

Strukturierungsmethoden von Titanoberflächen für biomedizinische Untersuchungen

Dissertation

Der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Ronny Löffler

aus Hechingen

Tübingen

2014

Tag der mündlichen Prüfung: 17. September 2014
Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dieter Kern
2. Berichterstatter: PD Dr. Ulrich Beck

Ich erkläre hiermit, dass ich die zur Promotion eingereichte Arbeit mit dem Titel: „Strukturierungsmethoden von Titanoberflächen für biomedizinische Untersuchungen“ selbständig verfasst, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und wörtlich oder inhaltlich übernommene Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Ich erkläre, dass die Richtlinien zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der Universität Tübingen (Beschluss des Senats vom 25.05.2000) beachtet wurden.

Ich versichere an Eides statt, dass diese Angaben wahr sind und dass ich nichts verschwiegen habe. Mir ist bekannt, dass die falsche Abgabe einer Versicherung an Eides statt mit Freiheitsstrafe von bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft wird.

Tübingen, den 17.09.2014

Ronny Löffler

Für Evelyn

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Prozesse der Halbleiter-Technologie optimiert und weiterentwickelt um die Herstellung wohldefinierter, strukturierter Titanoberflächen zu ermöglichen. Diese ermöglichten im Rahmen des DFG-Projekts „Einfluss von mikro- und nanostrukturierten Titanoberflächen auf angrenzende Biosysteme: mathematische Modellierung auf Basis systematischer experimenteller Untersuchungen“ den Einfluss von systematisch veränderten Titansubstrate auf das Verhalten von humanen Osteoblasten des Typs MG-63 zu analysieren.

Zu Beginn wurden Pfostenanordnungen in dem chemisch verstärkten Negativ-Photoresist *SU-8* (MicroChemicals) hergestellt, welche mit Titan besputtert wurden. Die *SU-8*-Strukturen wurden an die Auflösungsgrenze der optischen Lithographie mit *SU-8* unter Benutzung eines Karl Süss MJB3 Maskaligners getrieben und die Qualität der Titanschicht mit optimierten Sputterbedingungen verbessert. In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss streng periodischer Strukturen auf Zellreaktionen mit dem von pseudozufälligen Oberflächen verglichen. Schließlich wurde der Prozess zur Produktion von Pfostenstrukturen auf Glassubstraten modifiziert.

Der Übergang von Strukturen im einzelnen Mikrometerbereich zu Nanostrukturen konnte durch einen Wechsel zu in Silizium geätzten Strukturen bewältigt werden. Diese wurden mittels Elektronenstrahl-Lithographie definiert und anschließend mittels Trockenätzen in das Substrat übertragen. Hierfür wurde ein reaktiver Ionenätzprozess mit den Prozessgasen SF_6 , CHF_3 und O_2 in einem konventionellen parallelen Plattenreaktor (*Plasmalab 80 Plus*, Oxford Instruments) optimiert. Durch eine umfassende Parametervariation konnte der Einfluss der Gaszusammensetzung gezeigt werden.

Die Kenntnisse über den Einfluss der verschiedenen Prozessparameter des reaktiven Ionenätzprozesses für Silizium ermöglichte es diesen Prozess für das anisotrope Ätzen von Titan weiterzuentwickeln. Es konnte gezeigt werden, dass ein anisotroper Ätzprozess mit konventionellen Plattenreaktoren und den selben Prozessgasen wie für Silizium durchaus auch bei Titansubstraten realisierbar ist. Dies ermöglichte die Herstellung von widerstandsfähigen, wiederverwendbaren Proben für biomedizinische Untersuchungen auf Mikro- und Nanometerskala.

Durch den Vergleich der Ergebnisse aus Versuchsreihen mit humanen Osteoblasten auf titanbeschichteten Substraten mit denen auf reinem Titan, wie es bei Implantaten verwendet wird, konnte ein möglicher Einfluss der Sputterschicht auf das Zellverhalten ausgeschlossen werden.

Eine völlig neuartige Geometrie wurde letztlich durch die Anpassung eines für die Herstellung von Messspitzen für Rasterkraftmikroskope bekannten Prozesses ermöglicht. Durch die Untersuchung von anisotropen Ätzprozessen von Silizium in Alkalilauge, der plasmaunterstützten Gasphasendeposition einer Siliziumnitridschicht, dem anodischen Bonden von Pyrex mit Siliziumnitrid und dem isotropen, zu Pyrex und Siliziumnitrid hochselektiven Ätzen von Silizium wurden dichte Pyramiden-Arrays mit Spitzenradien von wenigen zehn Nanometer realisiert. Die Verwendung von UV-Nanoimprint-Lithographie ermöglichte dabei eine hohe Reproduzierbarkeit bei deutlich gesteigertem Durchsatz.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Modifizierte Oberflächen	2
1.1.1	Physikalische Modifikationen	2
1.1.2	Chemische Modifikationen	2
1.1.3	Physikochemische Modifikationen	4
1.1.4	Topographische Modifikationen	4
1.2	Biologische Bedeutung definiert strukturierter Oberflächen	5
2	Grundlagen der Zellbiologie	7
2.1	Zellmembran	8
2.2	Proteine	10
2.3	Extrazelluläre Matrix	13
2.4	Zell-Material-Kontakt	14
3	Prozesskontrolle	17
3.1	Profilometer	17
3.2	Rasterkraftmikroskopie	19
3.3	Rasterelektronenmikroskopie	25
3.4	Spektroskopische Ellipsometrie	28
4	Photolithographische Strukturierung	33
4.1	Photolack <i>SU-8</i>	34
4.2	Prozessoptimierung	37
4.2.1	Wafer Pre-Cut	37
4.2.2	Spin-Coating	39
4.2.3	Belichtung	42
4.2.4	Sputter-Coating	43

4.3	Probenherstellung	50
4.3.1	Regelmäßige <i>SU-8</i> -Pforten auf Silizium	50
4.3.2	Pseudozufällig angeordnete <i>SU-8</i> -Pforten	54
4.3.3	<i>SU-8</i> -Pforten auf Glassubstraten	59
5	Strukturierung mittels reaktiven Ionenätzens	61
5.1	Reaktives Ionenätzen von Silizium	63
5.1.1	Prozessgrundlagen	63
5.1.2	Prozessoptimierung	67
5.1.3	Probenherstellung	72
5.2	Reaktives Ionenätzen von Titan	75
5.2.1	Optimierung der Ätzmaske	76
5.2.2	Prozessoptimierung	77
5.2.3	Probenherstellung	83
6	Herstellung pyramidenförmiger Titanstrukturen	89
6.1	Anisotropes Ätzen von Silizium	90
6.1.1	Chemische Grundlagen	91
6.1.2	Ätzverhalten	93
6.2	Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung von Si_3N_4	97
6.2.1	Si_3N_4 -Abscheidung	98
6.2.2	Schicht-Eigenschaften	99
6.3	Anodisches Bonden	103
6.3.1	Prozessgrundlagen	104
6.4	Nano-Imprint-Lithographie	110
6.4.1	PDMS-Folien für die UV-NIL	112
	Bestimmung des Elastizitätsmoduls	115
	Berechnungen zum Keilfehlerausgleich	118
6.4.2	Herstellung der Imprintstempel	122
6.4.3	Herstellung der Pyramiden-Arrays	124
7	Zusammenfassung	129
	Literaturverzeichnis	133

Kapitel 1

Einleitung

Eine Vielzahl von Studien belegen, dass die Topographie von Implantatoberflächen das Zellverhalten, wie z. B. Adhäsion, Migration und Wachstum, beeinflussen [Ans00; LLB⁺05; NLL⁺05]. Für biomedizinische Anwendungen wie die Implantattechnologie ist deshalb eine umfangreiche Erforschung der Zellreaktionen auf strukturierte Oberflächen unerlässlich. Um den Einfluss von mikro- und nanostrukturierten Materialoberflächen auf angrenzende Biosysteme zu verstehen, ist eine umfassende Untersuchung sowohl der Zellreaktionen als auch der Materialoberflächen nötig. Dies erfordert die Verfügbarkeit von Substraten mit definierten Strukturen in einem für die Implantattechnologie relevanten Material wie Titan. Titan ist mit seiner dünnen natürlichen Oxidschicht, welche das Material sehr korrosionsbeständig und hochgradig biokompatibel macht, das meist genutzte Implantatmaterial und findet dadurch in weiten Bereichen der Medizin Anwendung.

Entscheidend für das Wachstum und das Überleben der Zellen ist die Qualität der ersten Phase der Zell-Material-Wechselwirkung, welche aus Zell-Material-Kontakt und Adhäsion gefolgt von Zellausbreitung und Migration besteht [CW98]. Eine externe Stimulation beeinflusst die Zusammensetzung der extrazellulären Matrix (engl.: extracellular matrix; ECM), die Anordnung des Zytoskeletts, die Expression von als Adhäsionsrezeptoren fungierenden „Integrine“ [LLB⁺05] und intrazelluläre „Proteine“ wie Vinculin [NLLB07], wodurch auch nachfolgende zelluläre Ereignisse wie die Regulation differenzierter Zellfunktionen, Proliferation sowie Differentiation bestimmt werden [LLB⁺05; ALB⁺00].

1.1 Modifizierte Oberflächen

Eine angepasste Modifikation der Oberfläche wird daher als Möglichkeit betrachtet die Akzeptanz und den Langzeiterfolg von Implantaten zu verbessern. Dabei können die Modifikationen der Materialoberfläche in drei grundlegende Kategorien eingeteilt werden: Modifikation der physikalischen Eigenschaften, der chemischen Eigenschaften und die Modifikation der Topographie bzw. beliebige Kombinationen dieser Ansätze.

1.1.1 Physikalische Modifikationen

Unter die physikalischen Eigenschaften fällt z.B. die Modifikation der Elastizität eines Implantatmaterials. In der Medizintechnik finden elastische Polymere hauptsächlich Anwendung im Bereich der Scaffolds, Stents und allgemein im Bereich der Zellsubstrate. Besonders diese Art der Implantate/Substrate müssen den Aspekt der Elastizität berücksichtigen, da die Funktion von Zellen innerhalb des Gewebes wesentlich von ihr mitbestimmt wird [RJBL12]. Eine weitere Anwendung elastischer Substrate ist die Simulation von mechanischer Belastung des Gewebes in Kontakt mit einem Implantat. Dabei werden z. B. Osteoblastkulturen auf PDMS(poly(dimethylsiloxane))-Substraten einer zyklischen Dehnbelastung ausgesetzt. Über die Oberflächenstruktur und die Zusammensetzung des Polymers, sowie über die Parameter der Dehnbelastung wie Amplitude und Dauer können dabei die Eigenschaften der Implantate gut simuliert werden. Eine direkte Übertragung der Ergebnisse solcher Belastungsexperimente auf die Eigenschaften tatsächlicher Implantate sollte dabei wegen des großen Einflusses der verwendeten Materialien aber mit äußerster Vorsicht erfolgen [WHF⁺04].

1.1.2 Chemische Modifikationen

Während unterschiedliche Elastizitätsmodule hauptsächlich die Differentiation und Vermehrung der Zellen auf größerer Zeitskala beeinflussen, hat eine (physikalisch-)chemische Modifikation der Oberfläche direkten Einfluss auf die erste Phase des Zell-Material-Kontakts, nämlich der Anlagerung von Proteinen aus dem umgebenden Medium und der Anlagerung der Zellen. Man kann diese Modifikationen dabei in die Unterbereiche organische und anorganische Chemie unterteilen.

Anorganische Chemie

Im Bereich der anorganischen Chemie wurden z. B. Kalziumbeschichtungen untersucht, da diese ein wertvolles Reservoir für den Mineralisierungsprozess von Osteoblasten darstellen könnten [SSPU00]. Bisher konnten solche Schichten jedoch nicht in einer ausreichenden Stabilität hergestellt werden. Die innere Phasenumwandlung der aus verschiedenen Kalziumphosphatphasen bestehenden Beschichtung, gefolgt von mechanischem Abrieb und biologischem Angriff lässt losgelöste Fragmente der Beschichtung entstehen [RSPM99], welche im Allgemeinen als Grundlage von Entzündungsherden und vorzeitigem Implantatversagen gelten. Auch die anodische Plasmaoxidation gehört dem anorganischen Bereich an. Dabei wird an das sich in einer elektrolytischen Lösung befindenden Titanimplantat eine Hochspannung angelegt. An Punkten hoher elektrischer Felder, d. h. an besonders rauen Bereichen der Oberfläche bildet sich dabei ein lokalisiertes Plasma aus. In diesem verdampft der Elektrolyt und die Implantatoberfläche schmilzt auf. Dabei wird dieser Bereich stark oxidiert. Benachbarte Bereiche werden durch diesen Vorgang für den Plasmaprozess thermisch aktiviert, sodass sich letztlich über die gesamte Oberfläche eine mehrere μm dicke Kraterlandschaft aus Titanoxid bildet. Dies führt unter anderem zu einer stark vergrößerten Oberfläche, einer erhöhten mittleren Rauigkeit und der möglichen Einlagerung von Ionen aus dem Elektrolyt [SJP⁺02].

Organische Chemie

Im Bereich der organischen Chemie wird die Oberfläche des Implantats vor dem Einsetzen entweder dafür präpariert, besonders schnell Biomoleküle anzulagern oder die Oberfläche wird bereits im Voraus mit biologisch relevanten Molekülen belegt. So binden z. B. die adhäsionsvermittelnden Integrine bevorzugt an Proteine mit RGD (Arginin, Glycin und Asparaginsäure; kurz Arg-Gly-Asp). Genauer gesagt kann man durch komplexere RGXXYZ-Sequenzen sogar gezielt an spezielle Untereinheiten der Integrine anbinden [GR05]. Da Integrine je nach Bindung unterschiedliche intrazelluläre Signalketten auslösen und damit das Zellverhalten steuern können, könnte man Implantate auf diese Weise vor der Verwendung an die individuellen Bedürfnisse einzelner Patienten anpassen.

