zusammengenommen zeigt diese Arbeit einen Einstieg in die Verwendung von dielektrisch behinderten Entladungen in Kombination mit selbstorganisierten kolloidalen Kristallen. Da die dielektrisch behinderten Entladungen beim Übergang vom Labor- zum Industriemaßstab viele Vorteile gegenüber anderen Plasmatypen oder vielen chemischen Verfahren zeigen, ist es überzeugend, dass sie in Zukunft in vielen weiteren Bereichen der Natur- und Ingenieurwissenschaften Einzug halten wird.

# Publikationsverzeichnis

## Referierte Beiträge in Fachzeitschriften

10. M. Marschewski, C. Otto, L. Wegewitz, O. Höfft, A. Schmidt, W. Maus-Friedrichs. „Adsorption analysis of thin films of Terephthalic Acid on Au and Al studied by MIES, UPS and XPS“. *Applied Surface Science* 339 (2015) S. 9-14, DOI:10.1016/j.apsusc.2015.02.079
9. R. Gustus, L. Wegewitz, S. Sedelmeier, O. Höfft, J. Wieser, M. Rehahn, F. Endres und W. Maus-Friedrichs. „Monolayer Deposition of Bisphenol A Polycarbonate Oligomers on Au(111)“. *Journal of Physical Chemistry C* 119.1 (2014) S. 228-233, DOI: 10.1021/jp506627d
8. L. Wegewitz, A. Prowald, J. Meuthen, S. Dahle, O. Höfft, F. Endres und W. Maus-Friedrichs. „Plasma chemical and chemical functionalization of polystyrene colloidal crystals“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.34 (2014) S. 18261-18267, DOI: 10.1039/c4cp01932f
7. R. Gustus, W. Gruber, L. Wegewitz, U. Geckle, R. Prang, C. Kübel, H. Schmidt und W. Maus-Friedrichs. „Decomposition of amorphous Si<sub>2</sub>C by thermal annealing“. *Thin Solid Films* 552 (2014) S. 232-240, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.12.033
6. S. Dahle, L. Wegewitz, F. Qi, A.P. Weber und W. Maus-Friedrichs. „Silicon Dioxide Coating of Titanium Dioxide Nanoparticles from Dielectric Barrier Discharge in a Gaseous Mixture of Silane and Nitrogen“. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 33.5 (2013) S. 839-853, DOI: 10.1007/s11090-013-9472-6
5. R. Masendorf, S. Dahle, L. Wegewitz, S. Korte, G. Lilienkamp, F. Voigts und W. Maus-Friedrichs. „On the origin of fatigue corrosion cracking in Al7075“. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 44.4 (2013) S. 311-318, DOI: 10.1002/mawe.201300052

4. H. Munkert, F. Voigts, L. Wegewitz, H. Palkowski, W. Maus-Friedrichs. „The interaction of epoxy adhesives with steel surfaces“. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 44.1 (2013) S. 36-43, DOI: 10.1002/ma-we.201300051
3. R. Gustus, W. Gruber, L. Wegewitz, H. Schmidt und W. Maus-Friedrichs. „Thermal stability of magnetron sputtered amorphous Si<sub>2</sub>C“. *Applied Surface Science* 258.15 (2012) S. 5567-5573, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.01.166
2. S. Dahle, M. Marschewski, L. Wegewitz, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs. „Silver nano particle formation on Ar plasma - treated cinnamyl alcohol“. *Journal of Applied Physics* 111.3 (2012) Art. Nr. 034902, DOI: 10.1063/1.3680883
1. L. Wegewitz, S. Dahle, O. Höfft, F. Voigts, W. Viöl, F. Endres und W. Maus-Friedrichs. „Plasma-oxidation of Ge(100) surfaces using dielectric barrier discharge investigated by metastable induced electron spectroscopy, ultraviolet photoelectron spectroscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy“. *Journal of Applied Physics* 110.3 (2011) Art. Nr. 033302, DOI: 10.1063/1.3611416

## Tagungsbeiträge

11. J. Meuthen, L. Wegewitz, O. Höfft, A. Prowald, W. Maus-Friedrichs und F. Endres. „SiO<sub>2</sub> hollow spheres prepared by plasma deposition on polystyrene spheres and subsequent calcinations“. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Jena* (2013)
10. S. Dahle, J. Meuthen, L. Wegewitz, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs. „The adsorption of silver on lignin and its precursors“. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg* (2013)
9. H. Munkert, L. Wegewitz, F. Voigts, H. Palkowski, W. Maus-Friedrichs. „Microscopic and spectroscopic studies of epoxy-steel interfaces“. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg* (2013)
8. G.-P. Brunotte, L. Wegewitz, G. Ziegmann, W. Maus-Friedrichs und D. Meiners. „Herstellung von Nano@Mikropartikeln über Oberflächenmodifizierung der Primärpartikel und Verarbeitung zu Kunststoff-Nano-

- @Mikropartikel-Kompositen mit magnetischen Eigenschaften“. 6. *Symposium Produktgestaltung in der Partikeltechnologie, Clausthal* (2013)
7. A. Prowald, L. Wegewitz, S. Löffelholz, O. Höfft, W. Maus-Friedrichs und F. Endres. „Synthesis of polystyrene sphere templates for macroporous electrode materials made from ionic liquids“. *Bunsentagung, Leipzig* (2012)
  6. S. Dahle, L. Wegewitz, A. Weber und W. Maus-Friedrichs. „Silicon dioxide coating of titanium dioxide nanoparticles from dielectric barrier discharge in a gaseous mixture of silane and nitrogen“. *International Conference on Plasma Surface Engineering in Garmisch-Partenkirchen* (2012)
  5. S. Dahle, L. Wegewitz, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs. „The silver nano particle formation on Ar plasma treated pine wood“. *Ecwood Conference in Porto, Portugal* (2012)
  4. R. Gustus, W. Gruber, L. Wegewitz, H. Schmidt und W. Maus-Friedrichs. „Thermal stability and crystallization of magnetron sputtered Si<sub>2</sub>C“. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin* (2012)
  3. S. Dahle, L. Wegewitz, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs. „Silver nano structure formation in cinnamyl alcohol“. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin* (2012)
  2. L. Wegewitz, A. Prowald, S. Dahle, O. Höfft, F. Endres und W. Maus-Friedrichs. „Plasma functionalization of self-organized Polystyrene Nanospheres“. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin* (2012)
  1. L. Wegewitz, S. Dahle, O. Höfft, W. Viöl, F. Endres und W. Maus-Friedrichs. „Plasma-oxidation of Ge(100) surfaces studied with MIES, UPS and XPS“. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden* (2011)





# Abkürzungsverzeichnis

3DOM	dreidimensional geordnete makroporöse Materialien
AD	Atmosphärendruck
AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
APGD	Atmosphärendruck-Glimmentladung
APTD	Atmosphärendruck-Townsendentladung
at%	Atomprozent
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
bcc	kubisch raumzentrierte Kristallstruktur
BD	Barrierentladung
CCP	kapazitiv gekoppeltes Plasma
CLSM	konfokales Laserrastermikroskop
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DBE	Dielektrisch behinderte Entladung
DMDCS	Dichlordimethylsilan
EAL	effektive Absorptionslänge
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektronen- und Ionenspektroskopiesoftware
fcc	kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite
hcp	hexagonal dichtgepackte Kristallstruktur
HKA	Halbkugelanalysator
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
IEC	Institut für Elektrochemie
IEPT	Institut für Energieforschung und physikalische Technologien
IMFP	inelastische mittlere freie Weglänge

INW	Institut für nichtmetallische Werkstoffe
ISEM	Bildverarbeitung für Elektronenmikroskopie
OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxan
PA	Polyamid
PA6	Polyamid 6
PE	Polyethylen
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMP	Polymethylpenten
PNIPAM	Poly(N-isopropylacrylamid)
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
RMS	quatdratisches Mittel
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
TDAS	Tri(dimethylamino)silan
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilicat
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TMTCS	Tetramethylcyclotetrasiloxan
UHV	Ultrahochvakuum
VUV	Vakuumultraviolett
WCA	Wasserkontaktwinkel
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

# Literatur

- [1] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg und P. Leiderer. „Colloid monolayer lithography-A flexible approach for nanostructuring of surfaces“. *Applied Surface Science* 144-145 (1999), S. 461–466. DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00840-X.
- [2] Rafael Szamocki. „Kontrollierte Synthese makroporöser Elektroden für elektrokatalytische Anwendungen“. Dissertation. Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 2006.
- [3] Anne Willert, Alexandra Prowald, Sherif Zein El Abedin, Oliver Höfft und Frank Endres. „Electrodeposition of Lithium in Polystyrene Sphere Opal Structures on Copper from an Ionic Liquid“. *Australian Journal of Chemistry* 65.11 (2012), S. 1507–1512. DOI: 10.1071/CH12343.
- [4] Hailin Cong, Bing Yu, Jianguo Tang, Zejing Li und Xuesong Liu. „Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals“. *Chemical Society Reviews* 42 (2013), S. 7774–7800. DOI: 10.1039/c3cs60078e.
- [5] H. Zheng und K. Wu. „Enhanced Optical Property of InGaN Light-Emitting Diodes with SiO<sub>2</sub> Nano-Bowl Photonic Crystal by Nanosphere Lithography“. *ECS Solid State Letters* 2.7 (2013), Q51–Q53. DOI: 10.1149/2.001307ssl.
- [6] John H. Holtz und Sanford A. Asher. „Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials“. *Nature* 389.6653 (1997), S. 829–832.
- [7] Sanford A. Asher, Vladimir L. Alexeev, Alexander V. Goponenko, Anjal C. Sharma, Igor K. Lednev, Craig S. Wilcox und David N. Finnegold. „Photonic Crystal Carbohydrate Sensors: Low Ionic Strength Sugar Sensing“. *Journal of the American Chemical Society* 125.11 (2003), S. 3322–3329. DOI: 10.1021/ja021037h.
- [8] U. Kogelschatz. „Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications“. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23.1 (2003), S. 1–46. DOI: 10.1023/A:1022470901385.

- [9] I. Langmuir. „Oscillations in Ionized Gases“. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 14.8 (1928), S. 627–637. DOI: 10.1073/pnas.14.8.627.
- [10] Ulrich Stroth. *Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 2011.
- [11] Claire Tendero, Christelle Tixier, Pascal Tristant, Jean Desmaison und Philippe Leprince. „Atmospheric pressure plasmas: A review“. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61.1 (2006), S. 2–30. DOI: 10.1016/j.sab.2005.10.003.
- [12] R. Hippler. *Low temperature plasmas: Fundamentals, technologies and techniques*. 2nd rev. and enl. ed. Weinheim und [Chichester: Wiley-VCH und John Wiley, distributor], 2008.
- [13] W. Siemens. „Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen“. *Annalen der Physik und Chemie* 178.9 (1857), S. 66–122. DOI: 10.1002/andp.18571780905.
- [14] K. Buss. „Die elektrodlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenszillographen“. *Archiv für Elektrotechnik* 26.4 (1932), S. 261–265. DOI: 10.1007/BF01657192.
- [15] H. Raether. „Die Entwicklung der Elektronenlawine in den Funkenkanal“. *Zeitschrift für Physik* 112.7-8 (1939), S. 464–489. DOI: 10.1007/BF01340229.
- [16] Leonard B. Loeb und John M. Meek. „The Mechanism of Spark Discharge in Air at Atmospheric Pressure. I“. *Journal of Applied Physics* 11.6 (1940), S. 438. DOI: 10.1063/1.1712792.
- [17] Kevin G. Donohoe und Theodore Wydeven. „Plasma polymerization of ethylene in an atmospheric pressure-pulsed discharge“. *Journal of Applied Polymer Science* 23.9 (1979), S. 2591–2601. DOI: 10.1002/app.1979.070230905.
- [18] B. Eliasson, W. Egli und U. Kogelschatz. „Modelling of dielectric barrier discharge chemistry“. *Pure and Applied Chemistry* 66.6 (1994), S. 1279–1286.
- [19] H. -E Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel und J. F. Behnke. „The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment“. *Vacuum* 71.3 (2003), S. 417–436. DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00765-0.