Generell könnten Beschichtungen mit Kollagenen, welche 90% der Knochen-Protein-Matrix ausmachen, essentiell für die Adhäsion von Zellen an der Oberfläche sind und außerdem die Mineralisierung der Osteoblasten steuern, den Heilungsprozess von Knochen beschleunigen. In diesem Bereich werden zwei Wege verfolgt: die Anbindung von synthetisierten ECM-Proteinen und die Anbindung von natürlichen ECM-Proteinen an Titanoberflächen [SS08]. Diese Art von Oberflächenmodifikation findet jedoch bisher noch keine klinische Anwendung.

1.1.3 Physikochemische Modifikationen

Unter Modifikation der physikochemischen Eigenschaften der Oberfläche versteht man hauptsächlich eine gezielte Veränderung der freien Oberflächenenergie. Diese bestimmt die Benetzungsfähigkeit des Materials und wird meist mit dem Kontaktwinkel zwischen einem Tropfen Wasser und der Oberfläche angegeben. Ein Kontaktwinkel $< 90^\circ$ bzw. $> 90^\circ$ wird dabei mit einer hydrophilen bzw. hydrophoben Oberfläche identifiziert. Bei hydrophoben Oberflächen sind die Wechselwirkungskräfte zwischen der Oberfläche und den Biomolekülen größer, wodurch sich wiederum die biologische Funktionalität der Biomoleküle ändern kann. Wünschenswert ist deswegen eine möglichst hydrophile Oberfläche, bei der sich die Biomoleküle schnell anlagern können ohne durch die Art der Anbindung in ihrer Funktionalität verändert zu werden. Da in normaler Atmosphäre unmittelbar eine initiale Kontamination der Oberfläche eines Titanimplantats mit Kohlenwasserstoffen erfolgen würde, welche durch die damit verbundene Absenkung der freien Oberflächenenergie zu einer hydrophoben Oberfläche führt, muss dies durch eine spezielle Präparation der Implantate verhindert werden. In der Praxis werden deshalb manche Implantate nach dem Sandstrahlen und Ätzen in N_2 -Atmosphäre gespült und direkt in NaCl-Lösung gegeben, worin sie bis zum Einsetzen gelagert werden [RSO⁺06].

1.1.4 Topographische Modifikationen

Zusätzlich zu den generellen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials und dessen Oberfläche lässt sich dieses auch in seiner Oberflächentopographie modifizieren. Ein erster Einfluss der Topographie auf das Verhalten darauf kultivierter Zellen zeigte sich schon

1912 bei der Kultivierung verschiedener Zellarten auf Glassubstraten mit Spinnweben als Stützstrukturen [Har12]. Bald kamen erste Ideen auf, um diesen Effekt, der schließlich unter dem Begriff der „Contact Guidance“ bekannt wurde, zum gezielten Ausheilen von chirurgisch schwer handhabbaren Verletzungen, wie dies z. B. bei geschädigten Nervenbahnen der Fall ist, zu nutzen [Wei45]. Mit der Erkenntnis, dass nicht nur ihre Ausrichtung, sondern auch das gesamte Zellverhalten durch die Oberflächenstruktur beeinflusst werden, öffnete sich ein breites Forschungsgebiet der Implantattechnologie.

Anfänglich dominierte die daraus resultierende Vorstellung, eine möglichst große Oberfläche wäre optimal für eine feste Verankerung im Gewebe. So wurden Implantate hauptsächlich mittels Plasma-Sprühbeschichtung behandelt. Die unkontrollierte Einlagerung von Fremdstoffen während dieses Prozesses und die Bildung von Fragmenten *in vivo* zeigten sich jedoch nachteilig auf den Langzeiterfolg so modifizierter Implantate [SS08].

Heute werden Implantatoberflächen deshalb hauptsächlich durch Materialabtrag strukturiert. Klinisch relevante Techniken sind dabei vor allem das Sandstrahlen und chemisches Ätzen. Die Herstellung angerauter Implantatmaterialien basiert dabei auf Forschungen an stochastisch modifizierten Oberflächen. So konnte durch die Beschreibung der Oberfläche über die mittlere Rauigkeit ein deutlicher klinischer Fortschritt erzielt werden. Es zeigte sich z. B., dass eine Rauigkeit von 3–3,9 μm optimal für die Proliferation von Zellen ist [SS08].

1.2 Biologische Bedeutung definiert strukturierter Oberflächen

Besonders die Gruppen um *Anselme et al.* und *Bigerelle et al.* arbeiteten intensiv daran verschiedenste Parameter mit denen eine stochastisch modifizierte Oberfläche ausreichend genau beschrieben werden kann auf ihren Einfluss auf das Zellverhalten zu untersuchen und die biologisch relevanten Parameter zu identifizieren. Neben den Grundparametern wie mittlere Rauigkeit, Peak-to-Valley Height, etc. kamen bis heute jedoch über 100 Parameter auf, um auch Winkelabhängigkeiten, Abrundung

der Täler/Spitzen, mittlere Distanz/Häufigkeit überdurchschnittlich großer Riefen und vieles mehr zu erfassen [ABN⁺00; BAD⁺02]. Eine exakte Beschreibung der Oberfläche lässt sich letztlich jedoch nicht mit einer endlichen Anzahl an Parametern erreichen [MES02].

Definiert strukturierte Implantate sind vor allem in der Zahn- und Kieferchirurgie zu finden. Dort werden Titanimplantate mit Grabenstrukturen verwendet, um ein Herabwachsen der Epithelzellen an der Grenzfläche zum Implantat zu verhindern [CGB89]. Die Zell-Material-Grenzfläche ist dabei von besonderer Bedeutung, da diese das darunter befindliche Gewebe und Knochen gegen den keimbelasteten Mundraum abdichtet. Durch ein Herabwachsen der Epithelzellen würden Taschen entstehen, in denen sich Bakterien ungehemmt vermehren könnten und langfristig zu einem vorzeitigen Versagen des Implantats führen würden. Der genaue Mechanismus und inwiefern die Führung der Zellen (engl.: contact guidance) durch die Vertiefungen eine Rolle spielen sind jedoch nicht vollständig geklärt.

Um den Einfluss von mikro- und nanostrukturierten Implantatoberflächen auf das angrenzende Biosystem zu verstehen, genügt es nicht nur die biologisch relevanten Parameter der Substrate zu identifizieren. Um ihren Einfluss auf Zellsysteme zu untersuchen, muss auch eine gezielte Variation dieser Parameter möglich sein. Nur so lässt sich eine direkte Korrelation von verändertem Zellverhalten zur modifizierten Oberfläche herstellen [CW98]. Bei stochastisch modifizierten Proben bleibt jeder Parameter aber immer ein gemittelter Messwert und die Eigenschaften einer so präparierten Oberfläche ergeben sich stets aus der Kombination aus einer Vielzahl verschiedener Mikro- und Nanostrukturen. Ziel dieser Arbeit war es daher Strukturierungsprozesse zu beschreiben und zu entwickeln, die eine Herstellung von Titanoberflächen erlauben, deren Oberflächen sowohl sehr genau definiert, als auch ganz gezielt in einzelnen Parametern verändert werden können.

Kapitel 2

Grundlagen der Zellbiologie

Um zu verstehen, wie sich die topographische Struktur einer Oberfläche auf das Zellverhalten auswirken kann, ist es unerlässlich, einen Blick auf die Biologie einer Zelle zu werfen. Auf makroskopischer Skala besteht eine Zelle zunächst aus einer Zellwand, dem Zellinneren (intrazellulärer Raum) und einem Zellkern. Ein genauer Blick auf die Zelle enthüllt jedoch ein äußerst komplexes Bild (siehe Abbildung 2.1), das hier nur soweit skizziert werden soll, wie es dem Verständnis der Zell-Material-Wechselwirkung dienlich ist.

Von besonderem Interesse ist daher die Zusammensetzung der Zellwand als äußere Begrenzung der Zelle, die grundlegende Funktion von Proteinen und ihr Einfluss auf das Zellverhalten sowie die Wechselwirkung der Zelle mit der extrazellulären Matrix, ihrer natürlichen Umgebung. Für weiterführende Details sei [AJL⁺08] empfohlen, aus dessen Kapiteln 1-3, 10, 15, 16 und 19 diese Zusammenfassung erstellt wurde.

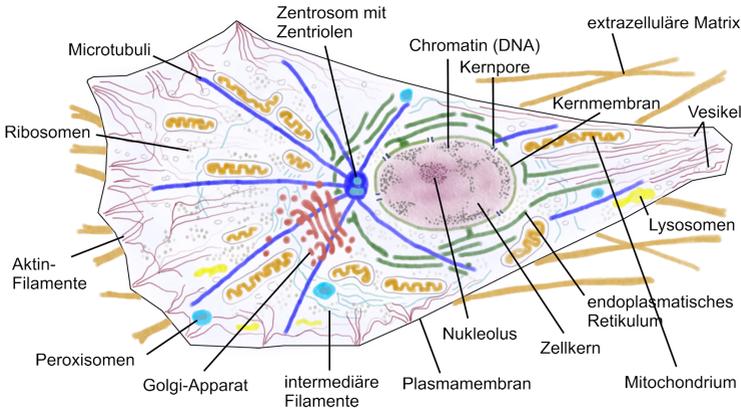


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung der Bestandteile einer menschlichen Zelle nach [AJL⁺08]. Für eine vereinfachte Betrachtung der Zell-Material-Wechselwirkung genügt zunächst eine Betrachtung der Zellmembran, der extrazellulären Matrix und der an der Wechselwirkung beteiligten Proteine.

2.1 Zellmembran

Die Zellwand besteht aus einer Lipidschicht, genauer gesagt einer Phospholipid-Doppelschicht. Ein Phospholipid setzt sich aus einem hydrophoben Schwanz und einem hydrophilen Kopf zusammen. Der hydrophobe Schwanz besteht aus zwei Fettsäuren (Kohlenwasserstoff-Polymere) an den über ein Glycerin und eine Phosphatgruppe der hydrophile Kopf – eine polare Alkoholgruppe – gebunden ist (siehe Abbildung 2.2a).

In wässriger Lösung werden sich die Lipide, um in einen energetisch bevorzugten Zustand zu gelangen, so anordnen, dass die hydrophoben Enden möglichst vollständig vom Wasser abgeschirmt werden. Die Möglichkeiten diesen Zustand zu erreichen beschränken sich dabei auf die Mizellenbildung, bei der die Lipide eine kleine Kugel mit den hydrophoben Schwänzen im Inneren und den hydrophilen Köpfen als Schale bilden würden (Abb. 2.2b) und die aufgrund ihrer zylindrischen Form für Phospholipide typische Ausbildung einer Doppelschicht.

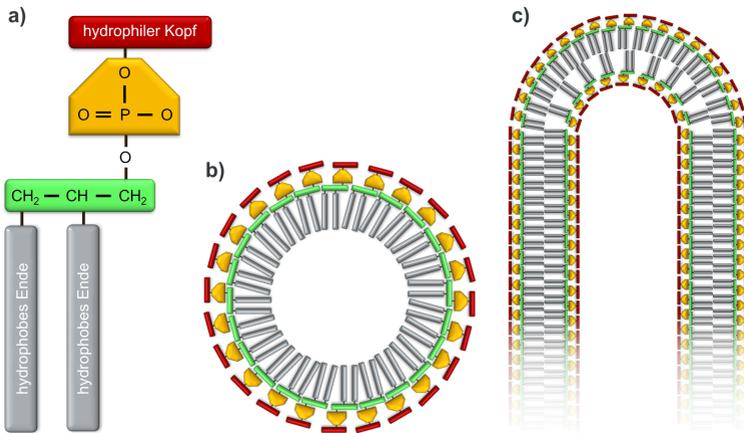


Abbildung 2.2: Ein Phospholipid (a) besteht aus einem hydrophoben Schwanz aus zwei Fettsäuren, an den über ein Glycerin und eine Phosphatgruppe der hydrophile Kopf – eine polare Alkoholgruppe – gebunden ist. Um ihre hydrophoben Enden abzuschirmen, bilden Lipide in wässriger Lösung Mizellen (b) bzw. eine Doppelschicht (c), wie sie durch die zylindrische Form der Lipide bevorzugt wird.

Da freie Enden energetisch ungünstig wären, krümmt sich eine Lipid-Doppelschicht zu einer geschlossenen Membran, bei der die hydrophoben Enden sowohl innerhalb als auch außerhalb der Zelle vom Wasser abgeschirmt sind (Abb. 2.2c).

Diese ungefähr 5 nm dicke Doppelschicht bildet die Zellmembran. Innerhalb der Membran sind die Lipide jedoch nicht fixiert. So bewegt sich ein einzelnes Lipid im Durchschnitt mit ungefähr $2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ innerhalb der Membran, was der Länge eines großen Bakteriums entspricht. Deshalb kann eine Lipiddoppelschicht auch als eine zweidimensionale Flüssigkeit betrachtet werden. Diese hohe Beweglichkeit dient vor allem der Fähigkeit zur nahezu instantanen Selbstreparatur bei Fehlstellen in der Membran.