- [20] J. Meek. „A Theory of Spark Discharge“. *Physical Review* 57.8 (1940), S. 722–728. DOI: 10.1103/PhysRev.57.722.
- [21] Carolynne Montijn und Ute Ebert. „Diffusion correction to the Raether–Meek criterion for the avalanche-to-streamer transition“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.14 (2006), S. 2979–2992. DOI: 10.1088/0022-3727/39/14/017.
- [22] Gunther Steinle, Doerte Neundorf, Wolfgang Hiller und Martin Pietralla. „Two-dimensional simulation of filaments in barrier discharges“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 32.12 (1999), S. 1350–1356. DOI: 10.1088/0022-3727/32/12/311.
- [23] R. Brandenburg, H-E Wagner, A. M. Morozov und K. V. Kozlov. „Axial and radial development of microdischarges of barrier discharges in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at atmospheric pressure“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.11 (2005), S. 1649–1657. DOI: 10.1088/0022-3727/38/11/003.
- [24] Valentin I. Gibalov und Gerhard J. Pietsch. „The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 33.20 (2000), S. 2618–2636. DOI: 10.1088/0022-3727/33/20/315.
- [25] A. Fridman, A. Chirokov und A. Gutsol. „Non-thermal atmospheric pressure discharges“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.2 (2005), R1–R24. DOI: 10.1088/0022-3727/38/2/R01.
- [26] L. Stollenwerk. „Interaction of current filaments in dielectric barrier discharges with relation to surface charge distributions“. *New Journal of Physics* 11.10 (2009), S. 103034. DOI: 10.1088/1367-2630/11/10/103034.
- [27] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki und S. Okazaki. „Stable glow plasma at atmospheric pressure“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 21.5 (1988), S. 838–840. DOI: 10.1088/0022-3727/21/5/028.
- [28] F. Massines, R. Messaoudi und C. Mayoux. „Comparison Between Air Filamentary and Helium Glow Dielectric Barrier Discharges for the Polypropylene Surface Treatment“. *Plasmas and Polymers* 3.1 (1998), S. 43–59. DOI: 10.1023/A:1022582017499.

- [29] Françoise Massines, Ahmed Rabehi, Philippe Decomps, Rami Ben Gadri, Pierre Ségur und Christian Mayoux. „Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier“. *Journal of Applied Physics* 83.6 (1998), S. 2950. DOI: 10.1063/1.367051.
- [30] N. Naudé, J-P Cambronne, N. Gherardi und F. Massines. „Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.4 (2005), S. 530–538. DOI: 10.1088/0022-3727/38/4/004.
- [31] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara und Y. Kimura. „Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 26.5 (1993), S. 889–892. DOI: 10.1088/0022-3727/26/5/025.
- [32] R. Brandenburg. „Räumlich und zeitlich aufgelöste spektroskopische Untersuchungen an filamentierten und diffusen Barrierentladungen“. Dissertation. Greifswald: Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 2004.
- [33] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé und P. Ségur. „Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges“. *The European Physical Journal Applied Physics* 47.2 (2009), S. 22805. DOI: 10.1051/epjap/2009064.
- [34] F. M. Penning. „Ionisation by metastable atoms“. *Naturwissenschaften* 15 (1927), S. 818.
- [35] J. P. Boeuf. „Plasma display panels: physics, recent developments and key issues“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 36.6 (2003), R53–R79. DOI: 10.1088/0022-3727/36/6/201.
- [36] S. Yagi und N. Tabata. „Silent Discharge CW CO<sub>2</sub>-Laser“. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 17.12 (1981), S. 22–23.
- [37] K. Yasui, M. Kuzumoto, S. Ogawa, M. Tanaka und S. Yagi. „Silent-discharge excited TEM<sub>00</sub> 2.5 kW CO<sub>2</sub> laser“. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 25.4 (1989), S. 836–840. DOI: 10.1109/3.17348.
- [38] M. Laroussi. „Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma“. *IEEE Transactions on Plasma Science* 24.3 (1996), S. 1188–1191. DOI: 10.1109/27.533129.

- [39] Gregory Fridman, Gary Friedman, Alexander Gutsol, Anatoly B. Shekhter, Victor N. Vasilets und Alexander Fridman. „Applied Plasma Medicine“. *Plasma Processes and Polymers* 5.6 (2008), S. 503–533. DOI: 10.1002/ppap.200700154.
- [40] M. G. Kong, G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, T. Shimizu, J. van Dijk und J. L. Zimmermann. „Plasma medicine: an introductory review“. *New Journal of Physics* 11.11 (2009), S. 115012. DOI: 10.1088/1367-2630/11/11/115012.
- [41] Marcel Marschewski, Joanna Hirschberg, Tarek Omairi, Oliver Höfft, Wolfgang Viöl, Steffen Emmert und Wolfgang Maus-Friedrichs. „Electron spectroscopic analysis of the human lipid skin barrier: cold atmospheric plasma-induced changes in lipid composition“. *Experimental Dermatology* 21.12 (2012), S. 921–925. DOI: 10.1111/exd.12043.
- [42] G. Baravian, D. Chaleix, P. Choquet, P.L. Nauche, V. Puech und M. Rozoy. „Oil removal from iron surfaces by atmospheric-pressure barrier discharges“. *Surface and Coatings Technology* 115.1 (1999), S. 66–69. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00162-0.
- [43] Rudolf Thyen, Kartin Höpfner, Niklas Kläke und Claus-Peter Klages. „Cleaning of Silicon and Steel Surfaces Using Dielectric Barrier Discharges“. *Plasmas and Polymers* 5.2 (2000), S. 91–102. DOI: 10.1023/A:1009535932312.
- [44] S. Klingner, F. Voigts, W. Vioel und W. Maus-Friedrichs. „Analysis of plasma degreased aluminium foil with XPS“. *Surface Engineering* 29.5 (2013), S. 396–401. DOI: 10.1179/1743294413Y.0000000129.
- [45] B. Michel, M. Giza, M. Krumrey, M. Eichler, G. Grundmeier und C.-P. Klages. „Effects of dielectric barrier discharges on silicon surfaces: Surface roughness, cleaning, and oxidation“. *Journal of Applied Physics* 105.7 (2009), S. 73302. DOI: 10.1063/1.3088872.
- [46] L. Wegewitz, S. Dahle, O. Höfft, F. Voigts, W. Viöl, F. Endres und W. Maus-Friedrichs. „Plasma-oxidation of Ge(100) surfaces using dielectric barrier discharge investigated by metastable induced electron spectroscopy, ultraviolet photoelectron spectroscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy“. *Journal of Applied Physics* 110.3 (2011), S. 33302. DOI: 10.1063/1.3611416.
- [47] Zoran Falkenstein und John J. Coogan. „Photoresist etching with dielectric barrier discharges in oxygen“. *Journal of Applied Physics* 82.12 (1997), S. 6273. DOI: 10.1063/1.366514.

- [48] N. Dumitrascu, I. Topala und G. Popa. „Dielectric barrier discharge technique in improving the wettability and adhesion properties of polymer surfaces“. *IEEE Transactions on Plasma Science* 33.5 (2005), S. 1710–1714. DOI: 10.1109/TPS.2005.856335.
- [49] G. Borcia, C.A Anderson und N.M.D Brown. „The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part I“. *Applied Surface Science* 221.1-4 (2004), S. 203–214.
- [50] G. Borcia, C.A Anderson und N.M.D Brown. „The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II“. *Applied Surface Science* 225.1-4 (2004), S. 186–197.
- [51] R. Morent, N. de Geyter, C. Leys, L. Gengembre und E. Payen. „Surface Modification of Non-woven Textiles using a Dielectric Barrier Discharge Operating in Air, Helium and Argon at Medium Pressure“. *Textile Research Journal* 77.7 (2007), S. 471–488. DOI: 10.1177/0040517507080616.
- [52] Benedikt Michel, Marko Eichler und Claus-Peter Klages. „Investigations on the Effect of Dielectric Barrier Discharge (DBD) Treatment as a Preconditioning Method for Low Temperature Silicon Wafer Bonding“. *Plasma Processes and Polymers* 6.S1 (2009), S173–S177. DOI: 10.1002/ppap.200930502.
- [53] Françoise Massines, Christian Sarra-Bournet, Fiorenza Fanelli, Nicolas Naudé und Nicolas Gherardi. „Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition“. *Plasma Processes and Polymers* 9.11-12 (2012), S. 1041–1073. DOI: 10.1002/ppap.201200029.
- [54] T. Yokoyama, M. Kogoma, S. Kanazawa, T. Moriwaki und S. Okazaki. „The improvement of the atmospheric-pressure glow plasma method and the deposition of organic films“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 23.3 (1990), S. 374–377. DOI: 10.1088/0022-3727/23/3/021.
- [55] Igor Vinogradov und Achim Lunk. „Spectroscopic Diagnostics of DBD in Ar/Fluorocarbon Mixtures – Correlation between Plasma Parameters and Properties of Deposited Polymer Films“. *Plasma Processes and Polymers* 2.3 (2005), S. 201–208. DOI: 10.1002/ppap.200400086.



- [56] A. Sonnenfeld, T.M. Tun, L. Zajíčková, K.V. Kozlov, H.-E. Wagner, J.F. Behnke und R. Hippler. „Deposition Process Based on Organosilicon Precursors in Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure—A Comparison“. *Plasmas and Polymers* 6.4 (2001), S. 237–266. DOI: 10.1023/A:1014414016164.
- [57] Rüdiger Reuter, Katja Rügner, Dirk Ellerweg, Teresa de los Arcos, Achim von Keudell und Jan Benedikt. „The Role of Oxygen and Surface Reactions in the Deposition of Silicon Oxide like Films from HMDSO at Atmospheric Pressure“. *Plasma Processes and Polymers* 9.11-12 (2012), S. 1116–1124. DOI: 10.1002/ppap.201100146.
- [58] Pieter Heyse, Roel Dams, Sabine Paulussen, Kristof Houthoofd, Kris Janssen, Pierre A. Jacobs und Bert F. Sels. „Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure as a Tool to Deposit Versatile Organic Coatings at Moderate Power Input“. *Plasma Processes and Polymers* 4.2 (2007), S. 145–157. DOI: 10.1002/ppap.200600087.
- [59] N. de Geyter, R. Morent, S. van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht und E. Payen. „Deposition of polymethyl methacrylate on polypropylene substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge“. *Progress in Organic Coatings* 64.2-3 (2009), S. 230–237. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.07.029.
- [60] Delphine Merche, Julie Hubert, Claude Poleunis, Sami Yunus, Patrick Bertrand, Philippe de Keyzer und François Reniers. „One Step Polymerization of Sulfonated Polystyrene Films in a Dielectric Barrier Discharge“. *Plasma Processes and Polymers* 7.9-10 (2010), S. 836–845. DOI: 10.1002/ppap.201000024.
- [61] Long-Hui Nie, Chuan Shi, Yong Xu, Qing-Hao Wu und Ai-Min Zhu. „Atmospheric Cold Plasmas for Synthesizing Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub> using Dielectric Barrier Discharges“. *Plasma Processes and Polymers* 4.5 (2007), S. 574–582. DOI: 10.1002/ppap.200600212.
- [62] X. W. Zhang und G. R. Han. „Microporous textured titanium dioxide films deposited at atmospheric pressure using dielectric barrier discharge assisted chemical vapor deposition“. *Thin Solid Films* 516.18 (2008), S. 6140–6144. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.11.019.
- [63] R. Y. Korotkov, R. Gupta, P. Ricou, R. Smith und G. Silverman. „Atmospheric plasma discharge chemical vapor deposition of SnO<sub>x</sub> thin films using various tin precursors“. *Thin Solid Films* 516.15 (2008), S. 4720–4727. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.08.074.