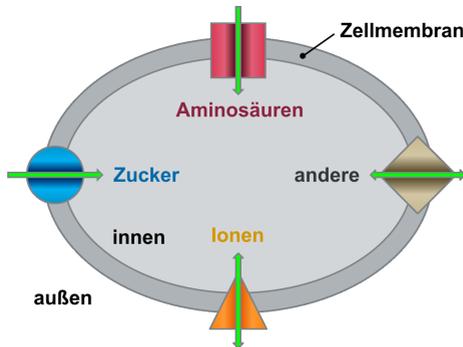


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer Zelle mit in der Zellmembran eingebetteten Proteinen. Für die hier beispielhaft abgebildeten Funktionen gibt es jeweils eine Vielzahl an verschiedenen Proteinen, wobei jedes in seiner Funktion jedoch äußerst spezifisch ist. Abbildung nach [AJL⁺08]

2.2 Proteine

Außer den Lipiden befinden sich noch eine große Anzahl von Proteinen innerhalb der Membran. Eine besondere Rolle nehmen dabei transmembrane Proteine ein. Diese bestehen aus zwei hydrophilen Enden und einem mittleren, hydrophoben Abschnitt. Die hydrophilen Enden dieser Proteine befinden sich zum einen im intrazellulären und zum anderen im extrazellulären Raum, während der mittlere Abschnitt in der Membran eingebettet ist. Transmembrane Proteine tragen durch ihre biologische Funktionalität entscheidend zum Verhalten und zur Entwicklung der Zelle bei. So sind diese Proteine z. B. dafür verantwortlich, dass spezifische Moleküle, die für das Wachstum und Überleben der Zelle notwendig sind, durch die Membran nach innen und Abfallprodukte des Zellmetabolismus nach außen transportiert werden (siehe Abbildung 2.3). Entscheidend für die Funktion der Proteine ist ihre 3-dimensionale Anordnung, denn je nachdem, wie sich Proteine falten sind unterschiedliche funktionale Gruppen an ihrer Oberfläche für mögliche Reaktionspartner/Botenstoffe (Liganden) zugänglich. In der DNA jedes Lebewesens sind nur Proteine kodiert,

die eine eindeutige Faltung aufweisen, da sich nur diese im Laufe der Evolution durchsetzen konnten. Die Faltung entspricht der energetisch günstigsten 3-dimensionalen Form und ist durch die Abfolge der Aminosäuresequenzen eines Proteins fest vorgegeben. Die energetisch günstigste Form für eine bestimmte Sequenz wird dabei durch zwei verschiedene Wechselwirkungen bestimmt. So ordnen sich zum einen die (un-)polaren Nebengruppen der Aminosäuren entsprechend ihrer hydrophoben bzw. hydrophilen Eigenschaften im inneren bzw. äußeren Bereich der Struktur an. Zum anderen tragen die schwachen, nicht-kovalenten Bindungen – eine Kombination aus van-der-Waals Kräften, elektrostatischen Kräften und Wasserstoffbrücken – zwischen verschiedenen Sequenzen des Strangs zur eindeutigen Faltung des Proteins bei. Proteine erfüllen somit immer eine ganz bestimmte Funktion im Zell-Metabolismus.

Bindet nun jedoch, ganz allgemein gehalten, ein Signalmolekül an das extrazelluläre Ende des Proteins, so wird dessen Struktur und somit auch die Funktionalität des intrazellulären Abschnittes beeinflusst werden. Durch diesen Mechanismus können Zellen extrazelluläre Signale empfangen und ihr Verhalten entsprechend auf äußere Reize ihrer Umgebung, wie z. B. durch ihre Nachbarzellen oder eine angrenzende Implantatoberfläche, anpassen. Wie die Antwort der Zelle auf das Signal aussieht und wie schnell diese erfolgt, hängt sowohl von der Art der Zelle als auch der des Signals ab. Denn Zellreaktionen auf einen bestimmten Anreiz hin sind meist sehr typspezifisch. Letztlich liegt es also an der Kombination dieser Faktoren, auf welche Art die Zelle ihr Verhalten ändert. Eine Änderung der Funktionalität intrazellulärer Proteine oder eine Änderung des elektrischen Potentials der Zellmembran kann innerhalb von Sekunden(-bruchteilen) erfolgen. Löst das Signal jedoch eine veränderte Genexpression oder die Synthetisierung noch nicht vorhandener Proteintypen aus, so kann die Reaktionszeit auf mehrere Stunden ansteigen. Diese unterschiedlichen Zeitskalen sind bei den Zellexperimenten zu beachten.

Unter den intrazellulären Proteinen gibt vor allem das Protein Aktin bzw. die Aktinfilamente, die aus einem Doppelstrang aus Aktin-Proteinen bestehen, Aufschluss auf den Einfluss von künstlichen

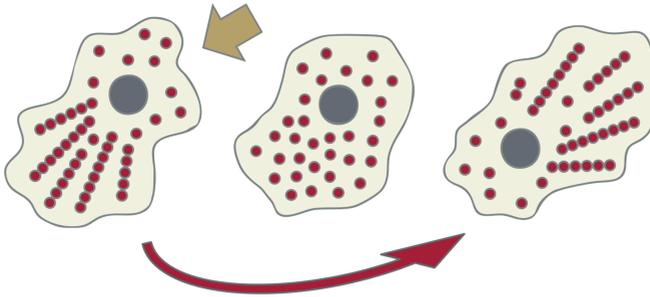


Abbildung 2.4: Schematische Abbildung der Bildung von Stressfasern durch Aktinfilamente und deren Reorganisation auf einen durch den Pfeil angedeuteten äußeren Reiz hin. Abbildung nach [AJL⁺08]

Oberflächen auf Zellreaktionen. Denn Aktinfilamente können sich auf äußere Reize hin zu einer Kette, den sogenannten Stressfasern formieren (siehe Abbildung 2.4). Dieser Mechanismus gibt der Zelle sowohl ihre mechanische Stabilität, die sie mechanische Belastungen im Gewebe überstehen lässt, als auch ihre Beweglichkeit, die für ihre biologische Funktionalität wichtig ist. Während Aktinfilamente sich zu Stressfasern bündeln und so das Zytoskelett bilden, schieben sie die sehr flexible Zellmembran vor sich her und bilden auf diese Art Lamellipodien. Aktinfilamente können durch ihre relativ schwache Bindung zueinander schnell auf sich ändernde Bedingungen reagieren.

Stabile Stressfasern formen sich deshalb nur dann, wenn die Zelle an der Oberfläche fokale Adhäsionspunkte bilden kann. Bietet die Oberfläche der Zelle keine geeigneten Adhäsionspunkte, so bilden sich die Stressfasern zurück. Die gesamte Zelle verschiebt sich dann in die Richtung, in der Lamellipodien auf geeignete Strukturen stoßen. Wird der Zelle stets in einer gegebenen Richtung eine Oberfläche mit bevorzugten Adhäsionspunkten geboten, so kommt es zu einer geführten Zellbewegung. Zellen, die keine für sie geeigneten Adhäsionspunkte vorfinden, ziehen sich in der Regel kugelförmig zusammen und weisen kein ausgeprägtes Zytoskelett auf.

2.3 Extrazelluläre Matrix

Bei der Kommunikation der Zellen mit ihrer Umgebung gibt es zwei grundsätzliche Mechanismen und zwei entsprechende Superfamilien von transmembranen Proteinen. Bei Epithelzellen dominiert die Wechselwirkung durch Zell-Zell-Adhäsion. Bei diesen Zellen wird die Adhäsion zu ihren Nachbarn hauptsächlich durch das Protein Cadherin vermittelt. Der intrazelluläre Abschnitt der Cadherine bildet wiederum die Ankerstelle für Aktinfilamente. Diese können so von Adhäsionspunkt zu Adhäsionspunkt über die gesamte Zelle hinweg Stressfasern ausbilden und der Zelle so ihre mechanische Stabilität verleihen.

Bei allen anderen Zellen, wie bei den für diese Arbeit besonders interessanten Osteoblasten, findet die Kommunikation mit ihrer Umgebung nicht direkt mit benachbarten Zellen statt, sondern über die sie umgebende extrazelluläre Matrix, welche dieser Art Zellen auch ihre mechanische Stabilität verleiht. Die extrazelluläre Matrix besteht im wesentlichen aus Polysaccharidketten und Proteinen wie Collagen, die von den Zellen selbst produziert werden. Die Verbindung des Zytoskeletts mit der extrazellulären Matrix wird von der zweiten Superfamilie, den Integrinen hergestellt. Diese bestehen grundsätzlich aus einer α - und einer β -Untereinheit, welche mit dem einen Ende in der Membran verankert sind und mit dem anderen Ende eine Schleife außerhalb der Membran bilden. Die beiden Untereinheiten können nun an bestimmte Aminosäuresequenzen wie z. B. Fibronectin der extrazellulären Matrix binden. Unter den richtigen Bedingungen können Integrine besonders starke Verbindungen, die fokalen Adhäsionspunkte, aufbauen.

Auf der intrazellulären Seite bilden die β -Untereinheiten über das Protein Talin und weitere stabilisierende Proteine wie z. B. Vinculin Ankerpunkte für Aktinfilamente. So können sich an fokalen Adhäsionspunkten dichte Stressfaserbündel ausbilden. Zusätzlich lagern sich an die durch die extrazelluläre Bindung aktivierten intrazellulären Abschnitte der Integrine weitere für das Wachstum und die Proliferation relevanten Proteine an. Wie wichtig diese so aktivierten Proteine sind

zeigt sich drastisch am Beispiel von Epithelzellen. Diese sind selbst in Nährmedien nicht ohne eine Oberfläche, die fokale Adhäsionspunkte erlaubt, überlebensfähig.

2.4 Zell-Material-Kontakt

Im lebenden Organismus wird das Zellverhalten, wie bisher beschrieben, über ihren Kontakt zu benachbarten Zellen bzw. zu der sie umgebenden extrazellulären Matrix bestimmt. In beiden Fällen wechselwirken Proteine über Rezeptoren, die sowohl in Form als auch in chemischer Anordnung exakt zu ihren organischen Liganden passen. Aufgrund dieser höchst spezifischen Rezeptoren interagieren Zellen auch hauptsächlich indirekt mit künstlichen Oberflächen. Der Zell-Material-Kontakt muss deshalb in drei Phasen betrachtet werden.

In der ersten Phase tritt das Material in Kontakt mit den Körperflüssigkeiten bzw. dem umgebenden Medium. Darin enthalten sind eine Vielzahl von anorganischen Ionen (z. B. K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), Proteinen und Lipiden [TL92] welche sich an der Oberfläche absetzen können. Getrieben durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen und die material-spezifische Oberflächenladung bildet sich zunächst eine elektrochemische Doppelschicht mit den Ionen aus dem Medium aus, da diese aufgrund ihrer geringen Größe eine deutlich höhere Beweglichkeit im Medium aufweisen als die deutlich größeren organischen Bestandteile. In der elektrochemischen Doppelschicht werden die Ladungen der Oberfläche von denen der adsorbierten Ionen nach außen hin abgeschirmt. Darauf folgende Abläufe an der Grenzfläche sind also nicht mehr elektrostatisch getrieben, sondern werden im wesentlichen durch die Art der angelagerten Ionen bestimmt.

Insbesondere beeinflusst die Ionenverteilung die Konzentration und den Faltungszustand der im nächsten Zeitabschnitt an der Oberfläche anbindenden Proteine. Dabei ordnen sich zunächst die nächstgelegenen Proteine an der Oberfläche an und werden dann entsprechend der Stärke ihrer Wechselwirkung mit dem Material, der elektrochemischen Doppelschicht oder bereits adsorbierter Proteine umgeordnet. Nach und nach diffundieren dann auch entferntere oder größere Proteine

mit geringerer Diffusionskonstante an die Oberfläche. Wenn diese eine stärkere Bindung zu der bereits vorhandenen Schicht bilden können, desorbieren Proteine mit schwächerer Bindung und werden nach und nach bis zur Ausbildung einer stabilen Proteinschicht ersetzt [LV92].

Erst im letzten Schritt erreichen schließlich die Zellen die nun mit Proteinen funktionalisierte Oberfläche. Die Zellen können rein unspezifisch mit der Oberfläche und den adsorbierten Molekülen wechselwirken [KGP⁺11] oder spezifische Bindungen mit den Proteinen eingehen [Zhu00]. Voraussetzung dafür ist, dass die Proteine im passenden Faltungszustand vorliegen. Bei der unspezifischen Interaktion mit der Substratoberfläche kommen hauptsächlich Oberflächenladungen des Implantatmaterials und die Ladung der adsorbierten Moleküle zum Tragen.

Kapitel 3

Prozesskontrolle

In dieser Arbeit wurden Photo-, Elektronenstrahl- und Imprintlacke aber auch Materialien wie Aluminium, Titan, Silizium, Siliziumoxid (SiO_2) und Siliziumnitrid (Si_3N_4) in einer Vielzahl von Prozessen eingesetzt. Lacke wurden grundsätzlich per Spin-Coating aufgebracht. Metalle wie Aluminium und Titan wurden mittels thermischem Verdampfen oder Sputterdeposition abgeschieden. SiO_2 wurde hauptsächlich durch thermische Oxidation von Siliziumwafern erzeugt, aber auch genauso wie Si_3N_4 mittels plasmaunterstützter Gasphasenabscheidung (engl.: plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) abgeschieden.

Bei all diesen Schichten und unterschiedlichen Prozessen war es für die Herstellung der Zellsubstrate notwendig, die Dicken bzw. die Abscheide- und Ätzraten dieser Materialien zu kennen und zu kontrollieren, sowie letztlich natürlich auch die kompletten Strukturen dokumentieren zu können. Zu diesem Zweck standen mehrere Methoden zur Verfügung, die jeweils in Abhängigkeit ihrer spezifischen Vorteile für die bestimmten Problemstellungen verwendet wurden.