- [64] S. P. Bugaev, A. D. Korotaev, K. V. Oskomov und N. S. Sochugov. „a-C:H films deposited in the plasma of barrier and surface discharges at atmospheric pressure“. *Surface and Coatings Technology* 96.1 (1997), S. 123–128. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00000-5.
- [65] Sebastian Dahle, Lienhard Wegewitz, Fei Qi, Alfred P. Weber und Wolfgang Maus-Friedrichs. „Silicon Dioxide Coating of Titanium Dioxide Nanoparticles from Dielectric Barrier Discharge in a Gaseous Mixture of Silane and Nitrogen“. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 33.5 (2013), S. 839–853. DOI: 10.1007/s11090-013-9472-6.
- [66] V. Vons, Y. Creighton und A. Schmidt-Ott. „Nanoparticle production using atmospheric pressure cold plasma“. *Journal of Nanoparticle Research* 8.5 (2006), S. 721–728. DOI: 10.1007/s11051-006-9133-2.
- [67] C.-M Chan, T.-M Ko und H. Hiraoka. „Polymer surface modification by plasmas and photons“. *Surface Science Reports* 24.1-2 (1996), S. 1–54. DOI: 10.1016/0167-5729(96)80003-3.
- [68] L. J. Gerenser. „XPS studies of in situ plasma-modified polymer surfaces“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 7.10 (1993), S. 1019–1040. DOI: 10.1163/156856193X00556.
- [69] Riccardo d’Agostino, Hrsg. *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*. Plasma materials interactions. Boston: Acad. Pr, 1990.
- [70] E.M Liston, L. Martinu und M.R Wertheimer. „Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 7.10 (1993), S. 1091–1127. DOI: 10.1163/156856193X00600.
- [71] Dattatray S. Wavhal, Jianming Zhang, Michelle L. Steen und Ellen R. Fisher. „Investigation of Gas Phase Species and Deposition of SiO<sub>2</sub> Films from HMDSO/O<sub>2</sub> Plasmas“. *Plasma Processes and Polymers* 3.3 (2006), S. 276–287. DOI: 10.1002/ppap.200500140.
- [72] G. Borcia, C. A. Anderson und N. M. D. Brown. „Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form“. *Plasma Sources Science and Technology* 12.3 (2003), S. 335–344. DOI: 10.1088/0963-0252/12/3/306.
- [73] Nai-Yi Cui und Norman M.D Brown. „Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma“. *Applied Surface Science* 189.1-2 (2002), S. 31–38. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)01035-2.

- [74] K. G. Kostov, A.L.R. dos Santos, R. Y. Honda, P.A.P. Nascente, M. E. Kayama, M. A. Algatti und R. P. Mota. „Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air“. *Surface and Coatings Technology* 204.18-19 (2010), S. 3064–3068. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.008.
- [75] Chaozong Liu, Naiyi Cui, Norman M.D Brown und Brian J. Meenan. „Effects of DBD plasma operating parameters on the polymer surface modification“. *Surface and Coatings Technology* 185.2-3 (2004), S. 311–320. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.024.
- [76] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran und E. Croquesel. „The Role of Dielectric Barrier Discharge Atmosphere and Physics on Polypropylene Surface Treatment“. *Plasmas and Polymers* 6.1/2 (2001), S. 35–49. DOI: 10.1023/A:1011365306501.
- [77] C.-S. Ren, K. Wang, Q.-Y. Nie, D.-Z. Wang und S.-H. Guo. „Surface modification of PE film by DBD plasma in air“. *Applied Surface Science* 255.5 (2008), S. 3421–3425. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.09.064.
- [78] Tao Shao, Cheng Zhang, Kaihua Long, Dongdong Zhang, Jue Wang, Ping Yan und Yuanxiang Zhou. „Surface modification of polyimide films using unipolar nanosecond-pulse DBD in atmospheric air“. *Applied Surface Science* 256.12 (2010), S. 3888–3894. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.01.045.
- [79] D.J Upadhyay, Nai-Yi Cui, C.A Anderson und N.M.D Brown. „A comparative study of the surface activation of polyamides using an air dielectric barrier discharge“. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects* 248.1-3 (2004), S. 47–56. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.08.016.
- [80] Z. Fang, X. Xie, J. Li, H. Yang, Y. Qiu und E. Kuffel. „Comparison of surface modification of polypropylene film by filamentary DBD at atmospheric pressure and homogeneous DBD at medium pressure in air“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.8 (2009), S. 85204. DOI: 10.1088/0022-3727/42/8/085204.
- [81] Zhi Fang, Lili Hao, Hao Yang, Xiangqian Xie, Yuchang Qiu und Kuffel Edmund. „Polytetrafluoroethylene surface modification by filamentary and homogeneous dielectric barrier discharges in air“. *Applied Surface Science* 255.16 (2009), S. 7279–7285. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.03.078.

- [82] N. de Geyter, R. Morent, T. Desmet, M. Trentesaux, L. Gengembre, P. Dubruel, C. Leys und E. Payen. „Plasma modification of polylactic acid in a medium pressure DBD“. *Surface and Coatings Technology* 204.20 (2010), S. 3272–3279. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.037.
- [83] Chaozong Liu, Norman M.D. Brown und Brian J. Meenan. „Statistical analysis of the effect of dielectric barrier discharge (DBD) operating parameters on the surface processing of poly(methylmethacrylate) film“. *Surface Science* 575.3 (2005), S. 273–286. DOI: 10.1016/j.susc.2004.11.026.
- [84] N. Vandencastele und F. Reniers. „Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 178-179 (2010), S. 394–408. DOI: 10.1016/j.eispec.2009.12.003.
- [85] R. W. Paynter und D. Roy-Guay. „Chemically Resolved Depth Profiles Extracted from ARXPS Data Taken on Polystyrene Surfaces Exposed to Nitrogen Plasmas“. *Plasma Processes and Polymers* 4.4 (2007), S. 406–413. DOI: 10.1002/ppap.200600093.
- [86] A. Vesel. „Modification of polystyrene with a highly reactive cold oxygen plasma“. *Surface and Coatings Technology* 205.2 (2010), S. 490–497. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.016.
- [87] Ch C. Dupont-Gillain, Y. Adriaensen, S. Derclaye und P. G. Rouxhet. „Plasma-Oxidized Polystyrene: Wetting Properties and Surface Reconstruction“. *Langmuir* 16.21 (2000), S. 8194–8200. DOI: 10.1021/1a0003261.
- [88] Alfred Plettl, Fabian Enderle, Marc Saitner, Achim Manzke, Christian Pfahler, Stefan Wiedemann und Paul Ziemann. „Non-Close-Packed Crystals from Self-Assembled Polystyrene Spheres by Isotropic Plasma Etching: Adding Flexibility to Colloid Lithography“. *Advanced Functional Materials* 19.20 (2009), S. 3279–3284. DOI: 10.1002/adfm.200900907.
- [89] R. W. Paynter. „XPS studies of the modification of polystyrene and polyethyleneterephthalate surfaces by oxygen and nitrogen plasmas“. *Surface and Interface Analysis* 26.9 (1998), S. 674–681. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199808)26:9<674::AID-SIA414>3.0.CO;2-5.

- [90] Liling Yan, Ke Wang, Jingshen Wu und Lin Ye. „Hydrophobicity of Model Surfaces with Loosely Packed Polystyrene Spheres after Plasma Etching“. *The Journal of Physical Chemistry B* 110.23 (2006), S. 11241–11246. DOI: 10.1021/jp057228z.
- [91] S. P. Godfrey, E. J. Kinmond, J. P. S. Badyal und I. R. Little. „Plasmachemical Functionalization of Porous Polystyrene Beads“. *Chemistry of Materials* 13.2 (2001), S. 513–518. DOI: 10.1021/cm000722p.
- [92] O. D. Greenwood, R. D. Boyd, J. Hopkins und J.P.S. Badyal. „Atmospheric silent discharge versus low-pressure plasma treatment of polyethylene, polypropylene, polyisobutylene, and polystyrene“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 9.3 (1995), S. 311–326. DOI: 10.1163/156856195X00527.
- [93] F. M. Petrat, D. Wolany, B. C. Schwede, L. Wiedmann und A. Benninghoven. „Comparative in situ ToF-SIMS/XPS study of polystyrene modified by argon, oxygen and nitrogen plasmas“. *Surface and Interface Analysis* 21.6-7 (1994), S. 402–406. DOI: 10.1002/sia.740210614.
- [94] S. Guruvenket, G.Mohan Rao, Manoj Komath und Ashok M. Raichur. „Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene“. *Applied Surface Science* 236.1-4 (2004), S. 278–284. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.04.033.
- [95] Delphine Merche, Nicolas Vandencastele und François Reniers. „Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review“. *Thin Solid Films* 520.13 (2012), S. 4219–4236. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.01.026.
- [96] Katja Rügner, Rüdiger Reuter, Dirk Ellerweg, de los Arcos, Teresa, Achim von Keudell und Jan Benedikt. „Insight into the Reaction Scheme of SiO<sub>2</sub> Film Deposition at Atmospheric Pressure“. *Plasma Processes and Polymers* 10.12 (2013), S. 1061–1073. DOI: 10.1002/ppap.201300059.
- [97] Liping Feng, Zhengtang Liu, Qiang Li und Wenyan Song. „Investigation of SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films prepared on sapphire by r.f. magnetron reactive sputtering“. *Applied Surface Science* 252.12 (2006), S. 4064–4070. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.06.021.

- [98] Le-Nian He und Jin Xu. „Properties of amorphous SiO<sub>2</sub> films prepared by reactive RF magnetron sputtering method“. *Vacuum* 68.2 (2002), S. 197–202. DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00388-3.
- [99] M.R Alexander, R.D Short, F.R Jones, W. Michaeli und C.J Blomfield. „A study of HMDSO/O<sub>2</sub> plasma deposits using a high-sensitivity and -energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si 2p core level“. *Applied Surface Science* 137.1-4 (1999), S. 179–183. DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00479-6.
- [100] Sumita Mukhopadhyay und Swati Ray. „Silicon rich silicon oxide films deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition method: Optical and structural properties“. *Applied Surface Science* 257.23 (2011), S. 9717–9723. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.05.112.
- [101] Guohua Shi, Gang Xu und Gaorong Han. „Preparation and photoluminescence of nanocrystalline Si-rich silicon oxide films by PECVD“. *Materials Letters* 61.2 (2007), S. 463–465. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.04.080.
- [102] Vinh-Ai Dao, Van-Duy Nguyen, Jongkyu Heo, Hyungwook Choi, Youngkuk Kim, Nariangadu Lakshminarayan und Junsin Yi. „Effect of N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> flow ratios on properties of amorphous silicon oxide thin films deposited by inductively-coupled plasma chemical vapor deposition with application to silicon surface passivation“. *Vacuum* 84.3 (2009), S. 410–414. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.09.002.
- [103] A. Boogaard, A.Y. Kovalgin, I. Brunets, A.A.I. Aarnink, J. Holleman, R.A.M. Wolters und J. Schmitz. „Characterization of SiO<sub>2</sub> films deposited at low temperature by means of remote ICPECVD“. *Surface and Coatings Technology* 201.22-23 (2007), S. 8976–8980. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.039.
- [104] C. Charles und R. W. Boswell. „Ion contribution to the deposition of silicon dioxide in oxygen/silane helicon diffusion plasmas“. *Journal of Applied Physics* 81.1 (1997), S. 43. DOI: 10.1063/1.364103.
- [105] H. Kakiuchi, H. Ohmi, Y. Yamaguchi, K. Nakamura und K. Yasutake. „Low refractive index silicon oxide coatings at room temperature using atmospheric-pressure very high-frequency plasma“. *Thin Solid Films* 519.1 (2010), S. 235–239. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.08.003.

- [106] J. Schäfer, R. Foest, A. Quade, A. Ohl, J. Meichsner und K. D. Weltmann. „Carbon-free SiO<sub>x</sub> films deposited from octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) by an atmospheric pressure plasma jet (AP-PJ)“. *The European Physical Journal D* 54.2 (2009), S. 211–217. DOI: 10.1140/epjd/e2009-00048-2.
- [107] Julien Petersen, Rony Bechara, Julien Bardon, Thierry Fouquet, Fabio Ziarelli, Laurence Daheron, Vincent Ball, Valérie Toniazzi u. a. „Atmospheric Plasma Deposition Process: A Versatile Tool for the Design of Tunable Siloxanes-Based Plasma Polymer Films“. *Plasma Processes and Polymers* 8.10 (2011), S. 895–903. DOI: 10.1002/ppap.201100022.
- [108] Peter Antony Premkumar, Sergey A. Starostin, Hindrik de Vries, Mariadriana Creatore, Paul M. Koenraad, William A. MacDonald und van de Sanden, Mauritius C. M. „Surface Dynamics of SiO<sub>2</sub>-like Films on Polymers Grown by DBD Assisted CVD at Atmospheric Pressure“. *Plasma Processes and Polymers* 9.11-12 (2012), S. 1194–1207. DOI: 10.1002/ppap.201200016.
- [109] Qiang Chen, Yuefei Zhang, Erli Han und Yuanjing Ge. „SiO<sub>2</sub>-like film deposition by dielectric barrier discharge plasma gun at ambient temperature under an atmospheric pressure“. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 24.6 (2006), S. 2082. DOI: 10.1116/1.2348724.
- [110] Yejun Yin, Dongping Liu, Dongming Li, Jiandong Gu, Zhiqing Feng, Jinhai Niu, Guenther Benstetter und Sam Zhang. „Surface properties of silicon oxide films deposited using low-pressure dielectric barrier discharge“. *Applied Surface Science* 255.17 (2009), S. 7708–7712. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.142.
- [111] R. Thyen, A. Weber und C.-P Klages. „Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure“. *Surface and Coatings Technology* 97.1-3 (1997), S. 426–434. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00158-8.
- [112] L. J. Ward, W. C. E. Schofield, J. P. S. Badyal, A. J. Goodwin und P. J. Merlin. „Atmospheric Pressure Glow Discharge Deposition of Polysiloxane and SiO<sub>x</sub> Films“. *Langmuir* 19.6 (2003), S. 2110–2114. DOI: 10.1021/la0204287.

- [113] F. Massines, Nicolas Gherardi und Françoise Sommer. „Silane-Based Coatings on Polypropylene, Deposited by Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasmas“. *Plasmas and Polymers* 5.3/4 (2000), S. 151–172. DOI: 10.1023/A:1011310319171.
- [114] Nicolas Gherardi, Steve Martin und F. Massines. „A new approach to SiO<sub>2</sub> deposit using a N<sub>2</sub>-SiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 33.19 (2000), S. L104–L108. DOI: 10.1088/0022-3727/33/19/102.
- [115] Marcel Boudreau, Mohamed Boumerzoug, Peter Mascher und Paul E. Jessop. „Electron cyclotron resonance chemical vapor deposition of silicon oxynitrides using tris(dimethylamino)silane“. *Applied Physics Letters* 63.22 (1993), S. 3014. DOI: 10.1063/1.110243.
- [116] Luís da Silva Zambom und Patrick Verdonck. „Deposition of silicon oxynitride at room temperature by Inductively Coupled Plasma-CVD“. *Thin Solid Films* 515.2 (2006), S. 596–598. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.186.
- [117] C.-E. Morosanu. „The preparation, characterization and applications of silicon nitride thin films“. *Thin Solid Films* 65.2 (1980), S. 171–208. DOI: 10.1016/0040-6090(80)90254-0.
- [118] M. Matsumoto, Y. Inayoshi, M. Suemitsu, E. Miyamoto, T. Yara, S. Nakajima, T. Uehara und Y. Toyoshima. „Low-temperature formation of silicon nitride films using pulsed-plasma CVD under near atmospheric pressure“. *Applied Surface Science* 254.19 (2008), S. 6208–6210. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.02.186.
- [119] W. R. Knolle und J. W. Osenbach. „The structure of plasma-deposited silicon nitride films determined by infrared spectroscopy“. *Journal of Applied Physics* 58.3 (1985), S. 1248. DOI: 10.1063/1.336116.
- [120] Armin G. Aberle und Rudolf Hezel. „Progress in Low-temperature Surface Passivation of Silicon Solar Cells using Remote-plasma Silicon Nitride“. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 5.1 (1997), S. 29–50. DOI: 10.1002/(SICI)1099-159X(199701/02)5:1<>29::AID-PIP149<>3.0.CO;2-M.
- [121] H. J. Stein. „Properties of Plasma-Deposited Silicon Nitride“. *Journal of The Electrochemical Society* 126.10 (1979), S. 1750. DOI: 10.1149/1.2128790.



- [122] J. Yota, J. Hander und A. A. Saleh. „A comparative study on inductively-coupled plasma high-density plasma, plasma-enhanced, and low pressure chemical vapor deposition silicon nitride films“. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 18.2 (2000), S. 372. DOI: 10.1116/1.582195.
- [123] C. Blaauw. „Preparation and Characterization of Plasma-Deposited Silicon Nitride“. *Journal of The Electrochemical Society* 131.5 (1984), S. 1114. DOI: 10.1149/1.2115761.
- [124] Haiping Dun. „Mechanisms of Plasma-Enhanced Silicon Nitride Deposition Using SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Mixture“. *Journal of The Electrochemical Society* 128.7 (1981), S. 1555. DOI: 10.1149/1.2127682.
- [125] J. Vallade, S. Pouliquen, P. Lecouvreur, R. Bazinette, E. Hernandez, S. Quozola und F. Massines. „a-SiN<sub>x</sub>:H Antireflective And Passivation Layer Deposited By Atmospheric Pressure Plasma“. *Energy Procedia* 27 (2012), S. 365–371. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.07.078.
- [126] G. R. Nowling, S. E. Babayan, V. Jankovic und R. F. Hicks. „Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride at atmospheric pressure“. *Plasma Sources Science and Technology* 11.1 (2002), S. 97–103. DOI: 10.1088/0963-0252/11/1/312.
- [127] Doo J. Choi, David B. Fischbach und William D. Scott. „Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Nitride and Single-Crystal Silicon“. *Journal of the American Ceramic Society* 72.7 (1989), S. 1118. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb09693.x.
- [128] C. Jiménez, J. Perrière, I. Vickridge, J.P. Enard und J.M. Albella. „Transformation of silicon nitride in oxygen plasma“. *Surface and Coatings Technology* 45.1-3 (1991), S. 147–154. DOI: 10.1016/0257-8972(91)90217-K.
- [129] G.P. Kennedy, S. Taylor, W. Eccleston, W.M. Arnoldbik und F.H.P.M. Habraken. „Physical and electrical characterisation of oxynitride films produced by plasma oxidation of deposited silicon nitride layers“. *Microelectronic Engineering* 28.1-4 (1995), S. 141–144. DOI: 10.1016/0167-9317(95)00033-5.
- [130] G. P. Kennedy, O. Buiu und S. Taylor. „Oxidation of silicon nitride films in an oxygen plasma“. *Journal of Applied Physics* 85.6 (1999), S. 3319. DOI: 10.1063/1.369678.

- [131] Meirav Saraf, Roza Akhvlediani, Rachel Edrei, Ruth Shima Edelstein, Yakov Roizin und Alon Hoffman. „Low thermal budget SiO<sub>2</sub> / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> stacks for advanced SONOS memories“. *Journal of Applied Physics* 102.5 (2007), S. 54512. DOI: 10.1063/1.2772580.
- [132] Rory Stine, Christina L. Cole, Kristy M. Ainslie, Shawn P. Mulvaney und Lloyd J. Whitman. „Formation of Primary Amines on Silicon Nitride Surfaces: a Direct, Plasma-Based Pathway to Functionalization“. *Langmuir* 23.8 (2007), S. 4400–4404. DOI: 10.1021/1a0635653.
- [133] Alex Usenko und Jayantha Senawiratne. „Silicon Nitride Surface Conversion into Oxide to Enable Hydrophilic Bonding“. In: *218th ECS Meeting*. ECS Transactions. ECS, 2010, S. 475–483. DOI: 10.1149/1.3483538.
- [134] M. Balat, M. Czerniak und R. Berjoan. „Oxidation of silicon nitride under standard air or microwave-excited air at high temperature and low pressure“. *Journal of Materials Science* 32.5 (1997), S. 1187–1193. DOI: 10.1023/A:1018527800633.
- [135] Fiorenza Fanelli. „Thin film deposition and surface modification with atmospheric pressure dielectric barrier discharges“. *Surface and Coatings Technology* 205.5 (2010), S. 1536–1543. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.100.
- [136] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny und L. E. Scriven. „Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work?“ *Advanced Materials* 16.16 (2004), S. 1393–1399. DOI: 10.1002/adma.200400455.
- [137] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin und Y. Lu. „Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications“. *Advanced Materials* 12.10 (2000), S. 693–713. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<693::AID-ADMA693>3.0.CO;2-J.
- [138] L. V. Woodcock. „Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures“. *Nature* 385.6612 (1997), S. 141–143. DOI: 10.1038/385141a0.
- [139] Siun-Chuon Mau und David Huse. „Stacking entropy of hard-sphere crystals“. *Physical Review E* 59.4 (1999), S. 4396–4401. DOI: 10.1103/PhysRevE.59.4396.
- [140] I. W. Hamley. „Nanotechnologie mit weichen Materialien“. *Angewandte Chemie* 115.15 (2003), S. 1730–1752. DOI: 10.1002/ange.200200546.

- [141] G. M. Whitesides. „Self-Assembly at All Scales“. *Science* 295.5564 (2002), S. 2418–2421. DOI: 10.1126/science.1070821.
- [142] Frank Marlow, Muldarisnur, Parvin Sharifi, Rainer Brinkmann und Cecilia Mendive. „Opals: Status and Prospects“. *Angewandte Chemie International Edition* 48.34 (2009), S. 6212–6233. DOI: 10.1002/anie.200900210.
- [143] P. N. Pusey und W. van Megen. „Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres“. *Nature* 320.6060 (1986), S. 340–342. DOI: 10.1038/320340a0.
- [144] Philip N. Bartlett, Mohamed A. Ghanem, Ibrahim S. El Hallag, Peter de Groot und Alexander Zhukov. „Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates“. *Journal of Materials Chemistry* 13.10 (2003), S. 2596–2602. DOI: 10.1039/B304496C.
- [145] Alfons van Blaaderen, Rene Ruel und Pierre Wiltzius. „Template-directed colloidal crystallization“. *Nature* 385.6614 (1997), S. 321–324. DOI: 10.1038/385321a0.
- [146] Mark O. Robbins, Kurt Kremer und Gary S. Grest. „Phase diagram and dynamics of Yukawa systems“. *The Journal of Chemical Physics* 88.5 (1988), S. 3286. DOI: 10.1063/1.453924.
- [147] Noel A. Clark, Alan J. Hurd und Bruce J. Ackerson. „Single colloidal crystals“. *Nature* 281.5726 (1979), S. 57–60. DOI: 10.1038/281057a0.
- [148] Yuanzhi Li, Toyoki Kunitake und Shigenori Fujikawa. „Efficient fabrication of large, robust films of 3D-ordered polystyrene latex“. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 275.1-3 (2006), S. 209–217. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.09.045.
- [149] Stéphane Reculusa, Pascal Massé und Serge Ravaine. „Three-dimensional colloidal crystals with a well-defined architecture“. *Journal of Colloid and Interface Science* 279.2 (2004), S. 471–478. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.06.079.
- [150] Qingfeng Yan, Zuocheng Zhou und X. S. Zhao. „Inward-Growing Self-Assembly of Colloidal Crystal Films on Horizontal Substrates“. *Langmuir* 21.7 (2005), S. 3158–3164. DOI: 10.1021/la047337p.
- [151] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang und V. L. Colvin. „Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness“. *Chemistry of Materials* 11.8 (1999), S. 2132–2140. DOI: 10.1021/cm990080+.