3.1 Profilometer

Ein Profilometer stellt die generell einfachste Art der Schichtdickenbestimmung dar. Bei dem Dektak 3030 (Sloan Technology Corp., Santa Barbara) wird dazu ein Diamantstift (engl.: stylus) mit einer Spitze mit einem Radius von $12,5\ \mu\text{m}$ in einem Linienscan über die Oberfläche ge-

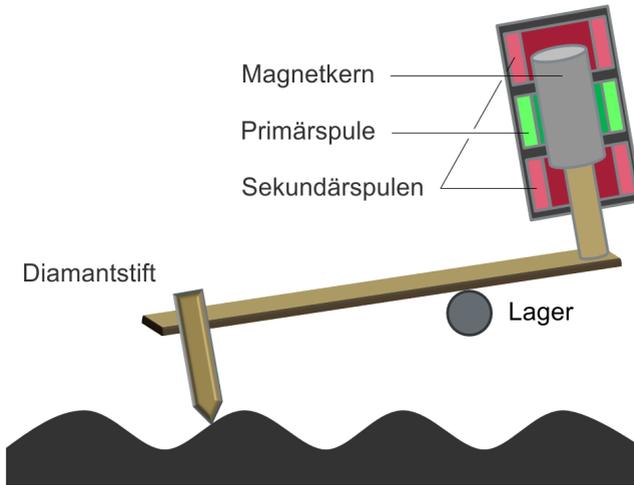


Abbildung 3.1: Schematische Abbildung des LVDT-Messsystems eines Profilometers.

führt. Der Stylus ist an einem Hebelarm befestigt, an dessen hinterem Ende sich ein Differentialtransformator (engl.: linear variable differential transformer; LVDT) befindet. Ein LVDT besteht im wesentlichen aus einer Primärspule, die zwischen zwei Sekundärspulen eingebaut ist. An die Primärspule wird eine Wechselspannung angelegt und an den Sekundärspulen wird die induzierte Spannung abgegriffen. Ein magnetischer Bolzen koppelt nun die Primärspule je nach Auslenkung des Hebelarms unterschiedlich stark mit den Sekundärspulen (siehe Abbildung 3.1). Dieses relativ einfache Detektionsverfahren ermöglicht bei genügender Stabilisierung des Messgeräts bereits eine Höhenauflösung im Sub-Nanometer-Bereich. In lateraler Richtung ist die Auflösung jedoch vor allem durch den großen Spitzenradius beschränkt. Das Profilometer fand deshalb vor allem in der Dickenbestimmung von Lacken Verwendung. Zur Kontrolle der Ätzparameter an den für Zellversuche bestimmten Proben konnte das Profilometer aufgrund des zu hohen Aspektverhältnisses der Strukturen hingegen nicht verwendet werden.

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche ähnlich wie bei einem Profilometer mit einer Spitze abgerastert. Die Systeme unterscheiden sich jedoch grundsätzlich in den Dimensionen des Sensors und der daraus resultierenden Funktionsweise. Bei einem Rasterkraftmikroskop befindet sich die sehr feine Spitze mit typischen Radien von 3–10 nm am Ende eines Federbalkens. Die Rasterung wird durch Translatoren aus Piezokeramiken, an denen der Federbalken bei dem verwendeten Gerät befestigt ist, realisiert und kann in zwei grundsätzlich unterschiedliche Modi eingeteilt werden:

Unter dem statischen Betriebsmodus versteht man meist die Rasterung im mechanischen Kontakt der Spitze mit der Oberfläche bei konstanter Kraft. Ein Detektorsystem aus einem Laser und einer Photodiode bestimmt dabei die Ablenkung des von der Rückseite des Federbalkens reflektierten Laserstrahls (siehe Abbildung 3.2).

Führt die Topographie der Probe während des Scans zu einer Auslenkung des Federbalkens, so verändert sich die Position des Laserspots auf den vier Segmenten der Photodiode. Das veränderte Verhältnis der durch den Laserspot beleuchteten Flächen führt zu einer Spannungsdifferenz (oder je nach Hersteller auch Stromdifferenz) am Photodetektor, dem eine Regelschleife entgegenwirkt. Dazu wird der Sensorschaft mittels eines Piezos in z-Richtung der Topographie entsprechend nachgefahren. So erhält man also eigentlich eine Darstellung der am z-Piezo anliegenden Spannung, die benötigt wird, um in jedem Punkt eine konstante Verbiegung des Federbalkens zu erzielen. Erst durch eine Kalibrierung der piezoelektrischen Koeffizienten kann aus dieser auf die Topographie der Probe geschlossen werden.

Im dynamischen Modus befindet sich die Messspitze hingegen im Abstand von einigen Nanometern zur Oberfläche. Hier bewirken Van-der-Waals-Kräfte eine attraktive Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche. Integriert man die Wechselwirkungsenergien aller Atome der als Kugel angenommenen Messspitze und der ebenen Substratoberfläche im stark abstandsabhängigen Van-der-Waals-Potential ($U_{vdW} \propto \frac{1}{z^6}$) auf, so erhält man die attraktive Van-der-Waals-Kraft zwischen einer

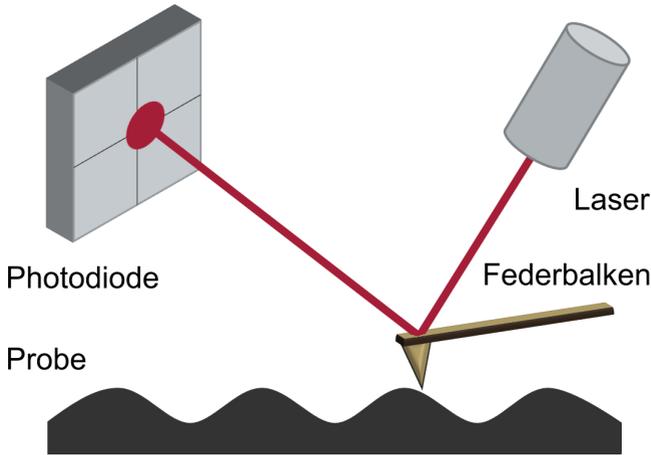


Abbildung 3.2: Die Detektion der Auslenkung mittels einer Photodiode mit vier Segmenten kann als Standard in der Rasterkraftmikroskopie angesehen werden. Bei einer durch die Topographie der Probe gegebenen Auslenkung des Federbalkens verschiebt sich die Position des Laserspots auf der Photodiode. Als Messsignal dient die Differenz der Photoströme der jeweils gegenüberliegenden Segmente (d.h. oben/unten bzw. links/rechts).

Kugel und einer Ebene zu [Isr11]

$$F_{vdW} = -\frac{AR}{6D^2} \quad (3.1)$$

mit der Hamaker-Konstante A , dem Spitzenradius R und dem Abstand D zwischen Messspitze und Substrat. Durch die quadratische Abhängigkeit vom Abstand der Messspitze zum Substrat kann eine Änderung der Kraft auf die Spitze bereits bei geringem Abstand nicht mehr durch die Detektion der Federbalkenauslenkung aufgelöst werden.

Stattdessen wird nun mittels des Photodetektors die Auslenkung des Federbalkens bei der Anregung einer Schwingung nahe seiner Resonanzfrequenz bestimmt.

Die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte führen zu einer abstandsabhängigen Dämpfung der Schwingung, was sich bei Annäherung an die Oberfläche durch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz hin zu kleineren Frequenzen und einer Phasenverschiebung auswirkt. Durch die hohe Güte handelsüblicher Federbalken bedeutet bereits eine geringe Verschiebung der Resonanzfrequenz eine drastische Abnahme der Schwingungsamplitude. Analog zur bereits beschriebenen Kontakt-Messung wird hier die Schwingungsamplitude während des Scans durch eine Regelschleife konstant gehalten, sodass auch in diesem Modus die Topographie letztlich wieder aus der Nachregelung des z-Piezos bestimmt wird.

Der für diese Arbeit entscheidende Vorteil des Rasterkraftmikroskops gegenüber dem Profilometer lag bei der wesentlich höheren lateralen Auflösung, wodurch eine Kontrolle der Ätzzraten an den tatsächlichen Zellsubstraten durchgeführt werden konnte. Durch die geringen Abstände einzelner Pfosten von einigen μm bis zu wenigen hundert nm war das Rasterkraftmikroskop die einzige Möglichkeit den Herstellungsprozess zu kontrollieren.

Mit dem Rasterkraftmikroskop wurde jedoch nicht nur die Topographie der Proben bestimmt. Bei der Entwicklung des Imprintprozesses mit PDMS-Folien zum Ausgleich des Keilfehlers war die Möglichkeit der quantitativen Kraftmessung am Rasterkraftmikroskop von entscheidender Bedeutung. Dazu musste der Kraftsensor allerdings präzise kalibriert werden, was im Folgenden erläutert wird.

Bestimmung der Sensitivität

Wie bereits beschrieben ist das Messsignal eines Rasterkraftmikroskops im wesentlichen die Auslenkung des Federbalkens in Volt (bzw. Ampère, je nach Signal des Photodetektors) gegen die vertikale Position des Federbalkens in Nanometer. Um aus diesem Signal eine quantitative Auswertung der Kraft zu ermöglichen, muss dieses Verhältnis – vertikale Sensitivität genannt – kalibriert werden. Dazu nimmt man mit dem Rasterkraftmikroskop eine Kraftkennlinie an einem harten Substrat auf (siehe Abbildung 3.3).

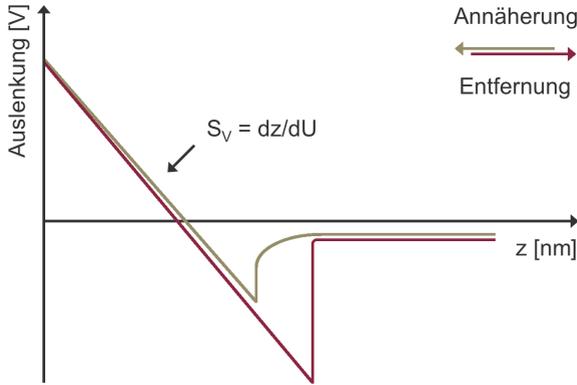


Abbildung 3.3: Schematische Abbildung einer Kraftkennlinie. Eine negative Auslenkung bedeutet ein Vorausseilen der Spitze aufgrund attraktiver van-der-Waals-Kräfte. Eine positive Auslenkung bedeutet eine Verbiegung des Federbalkens entgegen der Annäherungsrichtung durch die dem Pauli-Prinzip entspringenden repulsiven Kräfte, die auf die vordersten Atome der Spitze wirken.

Bei der Annäherung des Federbalkens an das Substrat eilt die Spitze dieser Bewegung aufgrund der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung voraus. An dem Punkt, an dem der Gradient dieser Kraft die Federkonstante überschreitet, klappt die Spitze schließlich sprunghaft an die Oberfläche heran. Da sich die Elektronenorbitale der vordersten Atome an der Spitze nach dem Pauli-Prinzip nicht mit denen der Oberfläche überlagern dürfen, kommt es zu einem stark abstandsabhängigen, repulsiven $\frac{1}{r^n}$ -Potential, wobei für das Lennard-Jones-Potential meist $n = 12$ gesetzt wird. Da die Messspitze die Oberfläche somit nicht weiter penetrieren kann, entspannt sich der Federbalken bei weiterer Annäherung an die Oberfläche wieder, bis er schließlich in die entgegengesetzte Richtung ausgelenkt wird. In diesem Bereich ist die Auslenkung linear von der Bewegung des Federbalkens abhängig, sodass sich die Sensitivität direkt zu

$$S_V = \frac{\partial z}{\partial U} \quad (3.2)$$

in $\frac{\text{nm}}{\sqrt{V}}$ ergibt. Zur Vollständigkeit sei erwähnt, dass bei einem Entfernen des Federbalkens vom Substrat die Kennlinie zunächst mit einer gewissen Hysterese rückwärts durchfahren wird. An dem Punkt, an dem bei der Annäherung die Spitze an die Oberfläche geschnellt ist, herrschen bei der Entfernung des Balkens jedoch deutlich größere Van-der-Waals-Kräfte durch den Kontakt der Spitze mit dem Substrat als dies bei der Annäherung der Fall war. Die Spitze verbleibt deshalb länger an der Oberfläche. Erst wenn die Van-der-Waals Kräfte erneut durch die Federkraft des gespannten Federbalkens kompensiert werden, entfernt sich die Spitze sprunghaft von der Oberfläche.

Bestimmung der Federkonstante

Die klassische Methode die Federkonstante eines Federbalkens zu bestimmen, ist die geometrische Berechnung über die Balkentheorie. Nach dieser lässt sich die Federkonstante bei Kenntnis des Elastizitätsmoduls E , der Breite w , der Dicke h und der Länge L nach [AACQ90] als

$$k = \frac{Ewh^3}{4L^3} \quad (3.3)$$

berechnen. Der Elastizitätsmodul von Silizium ist eine Materialkonstante und gut bekannt. Für die Bestimmung der Geometrie des Federbalkens muss dieser jedoch mittels Rasterelektronenmikroskopie genau vermessen werden.