- [152] P. Ferrand, M. J. Minty, M. Egen, J. Ahopelto, R. Zentel, S. G. Romanov und C. M. Sotomayor Torres. „Micromoulding of three-dimensional photonic crystals on silicon substrates“. *Nanotechnology* 14.2 (2003), S. 323–326. DOI: 10.1088/0957-4484/14/2/343.
- [153] Sang Hyun Park und Younan Xia. „Assembly of Mesoscale Particles over Large Areas and Its Application in Fabricating Tunable Optical Filters“. *Langmuir* 15.1 (1999), S. 266–273. DOI: 10.1021/la980658e.
- [154] Hong-Liang Li, Wenting Dong, Hans-Josef Bongard und Frank Marlow. „Improved Controllability of Opal Film Growth Using Capillaries for the Deposition Process“. *The Journal of Physical Chemistry B* 109.20 (2005), S. 9939–9945. DOI: 10.1021/jp050385d.
- [155] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov und C. M.S. Torres. „Photonic crystal films with high refractive index contrast“. *Advanced Materials* 12.20 (2000), S. 1499–1503. DOI: 10.1002/1521-4095(200010)12:20{<}1499::AID-ADMA1499{>}3.3.CO;2-D.
- [156] Yurii A. Vlasov, V. Astratov, A. Baryshev, A. Kaplyanskii, O. Karimov und M. Limonov. „Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals“. *Physical Review E* 61.5 (2000), S. 5784–5793. DOI: 10.1103/PhysRevE.61.5784.
- [157] Philip N. Bartlett, Peter R. Birkin und Mohamed A. Ghanem. „Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates“. *Chemical Communications* 17 (2000), S. 1671–1672. DOI: 10.1039/B004398M.
- [158] Beatriz H. Juárez, Cefe López und Concepción Alonso. „Formation of Zinc Inverted Opals on Indium Tin Oxide and Silicon Substrates by Electrochemical Deposition“. *The Journal of Physical Chemistry B* 108.43 (2004), S. 16708–16712. DOI: 10.1021/jp047475n.
- [159] Birger Lange, Friederike Fleischhaker und Rudolf Zentel. „Functional 3D photonic films from polymer beads“. *physica status solidi (a)* 204.11 (2007), S. 3618–3635. DOI: 10.1002/pssa.200776401.
- [160] Hong-Liang Li und Frank Marlow. „Solvent Effects in Colloidal Crystal Deposition“. *Chemistry of Materials* 18.7 (2006), S. 1803–1810. DOI: 10.1021/cm052294z.
- [161] Yurii A. Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C. Sturm und David J. Norris. „On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals“. *Nature* 414.6861 (2001), S. 289–293. DOI: 10.1038/35104529.

- [162] Jianhui Ye, Rudolf Zentel, Sanna Arpiainen, Jouni Ahopelto, Fredrik Jonsson, Sergei G. Romanov und Clivia M. Sotomayor Torres. „Integration of Self-Assembled Three-Dimensional Photonic Crystals onto Structured Silicon Wafers“. *Langmuir* 22.17 (2006), S. 7378–7383. DOI: 10.1021/1a0607611.
- [163] P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone und V. L. Colvin. „Template-Directed Preparation of Macroporous Polymers with Oriented and Crystalline Arrays of Voids“. *Journal of the American Chemical Society* 121.50 (1999), S. 11630–11637. DOI: 10.1021/ja9903476.
- [164] Sang Hyun Park und Younan Xia. „Macroporous Membranes with Highly Ordered and Three-Dimensionally Interconnected Spherical Pores“. *Advanced Materials* 10.13 (1998), S. 1045–1048. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<>1045::AID-ADMA1045<>3.0.CO;2-2.
- [165] Jin Song Yin und Zhong L. Wang. „Template-assisted Self-assembly and Cobalt Doping of Ordered Mesoporous Titania Nanostructures“. *Advanced Materials* 11.6 (1999), S. 469–472. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199904)11:6<>469::AID-ADMA469<>3.0.CO;2-2.
- [166] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo und A. M. Lenhoff. „Porous silica via colloidal crystallization“. *Nature* 389.6650 (1997), S. 447–448. DOI: 10.1038/38921.
- [167] Tian-Song Deng und Frank Marlow. „Synthesis of Monodisperse Polystyrene @Vinyl SiO<sub>2</sub> Core-Shell Particles and Hollow SiO<sub>2</sub> Spheres“. *Chemistry of Materials* 24.3 (2012), S. 536–542. DOI: 10.1021/cm203099m.
- [168] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff und E. W. Kaler. „A class of porous metallic nanostructures“. *Nature* 401.6753 (1999), S. 548. DOI: 10.1038/44065.
- [169] N. Tétreault, H. Míguez, S.M Yang, V. Kitaev und G.A Ozin. „Refractive Index Patterns in Silicon Inverted Colloidal Photonic Crystals“. *Advanced Materials* 15.14 (2003), S. 1167–1172. DOI: 10.1002/adma.200304429.
- [170] H. Míguez, E. Chomski, F. García-Santamaría, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P. Mondia u. a. „Photonic Bandgap Engineering in Germanium Inverse Opals by Chemical Vapor Deposition“.

- Advanced Materials* 13.21 (2001), S. 1634–1637. DOI: 10.1002/1521-4095(200111)13:21{<}1634::AID-ADMA1634{>}3.0.CO;2-9.
- [171] Haiqing Li, Chang-Sik Ha und Il Kim. „Facile Fabrication of Hollow Silica and Titania Microspheres Using Plasma-Treated Polystyrene Spheres as Sacrificial Templates“. *Langmuir* 24.19 (2008), S. 10552–10556. DOI: 10.1021/la801686z.
- [172] Jia Liu, Yue Cai, Yonghui Deng, Zhenkun Sun, Dong Gu, Bo Tu und Dongyuan Zhao. „Magnetic 3-D ordered macroporous silica templated from binary colloidal crystals and its application for effective removal of microcystin“. *Microporous and Mesoporous Materials* 130.1-3 (2010), S. 26–31. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.10.008.
- [173] Guizhen Zhang, Zhen Zhao, Jian Liu, Guiyuan Jiang, Aijun Duan, Jianxiong Zheng, Shengli Chen und Renxian Zhou. „Three dimensionally ordered macroporous  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  solid solutions for diesel soot combustion“. *Chemical Communications* 46.3 (2009), S. 457. DOI: 10.1039/b915027g.
- [174] J. E. Wijnhoven. „Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania“. *Science* 281.5378 (1998), S. 802–804. DOI: 10.1126/science.281.5378.802.
- [175] Lan Ding, Wang Yuren, Ma Wenjie, Cao He, Xie Taohua und Yao Can. „The key factors in fabrication of high-quality ordered macroporous copper film“. *Applied Surface Science* 254.21 (2008), S. 6775–6778. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.04.079.
- [176] P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, Peter R. Birkin, M. A. Ghanem und M. C. Netti. „Highly Ordered Macroporous Gold and Platinum Films Formed by Electrochemical Deposition through Templates Assembled from Submicron Diameter Monodisperse Polystyrene Spheres“. *Chemistry of Materials* 14.5 (2002), S. 2199–2208. DOI: 10.1021/cm011272j.
- [177] Ming-Chih Tsai, Ding-Xuan Zhuang und Po-Yu Chen. „Electrodeposition of macroporous silver films from ionic liquids and assessment of these films in the electrocatalytic reduction of nitrate“. *Electrochimica Acta* 55.3 (2010), S. 1019–1027. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.09.070.

- [178] L.H.S Gasparotto, A. Prowald, N. Borisenko, S. Zein El Abedin, A. Garsuch und F. Endres. „Electrochemical synthesis of macroporous aluminium films and their behavior towards lithium deposition/stripping“. *Journal of Power Sources* 196.5 (2011), S. 2879–2883. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.104.
- [179] Frank Endres. „Freestanding metal nanowires and macroporous materials from ionic liquids for battery applications“. *MRS Bulletin* 38.07 (2013), S. 567–571. DOI: 10.1557/mrs.2013.136.
- [180] Xiangdong Meng, Rihab Al-Salman, Jiupeng Zhao, Natalia Borisenko, Yao Li und Frank Endres. „Electrodeposition of 3D Ordered Macroporous Germanium from Ionic Liquids: A Feasible Method to Make Photonic Crystals with a High Dielectric Constant“. *Angewandte Chemie International Edition* 48.15 (2009), S. 2703–2707. DOI: 10.1002/anie.200805252.
- [181] Zhong-Ze Gu, Shoichi Kubo, Weiping Qian, Yasuaki Einaga, Donald A. Tryk, Akira Fujishima und Osamu Sato. „Varying the Optical Stop Band of a Three-Dimensional Photonic Crystal by Refractive Index Control“. *Langmuir* 17.22 (2001), S. 6751–6753. DOI: 10.1021/1a0110186.
- [182] G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M. M. Sigalas und K.-M Ho. „Optical photonic crystals fabricated from colloidal systems“. *Applied Physics Letters* 74.26 (1999), S. 3933. DOI: 10.1063/1.124228.
- [183] Sajeev John, Alvaro Blanco, Emmanuel Chomski, Serguei Grabtchak, Marta Ibisate, Stephen W. Leonard, Cefe Lopez, Francisco Meseguer u. a. „Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5micrometres“. *Nature* 405.6785 (2000), S. 437–440. DOI: 10.1038/35013024.
- [184] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse und S. A. Asher. „Thermally Switchable Periodicities and Diffraction from Mesoscopically Ordered Materials“. *Science* 274.5289 (1996), S. 959–963. DOI: 10.1126/science.274.5289.959.
- [185] D. Gogel, M. Weinl, J. K. N. Lindner und B. Stritzker. „Plasma modification of nanosphere lithography masks made of polystyrene beads“. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 12.3 (2010), S. 740–744.

- [186] H. L. Cong und W. X. Cao. „Two-Dimensionally Ordered Copper Grid Patterns Prepared via Electroless Deposition Using a Colloidal-Crystal Film as the Template“. *Advanced Functional Materials* 15.11 (2005), S. 1821–1824. DOI: 10.1002/adfm.200400603.
- [187] Weon-Sik Chae, Dara van Gough, Sung-Kyoung Ham, David B. Robinson und Paul V. Braun. „Effect of Ordered Intermediate Porosity on Ion Transport in Hierarchically Nanoporous Electrodes“. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4.8 (2012), S. 3973–3979. DOI: 10.1021/am300798j.
- [188] Joan E. Nichols, Joaquin Cortiella, Jungwoo Lee, Jean A. Niles, Meghan Cuddihy, Shaopeng Wang, Joseph Bielitzki, Andrea Cantu u. a. „In vitro analog of human bone marrow from 3D scaffolds with biomimetic inverted colloidal crystal geometry“. *Biomaterials* 30.6 (2009), S. 1071–1079. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.041.
- [189] Sebastian Dahle. „Grundlegende Untersuchung der Wechselwirkung von Silber mit Holzoberflächen“. Dissertation. Clausthal-Zellerfeld: Technische Universität Clausthal, 22.03.2013.
- [190] Frank Endres und Sherif Zein El Abedin. „Air and water stable ionic liquids in physical chemistry“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 8.18 (2006), S. 2101. DOI: 10.1039/b600519p.
- [191] D. Briggs und John T. Grant. *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chichester: IM Publications, 2003.
- [192] Gerhard Ertl und Jürgen Küppers. *Low energy electrons and surface chemistry*. 2., completely rev. ed. Weinheim: VCH Verl. Ges, 1985.
- [193] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov und S. Å. L. Bergström. „Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 4.2 (1974), S. 93–137. DOI: 10.1016/0368-2048(74)90001-2.
- [194] C.J Powell und A. Jablonski. „Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 178-179 (2010), S. 331–346. DOI: 10.1016/j.e1spec.2009.05.004.
- [195] D. Shirley. „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold“. *Physical Review B* 5.12 (1972), S. 4709–4714. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.