Eine direkte Messung der Federkonstante im eingebauten Zustand bietet hingegen die Thermal-Noise (thermisches Rauschen) Methode. Diese basiert darauf, dass durch thermische Fluktuationen angeregte transversale Schwingung eines Federbalkens im Wesentlichen auf dessen Federkonstante und die Temperatur der Umgebung zurückgeführt werden können. Zwar werden auch für die Thermal-Noise Methode die Dicke und Länge des Federbalkens benötigt, jedoch genügt hier die Genauigkeit der Herstellerangabe. Betrachtet man zunächst die Theorie zu transversalen Schwingungen ohne Dämpfung, so lässt sich diese mit einer partiellen Differentialgleichung beschreiben [BJ95]:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{Eh^2}{12\rho} \frac{d^4 z}{dx^4} = 0. \quad (3.4)$$

Mit der Lösung dieser Gleichung lässt sich die Auslenkung z des Balkens als Summe über die individuellen Schwingungsmoden berechnen:

$$z(x, t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i \sin(\omega_i t) \Phi_i\left(\frac{\alpha_i x}{L}\right) \quad (3.5)$$

mit den Amplituden A_i und den vom Ort x entlang des Balkens abhängigen Funktionen Φ_i , in welche über den Faktor

$$\alpha_i = \frac{12\rho\omega_i^2 L^4}{Eh^2} \quad (3.6)$$

die Geometrie, die Dichte, der Elastizitätsmodul und die Eigenfrequenz des Materials eingehen. *H.-J. Butt et al.* zeigen wie sich bei Betrachtung der Schwingungsenergie

$$W = \frac{Ewh^3}{24} \int_0^L \left(\frac{d^2z}{dx^2}\right)^2 dx + \frac{\rho wh}{2} \int_0^L \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 dx \quad (3.7)$$

die Energiebeiträge der einzelnen Moden bestimmen lassen. Dazu wird ausgenutzt, dass sich Gl. 3.7 aus zwei Termen zusammensetzt, von denen der Erste die potentielle Energie und der Zweite die kinetische Energie repräsentiert. Durch eine geschickte Umformung lassen sich somit in Analogie zum harmonischen Oszillator die Orts- und Impulskoordinaten $q_i = A_i \sin(\omega_i t)$ bzw. $p_i = M \frac{dq_i}{dt}$, mit der Masse $M = \rho whL$ des Federbalkens, einführen. Die resultierende Gleichung zeigt die Schwingungsenergie des Federbalkens als Summe von unabhängigen quadratischen Termen der Orts- bzw. Impulskoordinaten:

$$W = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^{\infty} q_i^2 \alpha_i^4 \frac{I_i}{3} + \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{\infty} p_i^2 I_i \quad (3.8)$$

mit

$$I_i = \frac{1}{L} \int_0^L \Phi_i^2 dx. \quad (3.9)$$

Der Gleichverteilungssatz besagt nun, dass jeder unabhängige Term eine mittlere Energie von $\frac{k_B T}{2}$ zur Gesamtenergie beiträgt. Eingesetzt in Gl. 3.8 ergibt sich aus dem ersten Term

$$\langle q_i^2 \rangle = \frac{3k_B T}{\alpha_i^4 k I_i}. \quad (3.10)$$

Damit lässt sich schließlich die mittlere Auslenkung $\langle z^2 \rangle = \langle q_i^2 \rangle \Phi_i^2(L)$ des Federbalkens zu

$$\langle z^2 \rangle = \frac{12k_B T}{k\alpha_i^4} \quad (3.11)$$

bestimmen. Die mittlere Auslenkung des Federbalkens hängt somit bei gegebener Temperatur nur von der Federkonstanten des Balkens ab.

Zur Bestimmung der Federkonstante wird deshalb die Auslenkung des Federbalkens über die Frequenz mit Hilfe eines eingebauten Spektrumanalysators aufgezeichnet. Die Software des Rasterkraftmikroskops bestimmt dann die Federkonstante durch einen Fit an die erste Schwingungsmode.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (engl.: Scanning Electron Microscope; SEM) ist durch seine sehr gute Auflösung von typischerweise 1–5 nm und seine Vielseitigkeit in der Auswahl der Detektionsmethoden schon lange ein Standardgerät zur Analyse von Oberflächen und Strukturen. Die Vielseitigkeit eines SEM begründet sich in einer Elektronen-Material-Wechselwirkung, die eine Vielzahl von möglichen Detektionsmethoden zulässt (siehe Abbildung 3.4).

So werden für die Abbildung hauptsächlich Sekundärelektronen (SE) verwendet. SE sind schwach gebundene Elektronen aus der äußeren Hülle der Atome und weisen typische Energien im einzelnen eV-Bereich auf. Ein neben der Säule befindlicher Everhart-Thornley-Detektor saugt die SE mit einem positiv vorgeladenen Gitter an. Von dort aus werden die Elektronen weiter auf den Szintillator beschleunigt. Der Szintillator wandelt die eintreffenden SE schließlich in ein optisches Signal um, welches in einem Photomultiplier auf ein verwertbares Niveau verstärkt wird. SE können dabei aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie nur dann das Substrat verlassen, wenn sie innerhalb weniger nm unter der Oberfläche erzeugt werden. Da schräge Oberflächen unter dem Elektronenstrahl eine größere effektive Oberfläche darstellen, steigt an Krümmungen und Kanten die Stärke des Signal an. Der Kontrast entsteht bei SE somit hauptsächlich durch die Topographie der Probe,

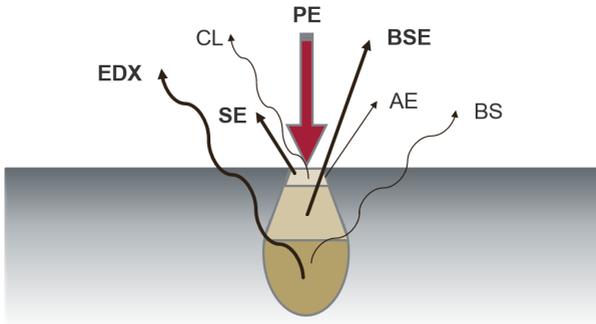


Abbildung 3.4: Schematische Abbildung zur Elektronenstrahl-Material-Wechselwirkung. Die wesentlichen zur Bildgebung genutzten Ww-Produkte des Primärstrahls (PE) sind Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuerelektronen (BSE). Zur Materialanalyse sind hingegen besonders die charakteristische Röntgenstrahlung (EDX) und Auger Elektronen (AE) geeignet. Zusätzlich lassen sich noch durch den Elektronenstrahl angeregte Lumineszenz nachweisen (CL), wohingegen die unvermeidbare Bremsstrahlung (BS) lediglich als Untergrundsignal in die Detektion eingehen kann.

weshalb mit Hilfe dieses Detektors auch im Wesentlichen die photolithographisch hergestellten Strukturen sowie die Ätzparameter im reaktiven Ionenätzen kontrolliert und vermessen wurden.

Für Aufnahmen mit hohem Materialkontrast sind Rückstreuerelektronen-Detektoren die bessere Alternative. Rückstreuerelektronen (engl.: back-scattered electrons, BSE) bestehen aus hauptsächlich elastisch gestreuten, zum Teil jedoch auch aus inelastisch gestreuten Elektronen. Charakteristisch für BSE ist ihr geringer Energieverlust bei ihrer Wechselwirkung mit den Atomen der Probe. Von BSE spricht man generell bei Austrittselektronen mit Energien von über 50 eV bis hin zur vollen Primärstrahlenergie. Da die Wahrscheinlichkeit einer elastischen Rückstreuung der Elektronen von der Massenzahl der wechselwirkenden Atome abhängt, bildet sich ein starker Materialkontrast aus. Die inelastischen BSE sind jedoch Elektronen, die nur rein zufällig auf

kurzem Weg zurück zur Oberfläche abgelenkt werden und liefern deswegen keinen ausgeprägten Materialkontrast. Da sich diese Elektronen wegen ihrer hohen kinetischen Energie kaum absaugen lassen, werden hier typischerweise Halbleiter-Detektoren verwendet, die sich am unteren Ende des Polschuhs befinden. Der Elektronenstrahl tritt dabei durch eine kleine Öffnung im Zentrum der Detektorsegmente aus. Durch diese Anordnung wird ein wesentlich größerer Winkelbereich abgedeckt als mit dem Szintillator eines SE-Detektors. Das Kernstück eines Halbleiterdetektors ist ein p-n-Übergang, in dem einfallende BSE Elektron-Loch-Paare erzeugen. Diese werden durch die Diffusionsspannung des p-n-Übergangs abgesaugt und dienen so als Signal zur Bildgebung. Diese Abbildungsmethode eignete sich also besonders zur Schichtdickenbestimmung. Dafür wurden die beschichteten Proben mit einem speziell für die Elektronenmikroskopie entworfenem Sputtercoater mit Gold-Palladium beschichtet, angeritzt und die Bruchkante nach dem Teilen im SEM ausgemessen.

Schließlich wurden mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy; EDX) noch Rückstände an den Strukturen aus dem reaktiven Ionenätzen untersucht. Die Röntgenstrahlung entsteht dabei aus der elastischen Streuung der Primärelektronen an kernnahen Elektronen. Erhalten diese im Streuprozess genügend kinetische Energie, um die Elektronenhülle zu verlassen, so wird diese Fehlstelle von Elektronen aus höheren Schalen wieder aufgefüllt und es kommt zur charakteristischen Röntgenstrahlung, die spezifisch für das jeweilige Element ist. Detektiert werden die Röntgenquanten ebenfalls mit Hilfe eines Halbleiterdetektors. Ähnlich dem BSE-Detektor sollte auch dieser für ein möglichst starkes Signal sehr nah an die Probe gebracht werden. Da die Anzahl der von Röntgenquanten im p-n-Übergang erzeugten Elektron-Loch-Paare linear von der Energie der Strahlung abhängt, lässt sich die Intensität des Signals den spezifischen Elementen zuordnen. Da die Strahlung jedoch dem gesamten Volumen der Streubirne – in dem die Energie der Elektronen hoch genug ist, um Elektronen der inneren Schalen herauszuschlagen – entstammt, lässt sich mit EDX nicht die gleiche Auflösung wie in anderen Betriebsmodi erzielen. Als Faustregeln kann hier ein Interaktionsvolumen von einem μm^3 angenommen werden.

3.4 Spektroskopische Ellipsometrie

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Dicke dünner Schichten stellt die spektroskopische Ellipsometrie dar. Diese Methode ermöglicht es, die Schichtdicke bei minimalem experimentellen Aufwand zerstörungsfrei und ebenfalls im Sub-Nanometer-Bereich zu bestimmen. Der Nachteil dieser Methode liegt in dem komplexen theoretischen Hintergrund, der für eine aussagekräftige Auswertung deutlich mehr Wissen über das angewandte Verfahren und die Materialien erfordert als das einfache mechanische Abrastern der Oberfläche.

Grundlagen der Optik

Da es sich bei der spektroskopischen Ellipsometrie um ein optisches Messverfahren handelt, werden Proben mittels Licht charakterisiert. Licht kann als ebene elektromagnetische Welle in x -Richtung in der Form

$$E(x, t) = E_0 e^{i(\omega t - Kx + \delta)} \quad (3.12)$$

und

$$B(x, t) = B_0 e^{i(\omega t - Kx + \delta)} \quad (3.13)$$

mit der Wellenzahl K , der Winkelgeschwindigkeit ω und der Phase δ beschrieben werden. An der Grenzfläche zu einem Medium wird das Licht zu einem Teil reflektiert und ein Teil dringt in das zweite Medium ein. Für das eindringende Licht gilt, dass sich seine Geschwindigkeit zu $s = \frac{c}{n}$, mit der Lichtgeschwindigkeit c und dem Brechungsindex n , verringert. Zusätzlich kann das Licht je nach Medium zum Teil absorbiert werden. Für diesen Fall muss der komplexe Brechungsindex

$$N = n - ik \quad (3.14)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten k eingeführt und die Wellenzahl K im Medium als

$$K = \frac{\omega N}{c} = \frac{2\pi N}{\lambda} \quad (3.15)$$

betrachtet werden. In einem absorbierenden Medium kann die Lichtwelle dann in der Form

$$\begin{aligned} E(x, t) &= E_0 e^{i(\omega t - \frac{2\pi N x}{\lambda} + \delta)} \\ &= E_0 e^{i(\omega t - \frac{2\pi n x}{\lambda} + \delta)} e^{-\frac{2\pi k}{\lambda} x} \end{aligned} \quad (3.16)$$

beschrieben werden [Fuj07], wobei der zweite Term die exponentielle Abnahme der Amplitude der Lichtwelle mit zunehmender Eindringtiefe in das absorbierende Medium darstellt. Zwischen der in dem Winkel Θ_i einfallenden Lichtwelle, der im Winkel Θ_r reflektierten Welle und der im Winkel Θ_t transmittierten Welle gilt die als Snellius'sches Gesetz bekannte Beziehung

$$N_i \sin(\Theta_i) = N_r \sin(\Theta_r) = N_t \sin(\Theta_t). \quad (3.17)$$

Das Reflexionsgesetz $\Theta_i = \Theta_r$ folgt aus der Tatsache, dass sich die einfallende Welle und die reflektierte Welle im selben Medium, d.h. $N_i = N_r$, befinden. Bei Reflexion an einer Grenzschicht kann das Licht in p- bzw. s-polarisierte Lichtwellen zerlegt werden. Aus der Bedingung, dass die zur Oberfläche parallelen Anteile der E- und B-Felder an der Grenzschicht stetig sein müssen, ergeben sich die Anschlussbedingungen für die p-polarisierte Welle

$$E_{ip} \cos(\Theta_i) - E_{rp} \cos(\Theta_i) = E_{tp} \cos(\Theta_t) \quad (3.18)$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp} \quad (3.19)$$

und für die s-polarisierte Welle

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts} \quad (3.20)$$

$$-B_{is} \cos(\Theta_i) + B_{rs} \cos(\Theta_i) = -B_{ts} \cos(\Theta_t). \quad (3.21)$$

Aus den Maxwellgleichungen wissen wir, dass in einem Medium

$$E = \frac{c}{N} B \quad (3.22)$$

gilt. Durch Einsetzen in Gl. 3.20 und Gl. 3.21 und Eliminieren von E_{tp} bzw. B_{tp} können die Fresnel'schen Gleichungen hergeleitet werden, welche die komplexen Amplitudenkoeffizienten für Reflexion und Transmission der p- und s-polarisierten Lichtwellen definieren:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_t \cos(\Theta_i) - N_i \cos(\Theta_t)}{N_t \cos(\Theta_i) + N_i \cos(\Theta_t)} \quad (3.23)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_i \cos(\Theta_i) - N_t \cos(\Theta_t)}{N_i \cos(\Theta_i) + N_t \cos(\Theta_t)} \quad (3.24)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2N_i \cos(\Theta_i)}{N_t \cos(\Theta_i) + N_i \cos(\Theta_t)} \quad (3.25)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2N_i \cos(\Theta_i)}{N_i \cos(\Theta_i) + N_t \cos(\Theta_t)}. \quad (3.26)$$

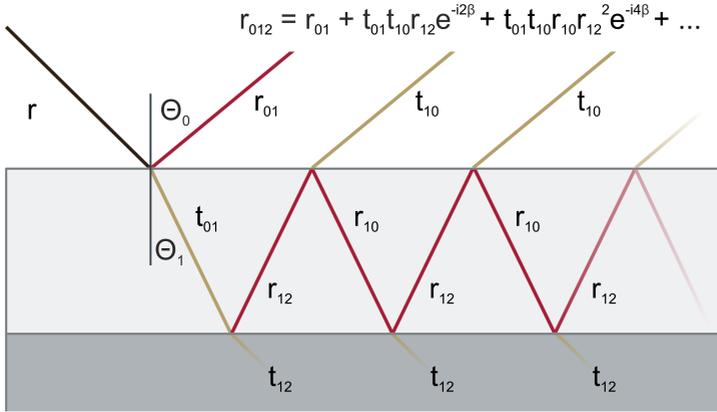


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung zur Bestimmung des Amplitudenkoeffizienten für die Reflexion an einem Luft-Dünnsfilm-Substrat System. Abbildung nach [Fuj07]

Ellipsometrie an dünnen Filmen

Ein optisches Modell für dünne Filme besteht aus der Schichtdicke d und den komplexen Brechungsindizes für Luft, des Schichtmaterials und dem Substrat N_0 , N_1 und N_2 . Tritt bei der Reflexion an einem dünnen Film ein Phasenunterschied zwischen der am Film reflektierten Welle und der am Substrat reflektierten Welle auf, so verringert sich die Amplitude der überlagerten Welle. Der Phasenunterschied kann durch einfache geometrische Betrachtungen zu

$$\alpha = 2\beta = 2 \frac{2\pi d}{\lambda_1} \cos(\Theta_1) \tag{3.27}$$

berechnet werden [Hec02]. Abbildung 3.5 zeigt, dass man den Amplitudenkoeffizienten r_{012} des Luft-Dünnsfilm-Substrat Systems durch Aufsummieren der einzelnen Teilwellen bestimmen kann.

Mit Hilfe der unendlichen Reihe $y = a + ar + ar^2 + \dots = \frac{a}{1-r}$ und den aus den Fresnel'schen Gleichungen herleitbaren Beziehungen $r_{01} = -r_{10}$ und

$t = 1 - r_{01}^2$ [AB77] ergibt sich für den Amplitudenkoeffizienten schließlich

$$\begin{aligned} r_{012} &= r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{12}^2r_{10}e^{-i4\beta} + \dots \\ &= \frac{r_{01} + r_{12}\exp(-i2\beta)}{1 + r_{01}r_{12}\exp(-i2\beta)}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Bei der spektroskopischen Ellipsometrie wird die Probe in einem oder mehreren Winkeln mit linear polarisiertem Licht in einem definierbaren Wellenlängenbereich bestrahlt. Das reflektierte Licht wird dann analysiert. Als Messgrößen dienen dabei die Schwingungsamplitude Ψ und der Phasenunterschied von p- und s-polarisierter Welle Δ . Die Messgrößen werden über die Definition des ellipsometrischen Verhältnisses

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.29)$$

mit den oben hergeleiteten Amplitudenkoeffizienten eines Dünnsfilms verknüpft. Das spektroskopische Verhältnis ist somit eine von der Dicke der Schicht d , des Einfallwinkels Θ_i , der Wellenlänge λ und den Brechungsindizes $N_{0,1,2}$ des optischen Modells abhängige Größe $\rho(d, \Theta_i, \lambda, N_0, N_1, N_2)$. Mittels spektroskopischer Ellipsometrie können dadurch entweder bei bekannter Schichtdicke die optischen Konstanten eines Materials bestimmt werden oder bei bekanntem Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten auf die Schichtdicke zurückgeschlossen werden. Die Software des Ellipsometers berechnet dazu die gesuchten Werte in einem iterativen Verfahren.

Verwendet wurde die Ellipsometrie hauptsächlich zur Bestimmung der Ätzrate von Si_3N_4 in alkalischen Lösungen. Da davon auszugehen war, dass sich die mittels PECVD abgeschiedenen Schichten in dieser Arbeit in ihrer Zusammensetzung je nach Prozessparameter unterscheiden, mussten für die standardmäßig verwendeten Abscheideparameter zunächst einmalig die optischen Eigenschaften bestimmt werden. Dazu wurden die mit Si_3N_4 beschichteten Siliziumsubstrate mit AuPd besputtert, gebrochen und mit dem Elektronenmikroskop ausgemessen. Mit bekannter Schichtdicke konnten so, wie oben beschrieben, zunächst die optischen Konstanten n und k bestimmt werden. Die auf diese Weise einmal bestimmten Werte für n und k wurden dann im optischen Modell verwendet, um im Weiteren ellipsometrische Messungen an Proben aus Ätztests durchzuführen.

Kapitel 4

Photolithographische Strukturierung

Für den ersten Ansatz zur Herstellung von Strukturen zur Untersuchung der Zell-Material-Wechselwirkung war vor allem eine schnelle Realisierbarkeit des angestrebten Prozesses von Bedeutung. Die Wahl fiel daher auf einen photolithographischen Prozess, bei dem ein Photolack nach der Belichtung mit Titan beschichtet werden sollte.

Die Photolithographie ist ein gut bekannter Prozess mit relativ wenigen zu optimierenden Parametern, sodass eine schnelle Fertigung erster Zellsubstrate für die biomedizinischen Versuche in Aussicht stand. Ähnliche Zellsubstrate – die mittels Elektronenstrahl-Lack hergestellt wurden – wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Kern bereits erfolgreich zur Untersuchung des Einflusses mikrostrukturierter Oberflächen auf das Verhalten von Fibroblasten und Osteoblasten eingesetzt [HBW⁺06].

Wichtige Anforderungen an den verwendeten Photolack waren Biokompatibilität, eine möglichst hohe chemische Resistenz und mechanische Stabilität sowie eine Schichtdicke von einigen Mikrometern. Eine möglichst hohe Biokompatibilität sollte zwar schon durch die Beschichtung mit Titan gewährleistet sein, aber für den nicht ganz auszuschließenden Fall eines Defekts in der Titanschicht durften die Experimente nicht durch zellhemmende oder gar zelltötende Wirkung beeinflusst werden. Bereits vor den biomedizinischen Untersuchungen

mussten die Proben gereinigt werden. Ein Lack, der mittels organischer Lösungsmittel (Aceton und Isopropanol) gereinigt werden kann, sollte die Reinigung vor dem Versand vereinfachen. Hinzu kommt, dass die Strukturen während der Experimente für Stunden in einer Nährlösung lagen und danach in einer leicht alkalischen Lösung gereinigt wurden.

Die Resistenz gegenüber solch einer Vielzahl chemischer Einflüsse spricht generell für einen Negativ-Lack, da diese auf einer Vernetzung des Polymers durch Belichtung basieren. Da die Kräfte, die Zellen auf ein Substrat ausüben, groß genug sein können, um elastische Substrate zu deformieren [Nil13], muss der Photolack mechanisch sehr stabil sein. Würden sich die Strukturen unter dem Zug der Zellen verformen, wären die Ergebnisse nicht mit denen von reinen Titansubstraten vergleichbar. Auch der Faktor der Schichtdicke des Lacks konnte bei einer gewünschten Strukturhöhe von 5 μm nicht vernachlässigt werden, da viele Lacke für möglichst feine Strukturen optimiert sind. Eine hohe Auflösung lässt sich jedoch nur mit angepasster, d. h. möglichst geringer Schichtdicke erzielen. All diese Anforderungen legten die Verwendung des Photolacks *SU-8* nahe, wie im Folgenden näher erläutert wird.

4.1 Photolack *SU-8*

SU-8 ist ein von IBM (T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights) für die Mikrobearbeitung und Herstellung mikroelektromechanischer Systeme (MEMS) entwickelter, chemisch verstärkter Negativ-Lack. Vertrieben wird *SU-8* durch MicroChem Corp. (Newton, Massachusetts; bezogen über den deutschen Distributor micro resist technology GmbH, Berlin).

Der Lack basiert auf dem im Lösungsmittel γ -Butyrolacton (GBL) gelösten Epoxidharz EPON *SU-8* (Shell Chemicals), dem als Foto-initiator (engl. photo-acid-generator; PAG) Triaryl-Sulfonium-Salz in ungefähr 10 % wt des Epoxids beigemischt ist [DLF⁺97]. Der Name *SU-8* leitet sich von den acht Epoxidgruppen des Polymers ab (siehe Abbildung 4.1a). Das geringe molekulare Gewicht von *SU-8* ermöglicht hochkonzentrierte Mischungsverhältnisse von bis zu 72–85 % wt *SU-8* im Lösungsmittel und somit besonders hohe Schichtdicken des aufgeschleuderten Lacks. Durch den PAG werden einfallende Photonen aus

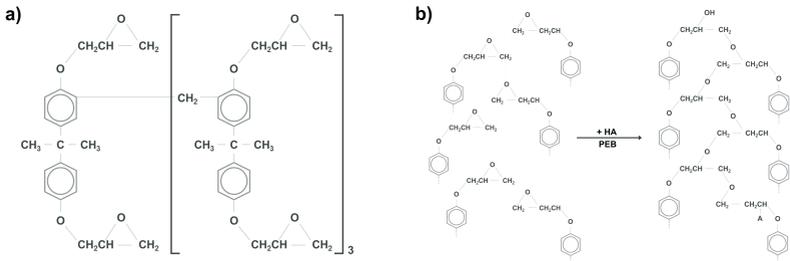


Abbildung 4.1: Strukturformel von SU-8 (a). Bei Belichtung initiiert die dabei gebildete Säure H^+A^- den katalytischen Vernetzungsprozess (b). Eine effektive Vernetzung findet erst bei einem PEB mit $T \gg T_g$ statt. Abbildung nach [LG95]

dem nahen UV-Bereich (350–400 nm) besonders effizient ausgenutzt. Während bei herkömmlichen Positiv-Lacken viele Photonen benötigt werden, um ein langkettiges Molekül in genügend kurze Teilstücke aufzuspalten, wird bei chemisch verstärkten Lacken durch jedes absorbierte Photon die Katalysator-Säure H^+A^- generiert. Der Belichtung folgt dann ein Post-Exposure-Bake (PEB), in dem bei erhöhter Temperatur von typischerweise 60–95 °C durch die katalytische Wirkung der Säure eine vernetzende Reaktion der Polymerketten stattfindet (Abb. 4.1b). Die Säure steht nach der Vernetzung zweier Polymere erneut für weitere Reaktionen zur Verfügung. Ein einzelnes absorbiertes Photon kann somit zu einer Vielzahl von Reaktionen während des PEB beitragen. Der Vernetzungsprozess kommt erst dann zum Erliegen, wenn die Glasübergangstemperatur T_g des zunehmend vernetzten SU-8 die Temperatur des PEB übersteigt und der Katalysator durch seine sinkende Beweglichkeit zu keinen freien Molekülen mehr diffundieren kann. Nach vollständiger Vernetzung werden die unentwickelten Bereiche in einem Entwicklerbad gelöst und weggeschwemmt.

Die extrem hohe Effizienz in der Ausnutzung einzelner Photonen erlaubt eine hohe Transparenz des Lackes im nahen UV ohne die sonst typische Folge einer hohen Belichtungszeit. Der SU-8-Lack ermöglicht damit standardmäßig Schichtdicken von 5–100 μm , wobei durch die

Tabelle 4.1: Die *in vivo* bestimmte Konzentration der Leukozyten in Zellen/ μl im Blut von Ratten mit den entsprechenden Implantaten aus Au, Si, SiO_2 , Si_3N_4 und SU-8 nach einem Zeitraum von 4, 7, 14 und 21 Tagen weisen auf eine gute Biokompatibilität des Photolacks SU-8 hin. Aus [VSS⁺03]

Zeitraum	Au	Si	SiO_2	Si_3N_4	SU-8
4 Tage	125 ± 21	117 ± 22	125 ± 30	117 ± 33	127 ± 50
7 Tage	33 ± 9	92 ± 17	41 ± 1	25 ± 0	49 ± 4
14 Tage	25 ± 0	63 ± 14	25 ± 2	25 ± 0	25 ± 0
21 Tage	25 ± 0	43 ± 8	25 ± 1	25 ± 0	25 ± 0

geringe Absorption und Streuung des einfallenden Lichts auch extreme Schichtdicken von bis zu $2100\ \mu\text{m}$ mit senkrechten Lackflanken möglich sind [LDVR98].

Der vollständig vernetzte Lack weist eine sehr hohe Resistenz gegen viele Chemikalien auf. Während dieser Arbeit hat sich zur Entfernung des vernetzten SU-8 lediglich die Reinigung in rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr $110\ ^\circ\text{C}$ bewährt. Auch in der Literatur finden sich nur wenige Hinweise auf die Löslichkeit von vernetztem SU-8 in Lösungsmitteln. Meist wird ein Entfernen des Lacks in einem reaktiven Ätzschritt, z. B. mit einem Gemisch aus CF_4 und O_2 , empfohlen [HDF⁺97; GL11; DCG02].

Durch seine mechanischen Eigenschaften ist SU-8 sehr gut geeignet für die Verwendung als Zellsubstrat. Der Elastizitätsmodul von SU-8 wurde zu $2,9\ \text{GPa}$ [RVJ14]– $5,4\ \text{GPa}$ [YBL⁺04] bestimmt und lässt somit keine nennenswerte Deformation in den Zellexperimenten erwarten.

Voskerician *et al.* [VSS⁺03] setzten zur Untersuchung der Biokompatibilität strukturierte SU-8-Proben, sowie zum Vergleich Proben aus Gold, Silizium, SiO_2 und Si_3N_4 , in das Gewebe lebender Ratten ein. Als Entzündungsfaktor wurde die Anzahl der Leukozyten über einen Zeitraum von 4, 7, 14 und 21 Tagen kontrolliert. Dabei verhielt sich SU-8 nicht auffälliger als die anderen getesteten Materialien, die bis auf Silizium alle ein starkes Abklingen des Entzündungsreizes aufwiesen (siehe Tabelle 4.1). Cho *et al.* [CLC⁺08] bestätigten schließlich noch speziell die Verträglichkeit von SU-8-Implantaten mit als besonders empfindlich geltendem neuronalem Gewebe.