- [196] S. Tougaard. „Practical algorithm for background subtraction“. *Surface Science* 216.3 (1989), S. 343–360. DOI: 10.1016/0039-6028(89)90380-4.
- [197] S. Tougaard und C. Jansson. „Comparison of validity and consistency of methods for quantitative XPS peak analysis“. *Surface and Interface Analysis* 20.13 (1993), S. 1013–1046. DOI: 10.1002/sia.740201302.
- [198] Neal Fairley und Alan Carrick. *The Casa cookbook*. Knutsford: Acolyte Science, 2005.
- [199] Aleksander Jablonski. „Determination of Surface Composition by X-ray Photoelectron Spectroscopy Taking into Account Elastic Photoelectron Collisions“. *Analytical Sciences* 26.2, SI (2010), S. 155–164.
- [200] J. H. Scofield. „Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976), S. 129–137.
- [201] R. F. Reilman, A. Msezane und S. T. Manson. „Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976), S. 389–394.
- [202] Aleksander Jablonski. „Database of correction parameters for the elastic scattering effects in XPS“. *Surface and Interface Analysis* 23.1 (1995), S. 29–37. DOI: 10.1002/sia.740230105.
- [203] A. Jablonski. „The electron attenuation length revisited“. *Surface Science Reports* 47.2-3 (2002), S. 33–91. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00031-6.
- [204] C.J Powell und A. Jablonski. *NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database*. Version 1.3. MD, 2011.
- [205] S. Tougaard und A. Ignatiev. „Concentration depth profiles by XPS; A new approach“. *Surface Science* 129.2-3 (1983), S. 355–365. DOI: 10.1016/0039-6028(83)90186-3.
- [206] S. Tougaard. „Composition depth information from the inelastic background signal in XPS“. *Surface Science* 162.1-3 (1985), S. 875–885. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90992-6.
- [207] T. A. Carlson. „Basic assumptions and recent developments in quantitative XPS“. *Surface and Interface Analysis* 4.4 (1982), S. 125–134. DOI: 10.1002/sia.740040402.

- [208] Brian R. Strohmeier. „An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys“. *Surface and Interface Analysis* 15.1 (1990), S. 51–56. DOI: 10.1002/sia.740150109.
- [209] Florian Voigts. „Wechselwirkung von Wasser, Kohlendioxid und weiteren Gasen mit den Oberflächen von akzeptordotiertem Strontiumtitanat“. Dissertation. Clausthal-Zellerfeld: Technische Universität Clausthal, 2010.
- [210] Y. Sugawara. „Atomic Force Microscopy“. In: *Roadmap of scanning probe microscopy*. Hrsg. von S. Morita. Nanoscience and technology. Berlin und New York: Springer, 2007, S. 15–21.
- [211] Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama und S. Morita. „Defect Motion on an InP(110) Surface Observed with Noncontact Atomic Force Microscopy“. *Science* 270.5242 (1995), S. 1646–1648. DOI: 10.1126/science.270.5242.1646.
- [212] F. J. Giessibl. „Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy“. *Science* 267.5194 (1995), S. 68–71. DOI: 10.1126/science.267.5194.68.
- [213] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller und V. B. Elings. „Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy“. *Surface Science* 290.1-2 (1993), S. L688–L692. DOI: 10.1016/0039-6028(93)90582-5.
- [214] Frank Endres. „Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors“. *ChemPhysChem* 3.2 (2002), S. 144–154. DOI: 10.1002/1439-7641(20020215)3:2<>:AID-CPHC144<>3.0.CO;2-{\#}.
- [215] L. Wegewitz, A. Prowald, J. Meuthen, S. Dahle, O. Höfft, F. Endres und W. Maus-Friedrichs. „Plasma chemical and chemical functionalization of polystyrene colloidal crystals“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014), S. 18261–18267. DOI: 10.1039/c4cp01932f.
- [216] Shinyoung Lee, Seok Chan Eom, Jee Soo Chang, Chul Huh, Gun Yong Sung und Jung H. Shin. „Label-free optical biosensing using a horizontal air-slot SiNx microdisk resonator“. *Optics express* 18.20 (2010), S. 20638–20644.
- [217] A. Montarsolo, M. Periolatto, M. Zerbola, R. Mossotti und F. Ferrero. „Hydrophobic sol-gel finishing for textiles: improvement by plasma pre-treatment“. *Textile Research Journal* 83.11 (2013), S. 1190–1200. DOI: 10.1177/0040517512468823.

- [218] Graham Beamson und David Briggs. *High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA300 database*. Chichester: Wiley, 1992.
- [219] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, A. Kuthi, C. P. Burkhart und J. R. Bayless. „Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing“. *Plasma Sources Science and Technology* 6.3 (1997), S. 251–259. DOI: 10.1088/0963-0252/6/3/002.
- [220] Lesley-Ann O’Hare, Bhukan Parbhoo und Stuart R. Leadley. „Development of a methodology for XPS curve-fitting of the Si 2p core level of siloxane materials“. *Surface and Interface Analysis* 36.10 (2004), S. 1427–1434. DOI: 10.1002/sia.1917.
- [221] Lesley-Ann O’Hare, Alan Hynes und Morgan R. Alexander. „A methodology for curve-fitting of the XPS Si 2p core level from thin siloxane coatings“. *Surface and Interface Analysis* 39.12-13 (2007), S. 926–936. DOI: 10.1002/sia.2634.
- [222] Tran Thi Thu Hien, Chanel Ishizaki und Kozo Ishizaki. „Surface Structure of Commercial Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powders Analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)“. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 113.1322 (2005), S. 647–653. DOI: 10.2109/jcersj.113.647.
- [223] Cheow-Keong Choo, Takashi Sakamoto, Katsumi Tanaka und Ry-ouhei Nakata. „Characterization of nitrogen terminated silicon nanoparticles on AFI zeolite with X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopies“. *Applied Surface Science* 148.1-2 (1999), S. 116–125. DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00097-5.
- [224] Naoki Suzuki, Rinlee Butch Cervera, Tsuyoshi Ohnishi und Kazunori Takada. „Silicon nitride thin film electrode for lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 231 (2013), S. 186–189. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.097.
- [225] W. A. Lanford und M. J. Rand. „The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride“. *Journal of Applied Physics* 49.4 (1978), S. 2473. DOI: 10.1063/1.325095.
- [226] P. Cova, S. Poulin, O. Grenier und R. A. Masut. „A method for the analysis of multiphase bonding structures in amorphous SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films“. *Journal of Applied Physics* 97.7 (2005), S. 73518. DOI: 10.1063/1.1881774.

- [227] M. Beaudoin, C. J. Arsenault, R. Izquierdo und M. Meunier. „Interface study of hydrogenated amorphous silicon nitride on hydrogenated amorphous silicon by x-ray photoelectron spectroscopy“. *Applied Physics Letters* 55.25 (1989), S. 2640. DOI: 10.1063/1.102299.
- [228] E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J. J. Pedroviejo und E. Scheid. „Optical and structural properties of SiO<sub>x</sub> and SiN<sub>x</sub> materials“. *Thin Solid Films* 266.1 (1995), S. 14–19. DOI: 10.1016/0040-6090(95)06635-7.
- [229] J. P. Chang, M. L. Green, V. M. Donnelly, R. L. Opila, J. Eng, J. Sapjeta, P. J. Silverman, B. Weir u. a. „Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy“. *Journal of Applied Physics* 87.9 (2000), S. 4449. DOI: 10.1063/1.373090.
- [230] Clive J. Oliphant, Christopher J. Arendse, Muller, Theophilus F. G. und Dirk Knoesen. „Characterization of silicon nitride thin films deposited by hot-wire CVD at low gas flow rates“. *Applied Surface Science* 285, Part B (2013), S. 440–449. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.08.075.
- [231] G. Hollinger und F. J. Himpsel. „Probing the transition layer at the SiO<sub>2</sub>-Si interface using core level photoemission“. *Applied Physics Letters* 44.1 (1984), S. 93. DOI: 10.1063/1.94565.
- [232] F. Himpsel, F. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. Yarmoff und G. Hollinger. „Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface“. *Physical Review B* 38.9 (1988), S. 6084–6096. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.6084.
- [233] Arnout Imhof. „Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells“. *Langmuir* 17.12 (2001), S. 3579–3585. DOI: 10.1021/1a001604j.
- [234] C. D. Dushkin, G. S. Lazarov, S. N. Kotsev, H. Yoshimura und K. Nagayama. „Effect of growth conditions on the structure of two-dimensional latex crystals: experiment“. *Colloid & Polymer Science* 277.10 (1999), S. 914–930. DOI: 10.1007/s003960050471.
- [235] H. W. Deckman. „Natural lithography“. *Applied Physics Letters* 41.4 (1982), S. 377. DOI: 10.1063/1.93501.
- [236] John C. Hulteen. „Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces“. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 13.3 (1995), S. 1553. DOI: 10.1116/1.579726.

- [237] J. Boneberg, F. Burmeister, C. Schäfle, P. Leiderer, D. Reim, A. Ferry und S. Herminghaus. „The Formation of Nano-Dot and Nano-Ring Structures in Colloidal Monolayer Lithography“. *Langmuir* 13.26 (1997), S. 7080–7084. DOI: 10.1021/1a9704922.
- [238] Nicolas Vogel, Clemens K. Weiss und Katharina Landfester. „From soft to hard: the generation of functional and complex colloidal monolayers for nanolithography“. *Soft Matter* 8.15 (2012), S. 4044. DOI: 10.1039/c1sm06650a.
- [239] A. Kosiorek, W. Kandulski, P. Chudzinski, K. Kempa und M. Gierzig. „Shadow Nanosphere Lithography: Simulation and Experiment“. *Nano Letters* 4.7 (2004), S. 1359–1363. DOI: 10.1021/nl049361t.
- [240] Celestino Padeste. „Fabrication and Characterization of Nanostructured Gold Electrodes for Electrochemical Biosensors“. *Journal of The Electrochemical Society* 143.12 (1996), S. 3890. DOI: 10.1149/1.1837312.
- [241] Frank Burmeister, Claudia Schäfle, Thomas Matthes, Matthias Böhmisch, Johannes Boneberg und Paul Leiderer. „Colloid Monolayers as Versatile Lithographic Masks“. *Langmuir* 13.11 (1997), S. 2983–2987. DOI: 10.1021/1a9621123.
- [242] John C. Hulteen, David A. Treichel, Matthew T. Smith, Michelle L. Duval, Traci R. Jensen und Van Duyne, Richard P. „Nanosphere Lithography: Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays“. *The Journal of Physical Chemistry B* 103.19 (1999), S. 3854–3863. DOI: 10.1021/jp9904771.
- [243] F. Lenzmann, K. Li, A. H. Kitai und Stover, H. D. H. „Thin-film micropatterning using polymer microspheres“. *Chemistry of Materials* 6.2 (1994), S. 156–159. DOI: 10.1021/cm00038a010.
- [244] Fang Liu, Qingfeng Yan, Wei Jiang Zhou, Xiu Song Zhao und Jim Yang Lee. „High Regularity Porous Oxophilic Metal Films on Pt as Model Bifunctional Catalysts for Methanol Oxidation“. *Chemistry of Materials* 18.18 (2006), S. 4328–4335. DOI: 10.1021/cm0606023.
- [245] Sachiko Ono, Akihiko Oide und Hidetaka Asoh. „Nanopatterning of silicon with use of self-organized porous alumina and colloidal crystals as mask“. *Electrochimica Acta* 52.8 (2007), S. 2898–2904. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.08.063.

- [246] Markus Retsch, Matthias Tamm, Noelia Bocchio, Natalie Horn, Renate Förch, Ulrich Jonas und Maximilian Kreiter. „Parallel preparation of densely packed arrays of 150-nm gold-nanocrescent resonators in three dimensions“. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 5.18 (2009), S. 2105–2110. DOI: 10.1002/sm11.200900162.
- [247] M. Winzer, M. Kleiber, N. Dix und R. Wiesendanger. „Rapid communication Fabrication of nano-dot- and nano-ring-arrays by nanosphere lithography“. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 63.6 (1996), S. 617–619. DOI: 10.1007/s003390050436.
- [248] Damien Bazin und Chrystel Faure. „Electro-colloidal lithography: a versatile approach combining colloidal particles and electrical fields for the fabrication of patterned polymer and metal films“. *Soft Matter* 8.11 (2012), S. 3053. DOI: 10.1039/c2sm07343a.
- [249] Jie-Ren Li, Kathie L. Lusker, Jing-Jiang Yu und Jayne C. Garno. „Engineering the spatial selectivity of surfaces at the nanoscale using particle lithography combined with vapor deposition of organosilanes“. *ACS nano* 3.7 (2009), S. 2023–2035. DOI: 10.1021/nn9004796.
- [250] Zhiqiang Sun und Bai Yang. „Fabricating colloidal crystals and construction of ordered nanostructures“. *Nanoscale Research Letters* 1.1 (2006), S. 46–56. DOI: 10.1007/s11671-006-9008-6.
- [251] Chunxiao Cong, William Chandra Junus, Zexiang Shen und Ting Yu. „New Colloidal Lithographic Nanopatterns Fabricated by Combining Pre-Heating and Reactive Ion Etching“. *Nanoscale Research Letters* 4.11 (2009), S. 1324–1328. DOI: 10.1007/s11671-009-9400-0.
- [252] Si Hoon Lee, Kyle C. Bantz, Nathan C. Lindquist, Sang-Hyun Oh und Christy L. Haynes. „Self-assembled plasmonic nanohole arrays“. *Langmuir* 25.23 (2009), S. 13685–13693. DOI: 10.1021/la9020614.
- [253] Jau-Ye Shiu, Chun-Wen Kuo, Peilin Chen und Chung-Yuan Mou. „Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography“. *Chemistry of Materials* 16.4 (2004), S. 561–564. DOI: 10.1021/cm034696h.
- [254] C. B. Roxlo, H. W. Deckman, J. Gland, S. D. Cameron und R. R. Chianelli. „Edge surfaces in lithographically textured molybdenum disulfide“. *Science (New York, N.Y.)* 235.4796 (1987), S. 1629–1631. DOI: 10.1126/science.235.4796.1629.

- [255] Sebastian Schmitt, Florian Schechtel, Daniel Amkreutz, Muhammad Bashouti, Sanjay K. Srivastava, Björn Hoffmann, Christel Dieker, Erdmann Spiecker u. a. „Nanowire Arrays in Multicrystalline Silicon Thin Films on Glass: A Promising Material for Research and Applications in Nanotechnology“. *Nano Letters* 12.8 (2012), S. 4050–4054. DOI: 10.1021/nl301419q.
- [256] C. Yue, J. Li und J. Kang. „Fabrication of the hexagonal Si nanorod arrays using the template of polystyrene nanospheres in monolayer dispersion“. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems* (2013). DOI: 10.1177/1740349913487521.
- [257] B. J.-Y. Tan, C.-H. Sow, K.-Y. Lim, F.-C. Cheong, G.-L. Chong, A. T.-S. Wee und C.-K. Ong. „Fabrication of a Two-Dimensional Periodic Non-Close-Packed Array of Polystyrene Particles“. *The Journal of Physical Chemistry B* 108.48 (2004), S. 18575–18579. DOI: 10.1021/jp0475741.
- [258] L. Yu, S. Law und D. Wasserman. „Electroluminescence from quantum dots fabricated with nanosphere lithography“. *Applied Physics Letters* 101.10 (2012), S. 103105. DOI: 10.1063/1.4751341.
- [259] H. Fang, R. Zeller und P. J. Stiles. „Fabrication of quasi-zero-dimensional submicron dot array and capacitance spectroscopy in a GaAs / AlGaAs heterostructure“. *Applied Physics Letters* 55.14 (1989), S. 1433. DOI: 10.1063/1.101578.
- [260] Cheng Li, Guosong Hong, Pengwei Wang, Dapeng Yu und Limin Qi. „Wet Chemical Approaches to Patterned Arrays of Well-Aligned ZnO Nanopillars Assisted by Monolayer Colloidal Crystals“. *Chemistry of Materials* 21.5 (2009), S. 891–897. DOI: 10.1021/cm802839u.
- [261] Limin Qi. „Colloidal chemical approaches to inorganic micro- and nanostructures with controlled morphologies and patterns“. *Coordination Chemistry Reviews* 254.9-10 (2010), S. 1054–1071. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.02.005.
- [262] Chih-Hung Sun, Peng Jiang und Bin Jiang. „Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon“. *Applied Physics Letters* 92.6 (2008), S. 61112. DOI: 10.1063/1.2870080.

- [263] M. Manso Silván, M. Arroyo Hernández, V. Torres Costa, R. J. Martín Palma und J. M. Martínez Duart. „Structured porous silicon sub-micrometer wells grown by colloidal lithography“. *Europhysics Letters (EPL)* 76.4 (2006), S. 690–695. DOI: 10.1209/ep1/i2006-10331-2.
- [264] Chiseki Haginoya, Masayoshi Ishibashi und Kazuyuki Koike. „Nanostructure array fabrication with a size-controllable natural lithography“. *Applied Physics Letters* 71.20 (1997), S. 2934. DOI: 10.1063/1.120220.
- [265] Alexandru Vlad, Andreas Frölich, Thomas Zebrowski, Constantin Augustin Dutu, Kurt Busch, Sorin Melinte, Martin Wegener und Isabelle Huynen. „Direct Transcription of Two-Dimensional Colloidal Crystal Arrays into Three-Dimensional Photonic Crystals“. *Advanced Functional Materials* 23.9 (2013), S. 1164–1171. DOI: 10.1002/adfm.201201138.
- [266] Cheng Li, Guosong Hong und Limin Qi. „Nanosphere Lithography at the Gas/Liquid Interface: A General Approach toward Free-Standing High-Quality Nanonets“. *Chemistry of Materials* 22.2 (2010), S. 476–481. DOI: 10.1021/cm9031946.
- [267] Frank Burmeister, Claudia Schäfle, Bettina Keilhofer, Clemens Bechinger, Johannes Boneberg und Paul Leiderer. „From Mesoscopic to Nanoscopic Surface Structures: Lithography with Colloid Monolayers“. *Advanced Materials* 10.6 (1998), S. 495–497. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<495::AID-ADMA495>3.0.CO;2-A.
- [268] Hongta Yang, Numan Gozubenli, Yin Fang und Peng Jiang. „Generalized Fabrication of Monolayer Nonclose-Packed Colloidal Crystals with Tunable Lattice Spacing“. *Langmuir* 29.25 (2013), S. 7674–7681. DOI: 10.1021/la4011554.
- [269] Junhu Zhang, Yunfeng Li, Xuemin Zhang und Bai Yang. „Colloidal self-assembly meets nanofabrication: from two-dimensional colloidal crystals to nanostructure arrays“. *Advanced Materials* 22.38 (2010), S. 4249–4269. DOI: 10.1002/adma.201000755.
- [270] Ye Yu und Gang Zhang. „Colloidal Lithography“. In: *Updates in Advanced Lithography*. Hrsg. von Sumio Hosaka. InTech, 2013. DOI: 10.5772/56576.



- [271] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greb Huber, Sidney R. Nagel und Thomas A. Witten. „Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops“. *Nature* 389.6653 (1997), S. 827–829. DOI: 10.1038/39827.
- [272] N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura und K. Nagayama. „Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates“. *Langmuir* 8.12 (1992), S. 3183–3190. DOI: 10.1021/1a00048a054.
- [273] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura und K. Nagayama. „Two-dimensional crystallization“. *Nature* 361.6407 (1993), S. 26. DOI: 10.1038/361026a0.
- [274] G. Picard. „Fine Particle Monolayers Made by a Mobile Dynamic Thin Laminar Flow (DTLF) Device“. *Langmuir* 14.13 (1998), S. 3710–3715. DOI: 10.1021/1a971272r.
- [275] Peter A. Kralchevsky und Kuniaki Nagayama. „Capillary forces between colloidal particles“. *Langmuir* 10.1 (1994), S. 23–36. DOI: 10.1021/1a00013a004.
- [276] Kuniaki Nagayama. „Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films“. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 109 (1996), S. 363–374. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03467-6.
- [277] Antony S. Dimitrov und Kuniaki Nagayama. „Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays“. *Chemical Physics Letters* 243.5-6 (1995), S. 462–468. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00837-T.
- [278] Yizhi Wu, Cheng Zhang, Ye Yuan, Ziwen Wang, Weijia Shao, Huijie Wang und Xiaoliang Xu. „Fabrication of Wafer-Size Monolayer Close-Packed Colloidal Crystals via Slope Self-Assembly and Thermal Treatment“. *Langmuir* (2013), S. 131105125547004. DOI: 10.1021/1a402652t.
- [279] Antony S. Dimitrov und Kuniaki Nagayama. „Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces“. *Langmuir* 12.5 (1996), S. 1303–1311. DOI: 10.1021/1a9502251.

- [280] A. Mihi, M. Ocaña und H. Míguez. „Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media“. *Advanced Materials* 18.17 (2006), S. 2244–2249. DOI: 10.1002/adma.200600555.
- [281] Anand Yethiraj und Alfons van Blaaderen. „A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar“. *Nature* 421.6922 (2003), S. 513–517. DOI: 10.1038/nature01328.
- [282] Syun-Ru Yeh, Michael Seul und Boris I. Shraiman. „Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field-induced fluid flow“. *Nature* 386.6620 (1997), S. 57–59. DOI: 10.1038/386057a0.
- [283] M. Trau, D. A. Saville und I. A. Aksay. „Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces“. *Langmuir* 13.24 (1997), S. 6375–6381. DOI: 10.1021/1a970568u.
- [284] Ceco Dushkin, Tetsuya Miwa und Kuniaki Nagayama. „Gravity effect on the electric field deposition of two-dimensional particle arrays“. *Chemical Physics Letters* 285.3-4 (1998), S. 259–265. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00056-6.
- [285] Sarang P. Bhawalkar, Jun Qian, Michael C. Heiber und Li Jia. „Development of a Colloidal Lithography Method for Patterning Non-planar Surfaces“. *Langmuir* 26.22 (2010), S. 16662–16666. DOI: 10.1021/1a1035147.
- [286] Nicolas Vogel, Sebastian Goerres, Katharina Landfester und Clemens K. Weiss. „A Convenient Method to Produce Close- and Non-close-Packed Monolayers using Direct Assembly at the Air-Water Interface and Subsequent Plasma-Induced Size Reduction“. *Macromolecular Chemistry and Physics* 212.16 (2011), S. 1719–1734. DOI: 10.1002/macp.201100187.
- [287] Jian-Tao Zhang, Luling Wang, Daniel N. Lamont, Sachin S. Velankar und Sanford A. Asher. „Fabrication of Large-Area Two-Dimensional Colloidal Crystals“. *Angewandte Chemie International Edition* 51.25 (2012), S. 6117–6120. DOI: 10.1002/anie.201105439.
- [288] Huaqing Li, Jeremy Low, Kolin S. Brown und Nianqiang Wu. „Large-Area Well-Ordered Nanodot Array Pattern Fabricated With Self-Assembled Nanosphere Template“. *IEEE Sensors Journal* 8.6 (2008), S. 880–884. DOI: 10.1109/JSEN.2008.923266.