4.2 Prozessoptimierung

4.2.1 Wafer Pre-Cut

Das Probendesign für die Zellversuche sah Substrate der Größe $10 \times 10 \text{ mm}^2$ vor, die bis zum Rand strukturiert sein sollten.

Die Alternativen für einen Herstellungsprozess waren daher die Belichtung einzelner Substrate, die bereits auf das richtige Maß zugeschnitten waren, oder die großflächige Belichtung mehrerer Substrate in einem Belichtungsschritt, die dann abschließend mittels Wafersäge auf die korrekten Dimensionen zugeschnitten werden müssten.

Gegen letzteres sprach allerdings die selbst unter optimalen Bedingungen noch relativ schwache Haftung von *SU-8* auf Siliziumsubstraten. So zeigten Sägeversuche an strukturierten Proben regelmäßig deutliche Defekte in Form von durch den Kühlwasserstrahl abgerissenen Pfosten im Bereich von einigen zehn bis hundert μm entlang der Schnittlinie (siehe Abbildung 4.2).

Zur Herstellung der *SU-8*-Proben wurde daher auf die Belichtung bereits zurechtgesägter Proben zurückgegriffen. Bei der Verwendung einzeln belackter Proben ergaben sich jedoch drastische Probleme mit der Reproduzierbarkeit. Die Lackwülste, die sich beim Aufschleudern an den Kanten der Proben bilden, führten bei der Kontaktbelichtung zu einem unvermeidbaren Spalt zwischen Probe und Maske, was zu stark ausgeprägten Defekten in den Strukturen führte. Alternativ wurde versucht bereits belackte Wafer mittels Wafersäge in $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Stücke zu zerteilen. Somit konnten die Lackwülste zwar umgangen werden, jedoch konnten Überreste des Sägeprozesses, wie z. B. feine Siliziumkörnchen auf den Probenoberfläche nicht ausgeschlossen werden. Bei den Belichtungsreihen zeigte sich eine deutlich gesteigerte Reproduzierbarkeit. Dennoch konnte die gewünschte Qualität der Pfosten wegen der immer noch bestehenden, wenn auch regelmäßigeren und kleineren Spalte zwischen Probe und optischer Maske nicht erreicht werden.

Die Probleme mit der Empfindlichkeit der Kontaktbelichtung in Bezug auf unebene Lackoberflächen konnten schließlich durch das vorbereitende Ansägen der Wafer von der Rückseite gelöst werden. Die Siliziumwafer wurden dazu zunächst auf der Vorderseite mit dem

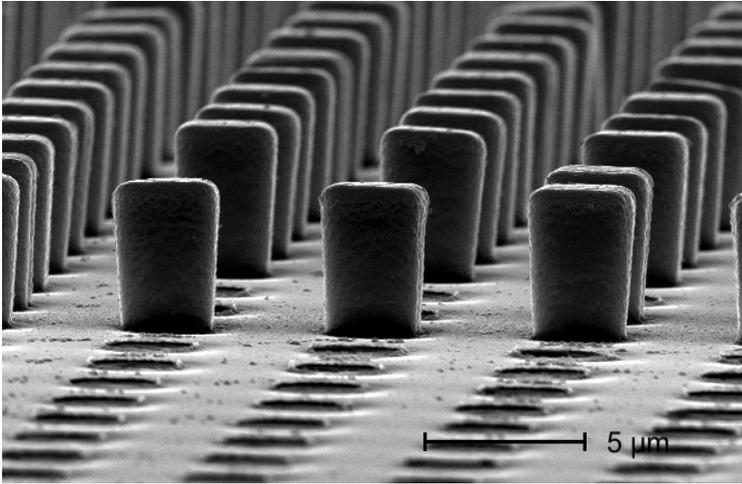


Abbildung 4.2: SEM-Aufnahme des Bereichs der Schnittkante einer mit Ti beschichteten Probe nach dem Schnitt mittels Wafersäge. Es ist gut zu erkennen wie im Bereich mehrerer $10\mu\text{m}$ sämtliche Pfosten durch den Kühlwasserstrahl der Säge aufgrund unbefriedigender Haftung auf dem Substrat entfernt wurden.

positiven Photolack *ma-P1215* (micro resist technology GmbH, Berlin) beschichtet. Der Wafer wurde anschließend mit der belackten Seite auf das zum Sägen benötigte Adhäsionstape gelegt und von der Rückseite in einem $10\times 10\text{mm}^2$ Raster angesägt. Eine Restdicke von $150\mu\text{m}$ erwies sich dabei als der optimale Kompromiss zwischen genügender Stabilität während der folgenden Prozessschritte und der Möglichkeit den Wafer nach der Beschichtung mit *SU-8* noch in die einzelnen Substrate zu zerlegen. Da das Adhäsionstape nicht mehr mechanisch von dem angesägten Wafer abgezogen werden konnte, ohne diesen zu zerbrechen, musste der Wafer mit dem Tape in Aceton gelegt werden. Ohne Schutzlack würde der Wafer in diesem Schritt bereits durch die Spannung des in Aceton aufquellenden Tapes in die einzelnen Teilstücke gesprengt werden. Durch das rasche Auflösen des Lacks in Aceton konnte der Wafer jedoch zerstörungsfrei vom Tape gelöst werden bevor dieses aufzuquellen begann.

Der Wafer musste anschließend gründlich gereinigt werden. Dazu wurde der Wafer für mindestens zwei Minuten in Aceton gebadet. Auf die Verwendung eines Ultraschallbads wurde bei den angesägten Wafern verzichtet. Anschließend wurden die Wafer unter fließendem Aceton abgespült. Dieser Vorgang wurde mit Isopropanol wiederholt. Da sich Rückstände des Adhäsionstapes so nicht komplett entfernen ließen, wurden die Wafer zum Abschluss noch für 30 s einem Sauerstoffplasma ausgesetzt.

4.2.2 Spin-Coating

Um die gewünschten *SU-8*-Strukturen von 5 μm hohen Pfosten herzustellen war zunächst eine Einstellung der Schichtdicke nötig. Bei einer festen Drehzahl ist die resultierende Schichtdicke nur vom Mischungsverhältnis des *SU-8* mit dem Lösungsmittel abhängig [HDF⁺97]. Da der zur Verfügung stehende *SU-8 100* in seiner Konzentration dafür ausgelegt war bei $3000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ eine Schichtdicke von 100 μm zu ergeben [Mic13a], musste dieser also noch verdünnt werden.

Als Ausgangspunkt konnten Schichtdickenmessungen von Lorenz *et al.* [HDF⁺97] angenommen werden, bei denen ein Mischungsverhältnis von *SU-8*:GBL von 70:30 bei $1000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ eine Schichtdicke von ungefähr 100 μm ergab, während die hier gewünschte Schichtdicke bei selber Umdrehungszahl mit einem Verhältnis von 40:60 erzielt wurde. Betrachtet man das Verhältnis der *SU-8*-Anteile, so kommt man – ausgehend von einem Mischungsverhältnis, das bei einer bestimmten Drehzahl für 100 μm Schichten optimiert ist – auf ein Lack:Lösungsmittel-Verhältnis von 1,53:1. Auf dieser Basis wurde ein Mischungsverhältnis von *SU-8 100* mit dem hier verwendeten Lösungsmittel 1-Methoxy-2-propylacetat (MPA) von 1,6:1 angesetzt. Die gewünschte Schichtdicke von 5 μm wurde schließlich bei ungefähr $2100 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ erzielt (siehe Abbildung 4.3). Wenn man die im Vergleich zu Lorenz *et al.* etwas stärkere Verdünnung des *SU-8* und die Ausgangsumdrehungszahl von $3000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ für eine 100 μm dicke Schicht berücksichtigt, so stimmt dieses Ergebnis voll mit den Erwartungen überein.

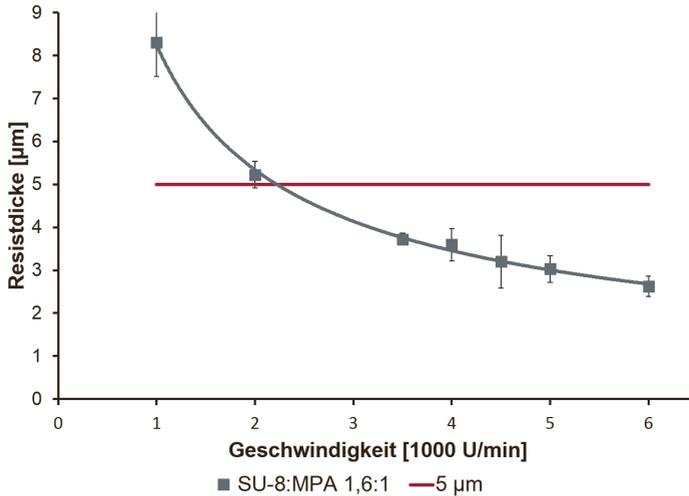


Abbildung 4.3: Schleuderkurve von *SU-8 100*, verdünnt mit *MPA* im Verhältnis 1,6:1. Die gewünschte Schichtdicke von $5\mu\text{m}$ konnte im Durchschnitt bei $2100\frac{\text{U}}{\text{min}}$ erreicht werden.

Jeder Wafer wurde unmittelbar vor dem Aufschleudern des Lacks in einem Flusssäure-Dip (12,5 %ige Ammoniumfluorid-Ätzlösung; AF) von seiner natürlichen Oxidschicht befreit, da diese erfahrungsgemäß eine mit Glas vergleichbare [CM02], sehr geringe Haftung zu *SU-8* aufweist (siehe Tabelle 4.2). Ohne vorhergehendes O_2 -Plasma hätten die Rückstände des Adhäsionstapes in diesem Schritt als überraschend effektive Ätzmaske gewirkt. Der Wafer wurde anschließend unter viel fließendem Wasser gereinigt und nach dem Abblasen mit trockenem N_2 direkt belackt.

Der Lack wurde 60 s bei einer Umdrehungszahl von $2100\frac{\text{U}}{\text{min}}$ aufgeschleudert. Um eine möglichst gleichmäßige Oberfläche zu erhalten, wurde die Beschleunigung auf maximal eingestellt. Der Wafer wurde dann auf eine Heizplatte (HP) gelegt und bei mäßiger Heizleistung (ca. 20 % der maximalen Leistung) über einen Zeitraum von ungefähr 1 min auf 60°C erhitzt und für eine weitere Minute bei dieser Temperatur

Tabelle 4.2: Herstellerangaben zur Haftung von SU-8 2000 auf verschiedenen Materialien. Gemessen wurde die zum Ablösen des Lacks benötigte Druckbelastung P in MPa [Mic13b].

Material	P [MPa]	Material	P [MPa]	Material	P [MPa]
Si	53	Glas	schwach	AL/Cu (99/1)	23
Si ₃ N ₄	43	Glas+HMDS	schwach	Cu	38
GaAs	66	Glas+AP 300	56	Cu+AP 300	92
Ni	45	Au	29	Quarz	61

gehalten, bevor der Wafer weitere 5 min bei 95 °C ausgebacken (engl.: softbake) wurde. Um den Wafer nach dem Softbake-Schritt langsam abkühlen zu lassen, wurde parallel dazu ein Stapel Si-Wafer auf die Heizplatte gelegt, auf dem der beschichtete Wafer letztlich auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Durch die so vergrößerte Masse wurde der Abkühlvorgang auf nahezu 5 min verlängert, um den möglichen Stress in der SU-8-Schicht zu reduzieren.

Der abgekühlte Wafer wurde nun vorsichtig und möglichst ohne Berührung der Lackoberfläche in die individuellen Substrate zerteilt. Einzelne dabei entstehende Si-Krümel konnten von der ausgehärteten Lackoberfläche mit Druckluft weggeblasen oder in hartnäckigeren Fällen auch unter fließendem Wasser entfernt werden.

4.2.3 Belichtung

Die Belichtung wurde an einem Karl Süss MJB3 durchgeführt. Die manuelle und einfache Bedienung ermöglichte eine zügige Belichtung der einzelnen Substrate. An den Ergebnissen einer Belichtungsreihe lässt sich die generelle Dosisabhängigkeit des *SU-8* erkennen.

Bei geringen Belichtungszeiten machen sich die Effekte der Lichtstreuung besonders stark bemerkbar. Das parallel einfallende Licht wird im Lack gestreut, wodurch sich der Lichtkegel weitet und die deponierte Dosis und somit auch der Vernetzungsgrad des *SU-8* mit zunehmender Tiefe abnehmen. Das Ergebnis nach der Entwicklung sind Pfosten mit deutlich ausgeprägten negativen Flankenwinkel. Mit zunehmender Belichtungszeit verringert sich dieser Effekt und die Flanken werden senkrechter. Eine deutlich erhöhte Dosis führt interessanterweise jedoch nicht zu einem positiven Flankenwinkel. Stattdessen wird eine generelle Verbreiterung der Strukturen mit weiterhin senkrechten Flanken beobachtet. Dieser Effekt führt dazu, dass, vor allem bei wesentlich größeren Schichtdicken, der Softbake-Zeit zum Teil eine größere Bedeutung in der Strukturqualität zugesprochen wird als der Belichtungszeit [ZTH⁺01] (siehe Abbildung 4.4). Für den weiteren Prozess wurde deshalb eine Belichtungszeit von 12,5 s gewählt.