- [289] H. Hollis Wickman und Julius N. Korley. „Colloid crystal selforganization and dynamics at the air/water interface“. *Nature* 393.6684 (1998), S. 445–447. DOI: 10.1038/30930.
- [290] Alan Hurd und Dale Schaefer. „Diffusion-Limited Aggregation in Two Dimensions“. *Physical Review Letters* 54.10 (1985), S. 1043–1046. DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.1043.
- [291] Feng Pan, Junying Zhang, Chao Cai und Tianmin Wang. „Rapid fabrication of large-area colloidal crystal monolayers by a vortical surface method“. *Langmuir* 22.17 (2006), S. 7101–7104. DOI: 10.1021/la053323n.
- [292] Toru Fujimura, Tsuyoshi Tamura, Tadashi Itoh, Chiseki Haginoya, Yuri Komori und Takao Koda. „Morphology and photonic band structure modification of polystyrene particle layers by reactive ion etching“. *Applied Physics Letters* 78.11 (2001), S. 1478. DOI: 10.1063/1.1353844.
- [293] Hao Luo, Tingting Liu, Jun Ma, Wei Wang, Heng Li, Pengwei Wang, Jintao Bai und Guangyin Jing. „Irregular shaping of polystyrene nanosphere array by plasma etching“. *Materials Science-Poland* 31.3 (2013), S. 331–337. DOI: 10.2478/s13536-013-0109-5.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Elektrodenkonfigurationen . . . . .	8
2.2	Prozesse der filamentierten DBE . . . . .	9
2.3	Entwicklungsphasen der DBE . . . . .	12
2.4	Entwicklung der Mikroentladungen . . . . .	14
3.1	fcc-Domäne eines kolloidalen Kristalls . . . . .	42
3.2	Vertikale Abscheidung kolloidaler Kristalle . . . . .	46
3.3	Physikalisch beschränkte Abscheidung kolloidaler Kristalle .	48
3.4	Anordnung kolloidaler Kristalle durch Kapillarabscheidung .	49
3.5	Strömungsverhalten in Kolloidzwischenräumen . . . . .	49
3.6	Beispiele kolloidaler Kristalle . . . . .	52
3.7	REM-Aufnahme von 3DOM-TiO <sub>2</sub> . . . . .	56
4.1	Aufbau zur Multilagenherstellung . . . . .	60
4.2	DBE-Elektrode . . . . .	62
4.3	Elektrochemische Zelle . . . . .	64
4.4	Energiebilanz XPS . . . . .	65
4.5	XPS Beispielspektrum . . . . .	67
4.6	Unterschiede in der Morphologie . . . . .	76
4.7	Schematische Darstellung eines Halbkugelanalysators. . . . .	80
4.8	Augereffekt . . . . .	82
4.9	Bauweise eines Konfokalmikroskops . . . . .	84
4.10	Sekundärteilchenerzeugung . . . . .	86
4.11	AFM intermittierender Modus . . . . .	88
5.1	CLSM am unbehandelten kolloidalen Kristall . . . . .	93
5.2	CLSM-Laserintensitätsaufnahme des unbehandelten Kristalls	94
5.3	Tiefenprofil eines Risses im kolloidalen Kristall. . . . .	95
5.4	Wiederholeinheit des Polystyrols . . . . .	96
5.5	Rasterkraftmikroskopie an unbehandelten Kristallen . . . . .	96
5.6	Übersichtsspektrum eines unbehandelten Kristalls . . . . .	97
5.7	C1s-Bereich eines unbehandelter kolloidaler Kristall . . . . .	97
5.8	AFM-Aufnahme nach dem Sauerstoffplasma . . . . .	100

5.9	XPS an sauerstoffplasmabehandelten Kolloiden . . . . .	101
5.10	Detailspektren nach der Sauerstoffplasmabehandlung . . . . .	102
5.11	CLSM-Bild nach Behandlung der Kolloide im Luftplasma . . . . .	104
5.12	AFM an einem mit Luftplasma behandeltem Kristall . . . . .	105
5.13	XPS an im Luftplasma behandelten Kolloiden . . . . .	106
5.14	C1s-Bereich eines im Luftplasma behandelten Kristalls . . . . .	106
5.15	Sauerstoffanteile nach den Plasmabehandlungen . . . . .	108
5.16	C-Spezies nach einer Behandlung im Sauerstoffplasma . . . . .	109
5.17	C-Spezies nach einer Behandlung im Luftplasma . . . . .	110
5.18	CLSM-Bild nach 220 s im Sauerstoffplasma . . . . .	111
5.19	CLSM-Bild nach 220 s im Luftplasma . . . . .	112
5.20	AFM mit Siloxanschicht . . . . .	112
5.21	XPS an siloxanbeschichteten Kolloiden . . . . .	113
5.22	XPS Detailspektren nach der Siloxanbeschichtung . . . . .	114
5.23	REM an Kristallen nach der Kupferabscheidung . . . . .	115
5.24	Einfluss der Sauerstoffplasmabehandlung . . . . .	116
5.25	XPS nach der Kupferabscheidung . . . . .	116
6.1	Herstellung von 3DOM-Materialien . . . . .	120
6.2	AFM an im Silanplasma beschichteten Kristallen . . . . .	122
6.3	AFM an im Silanplasma beschichteten Kristallen . . . . .	123
6.4	AFM an im Silanplasma beschichteten Kristallen . . . . .	124
6.5	XPS an SiN <sub>x</sub> -beschichteten Kolloiden . . . . .	125
6.6	XPS Detailspektren nach der Nitridbeschichtung . . . . .	125
6.7	XPS an der SiN <sub>x</sub> -Referenzoberfläche . . . . .	127
6.8	XPS Detailspektren der SiN <sub>x</sub> -Referenzoberfläche. . . . .	128
6.9	XPS nach der Silanplasmabehandlung bei 200 hPa . . . . .	129
6.10	XPS nach der Silanplasmabehandlung bei 1000 hPa . . . . .	130
6.11	Stöchiometrie der SiN <sub>x</sub> -beschichteten Kolloide. . . . .	131
6.12	CLSM nach kombinierter Plasmabehandlung . . . . .	132
6.13	AFM nach kombinierter Plasmabehandlung . . . . .	133
6.14	XPS nach der Umwandlung der Nitridschicht . . . . .	134
6.15	XPS Detailspektren nach der Nitridumwandlung . . . . .	135
6.16	XPS nach der Umwandlung der Nitridschicht . . . . .	135
6.17	XPS Detailspektren nach der Nitridumwandlung . . . . .	136
6.18	CLSM nach der Pyrolyse . . . . .	139
6.19	Hochaufgelöstes CLSM nach der Pyrolyse . . . . .	139
6.20	REM-Aufnahme nach der Pyrolyse . . . . .	140
6.21	AFM nach der Pyrolyse . . . . .	141
6.22	Probenrückseite nach der Pyrolyse . . . . .	141

6.23	Probenrückseite nach der Pyrolyse . . . . .	142
6.24	REM-Aufnahme nach der Pyrolyse . . . . .	143
6.25	EDX nach der Pyrolyse . . . . .	144
6.26	XPS nach dem Pyrolyseschritt . . . . .	145
6.27	XPS Detailspektren nach der Pyrolyse. . . . .	145
6.28	Rückstände auf der Kristalloberfläche . . . . .	146
6.29	Rückstände auf der Kristalloberfläche . . . . .	147
6.30	AES Spektren der Kohlenstoffrückstände . . . . .	147
6.31	Drahtwachstum auf der Kristalloberfläche . . . . .	148
7.1	Konzept zur Templatherstellung . . . . .	152
7.2	AFM an Kolloid-Monolagen . . . . .	157
7.3	AFM nach dem DBE-Plasmaätzen . . . . .	159





# Tabellenverzeichnis

2.1	Anwendungen von Plasmen . . . . .	6
2.2	Eigenschaften einer Mikroentladung . . . . .	13
2.3	Typen homogener Entladungen . . . . .	16
2.4	Polymermodifikation im Plasma . . . . .	25
2.5	DBE an Polymeren . . . . .	29
2.6	DBE an Polypropylen . . . . .	30
2.7	Analysemethoden - Plasma an Polymeren . . . . .	32
2.8	Methoden der Schichtcharakterisierung . . . . .	33
4.1	Größen der Stöchiometrieberechnung . . . . .	74
4.2	Tiefenverteilung XPS . . . . .	77
5.1	Kohlenstoffspezies nach einzelnen Prozessschritten . . . . .	98
6.1	Si/N nach unterschiedlichen Plasmabehandlungen . . . . .	131
6.2	Oberflächenstöchiometrie nach der Nitridumwandlung . . . . .	137
6.3	O/Si-Verhältnis nach der Nitridumwandlung . . . . .	138
7.1	Beispiele für Nanostrukturen . . . . .	150



# Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Maus-Friedrichs bedanken, der mir als Doktorvater immer zur Seite stand, wenn ich Unterstützung brauchte, mir Freiheit ließ, Verantwortung übertrug und es mir ermöglichte an der Verzahnung kolloidaler Kristalle und kalter Plasmen zu arbeiten. Prof. Dr. Wolfgang Viöl danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für seine Hilfe bei Theorie und Anwendung von DBEs.

Für die Herstellung der Kolloid-Substrate, die gute Zusammenarbeit beim Publizieren und die Möglichkeit das CLSM zu nutzen möchte ich mich bei Prof. Dr. F. Endres und Frau Dr. A. Prowald bedanken. John Meuthen und Selma Lohan danke ich für die exzellente Zusammenarbeit am Thema kolloidale Kristalle und für die AFM- und CLSM-Aufnahmen mit denen sie mich unterstützten. Bei Dr. Oliver Höfft und René Gustus möchte ich mich für die vielen Ratschläge und Diskussionen bedanken, mit denen sie meine Arbeit bereichert haben. René Gustus gebührt außerdem Dank für die Bedienung des NanoSAM. Marcel Marschewski und Dr. Sebastian Dahle danke ich für die Unterstützung bei Messungen in den von ihnen betreuten Laboren. Ingmar Ratschinski gebührt Dank für die Messungen am Helios Nanolab, ebenso danke ich Silvia Löffelholz für die REM-Aufnahmen der kolloidalen Kristalle nach elektrochemischer Abscheidung und Lars Richter für die Anfertigung von Konstruktionszeichnungen. Bei Prof. Dr. W. Daum möchte ich mich für die Möglichkeit, das AFM zu nutzen, bedanken.

Ohne die feinmechanische Werkstatt unter der Leitung von Herrn Wittenberg, die Elektronikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Nietzel und das IT-Team von Tobias Hassa im Hintergrund wäre keine Forschung möglich gewesen. Danke für die unermüdliche Arbeit. Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Bühler, die schnell und kompetent jedes Verwaltungsproblem, das ich in ihr Büro trug, löste. Ohne sie wäre ich spätestens an der Projektabrechnung gescheitert. Ich durfte in meiner Promotionszeit eine freundschaftlich hilfsbereite Atmosphäre, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Maus-Friedrichs herrscht genießen.

Meinen Eltern Ingrid Wegewitz-Marx und Olaf Wegewitz danke ich aus ganzem Herzen für ihre Hilfe in allen Lebenslagen, das Korrekturlesen der Dissertation und anregende naturphilosophische Diskussionen.



# Eidesstaatliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Lienhard Wegewitz

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Lienhard Wegewitz