Der PEB wurde auf einer Heizplatte für 10 min bei 90 °C durchgeführt. Wie beim Softbake wurde die Temperatur auch im PEB zunächst auf 60 °C hochgefahren und dort für 1 min gehalten bevor die Endtemperatur eingestellt wurde. Zum Abkühlen wurden die belichteten Substrate erneut auf parallel zum PEB erhitzte Siliziumwafer gelegt. Die Entwicklung der Proben wurde in MPA, dem Lösungsmittel des Ausgangsmaterials, durchgeführt. Dazu wurden die Proben für mindestens 10 s im ersten MPA-Bad geschwenkt, dann durch ein zweites MPA-Bad gezogen und abschließend wurde die Entwicklung in Isopropanol gestoppt. Das erste Bad diente dazu, den nicht vernetzten *SU-8* zu lösen und von der Probe zu schwemmen. Da sich dadurch die *SU-8*-Konzentration im Entwickler erhöht, kann es nach dem Entwicklungsstopp zu einem dünnen, unregelmäßigen Niederschlag auf der Probe kommen. Durch die Verwendung eines zweiten MPA-Bades konnte dieser Effekt vermieden werden und der Entwickler musste deutlich seltener aufgefrischt werden. Die Entwicklungszeit spielte bei den hier hergestellten Strukturen kaum eine

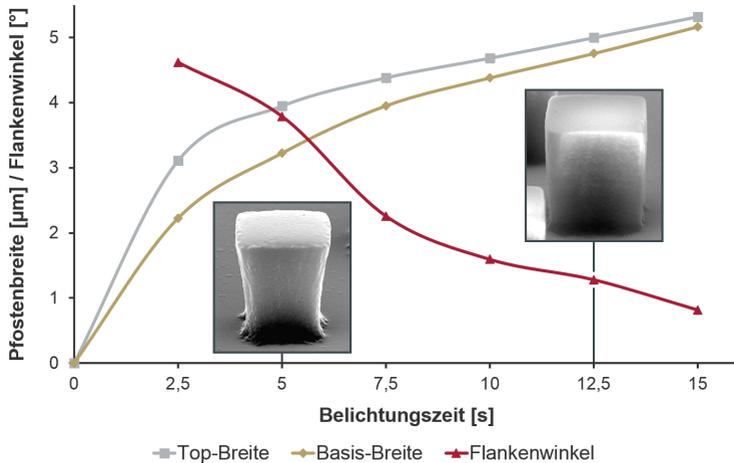


Abbildung 4.4: Einfluss der Belichtungszeit auf Größe und Form der SU-8-Strukturen: mit steigender Belichtungszeit nimmt die Breite der belichteten Pfosten zu, während die Flanken gleichzeitig immer senkrechter werden. Die SEM-Aufnahmen (identischer Maßstab) zeigen exemplarisch mit 100 nm Titan beschichtete SU-8-Pfosten (nominal $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$) der entsprechenden Belichtungszeit.

Rolle. Die für SU-8 „nur“ 5 µm dicke Schicht wird an den unbelichteten Stellen sehr schnell bis zur Substratoberfläche entfernt. Ein weiterer Effekt auf die Strukturen wäre nur durch ein Lösen des vernetzten Lacks im Entwickler gegeben. Da vollständig vernetzter SU-8 jedoch eine so hohe chemische Resistenz aufweist, konnte für den Zeitraum von 10s–120s keine Veränderung der Strukturformen festgestellt werden.

4.2.4 Sputter-Coating

Für die Verwendung als Zellsubstrate mussten die SU-8-Pfosten noch mit Titan beschichtet werden. Aus Erfahrungen aus früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe Prof. Kern wurde die Dicke der Titanschicht auf 100 nm festgelegt um eine durchgängig dichte Titanschicht zu gewährleisten. Erzeugt wurde die Titanschicht mittels physikalischer Gasphasenab-

scheidung (engl.: physical vapor deposition; PVD) in einem Magnetron-Sputtercoater vom Typ *Univex 300* (Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, Köln). Beim Sputtern werden die Atome eines Targets (Titan) durch den Beschuss mit in einem Plasma erzeugten Inertgas-Ionen (Argon) aus der Oberfläche gelöst. Die so aus der Oberfläche geschlagenen Atome können im Vakuum der Prozesskammer zu dem zu beschichtenden Substrat diffundieren. Die Depositionsrate und die Winkelverteilung der auftretenden Atome wird dabei maßgeblich von der mittleren freien Weglänge λ beeinflusst. Diese ergibt sich aus folgender vereinfachter Betrachtung: Bewegt sich ein Teilchen mit der Geschwindigkeit v_1 , so legt es in einem Zeitintervall dt das Streckenelement

$$ds = v_1 dt \quad (4.1)$$

zurück. Eine Kollision mit einem weiteren Teilchen ist dabei nur bis zu einer maximalen Entfernung $d_{12} = r_1 + r_2$ von der Stoßachse möglich. Dabei ist d_{12} der sich aus der Summe der einzelnen Atomradien ergebende Wirkungsradius. Innerhalb eines zylindrischen Volumenelements

$$\begin{aligned} dV &= \pi d_{12}^2 ds \\ &= \sigma_{12} ds \end{aligned} \quad (4.2)$$

mit dem Wirkungsquerschnitt σ_{12} kommt es zu einer Anzahl an Stößen, die von der Anzahl N_2 der wechselwirkenden Atome innerhalb dieses Volumens, also von der Dichte des Hintergrundgases, abhängig ist. Ein einzelner Stoß ist somit in dem zum Streckenelement

$$ds = \lambda = \frac{V}{N_2} \sigma_{12}^{-1} \quad (4.3)$$

gehörigen Volumenelement zu erwarten. Mit der idealen Gasgleichung $pV = Nk_B T$ lässt sich die mittlere freie Weglänge schließlich in der anschaulichen Form

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma_{12} p} \quad (4.4)$$

mit der Gastemperatur T und dem Prozessdruck p darstellen. Der Faktor $\sqrt{2}$ ergibt sich aus der exakten Betrachtung eines Gases, dessen Teilchen einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung gehorchen und entstammt somit – einfach ausgedrückt – der Relativbewegung des Hintergrundgases zum streuenden Teilchen [Her13].

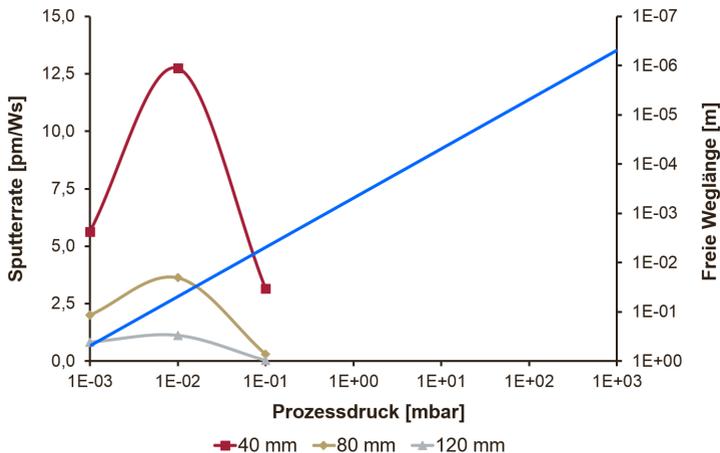


Abbildung 4.5: Dargestellt ist die mittlere freie Weglänge von Ti-Atomen in Ar-Atmosphäre bei einer Temperatur von 300 K und einem Wechselwirkungsquerschnitt $\sigma_{Ar/Ti} = 6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Der für eine freie Weglänge in der Dimension der SU-8-Strukturen benötigte Prozessdruck ist in grün eingezeichnet.

Die für die Substrat-Target-Abstände von 40, 80 und 120 mm bestimmten Depositionsraten zeigen jedoch, dass der Prozess ab einem Druck von ca. 10^{-1} mbar nicht mehr zur Ti-Beschichtung geeignet ist.

Die mittlere freie Weglänge ist also im Wesentlichen vom Prozessdruck abhängig. Abbildung 4.5 zeigt diese Abhängigkeit für einen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{Ar/Ti} = 6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [BB09]. Aus dieser Gleichung lässt sich die freie Weglänge für den typischen Prozessdruck von $3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar zu 15,2 cm berechnen. Damit ist die freie Weglänge rund doppelt so groß wie der Abstand zwischen Target und Substrat. Das Problem, das sich daraus ergab, war eine Abschattung der Basis der SU-8-Strukturen wie dies in Abbildung 4.6 skizziert ist. Um dies jedoch effektiv zu verhindern, hätte die freie Weglänge auf die selbe Größenordnung wie die Strukturgröße reduziert werden müssen. Ab einem Prozessdruck von 10^{-1} mbar wurde allerdings eine drastische Re-

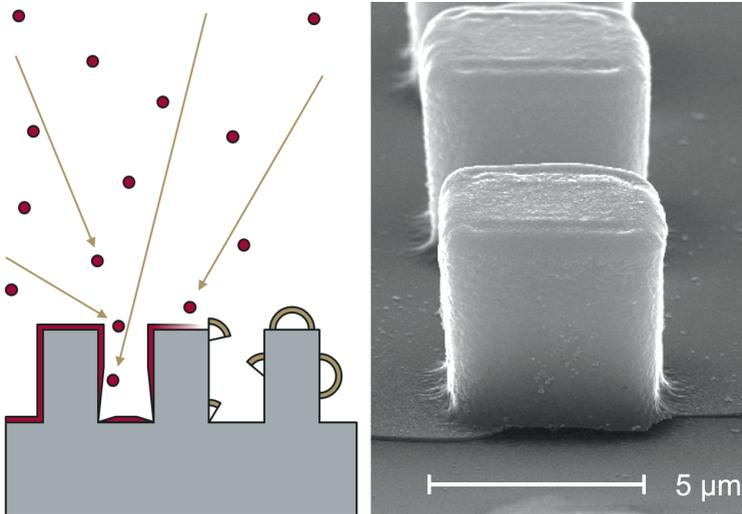


Abbildung 4.6: Links: Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses mittels PVD. Die resultierende Schichtdicke kann eng mit dem zur Verfügung stehenden Einfallswinkel der Atome verknüpft werden. Rechts: Die SEM-Aufnahme eines mit 100 nm Titan beschichteten SU-8-Pfostens der Dimension $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ und $5 \mu\text{m}$ Abstand zeigt, dass sich trotz der zu erwartenden inhomogenen Schichtdicke an den Strukturflanken keine Abrisse der Titanschicht an der Basis nachweisen lassen.

duktion der Depositionsrate beobachtet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass zum einen die Titanatome vermehrt an die Kammerwand gestreut werden und somit nicht mehr das Substrat erreichen. Zum anderen sinkt die Sputterrate, da die Argonionen durch die erhöhte Anzahl von Stößen mit den Gasatomen an kinetischer Energie einbüßen. Damit konnte der Sputterprozess leider nicht weiter für eine homogene Beschichtung der Strukturflanken optimiert werden. Abbildung 4.6 zeigt jedoch, dass, wenn auch nicht von einer homogenen Beschichtung an den Flanken der Strukturen ausgegangen werden kann, sich doch zumindest eine durchgängige Titanschicht bildet, die auch am Übergang der Pfosten zum Substrat keine Fehlstellen aufweist.

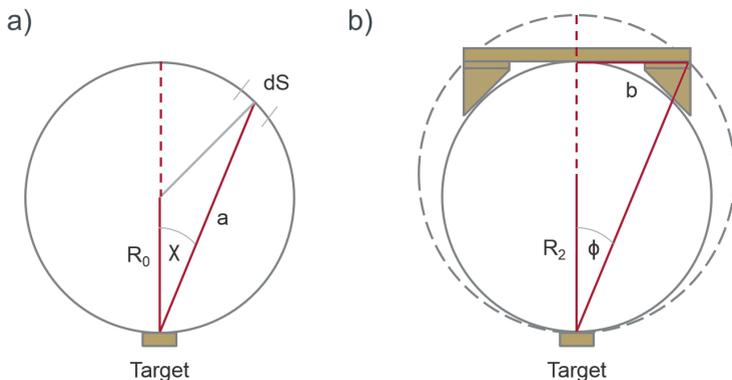


Abbildung 4.7: a) *Abbildung einer Knudsenzelle. Das Kosinusetz sagt aus, dass sich überall auf der Kugeloberfläche die gleiche Anzahl an Atomen pro Flächenelement abscheiden.*

b) *Für ein ebenes Substrat bedeutet die quadratische Abhängigkeit vom Abstand der Probe zum Zentrum einen nicht zu vernachlässigenden Abfall der Schichtdicke zum Rand hin, was mittels keilförmiger Distanzstücke korrigiert wurde.*

Ein weiterer Aspekt des Sputter-Coatings, der beachtet werden musste, war die Depositionsverteilung über die Fläche des Probenhalters hinweg. Für eine einfache Näherung wurde das Sputtertarget zunächst als Punktquelle beschrieben. Da sich die breite Richtungsverteilung der Argonionen in einer Magnetron-Sputteranlage nicht direkt mit einem gerichteten Ionenstrahl vergleichen lässt, wurde für die Punktquelle das Kosinusetz

$$dn = \frac{1}{\pi} n \cos \chi d\omega, \quad (4.5)$$

nach Knudsen [Knu16] angewendet, das beschreibt, welcher Anteil dn der insgesamt n vom Target gelösten Teilchen auf den Raumwinkel $d\omega$ entfällt (siehe Abbildung 4.7 a)). Für ein Flächenelement dS einer Kugeloberfläche über der Quelle ergibt sich der zugehörige Raumwinkel zu

$$d\omega = \frac{dS \cos \chi}{a^2} \quad (4.6)$$

mit dem Abstand a zwischen Flächenelement und Quelle, sodass sich mit

$$\begin{aligned} dn &= \frac{1}{\pi} n \cos \chi d\omega \\ &= \frac{1}{\pi} n \cos^2 \chi \frac{dS}{a^2} \end{aligned} \quad (4.7)$$

und

$$\cos \chi = \frac{a}{2R} \quad (4.8)$$

schließlich die Depositionsrate pro Flächenelement

$$\frac{dn}{dS} = \frac{n}{4\pi R^2} \quad (4.9)$$

der Kugeloberfläche als unabhängig vom Winkel χ darstellen lässt. Betrachtet man nun einen ebenen Substrathalter (siehe Abbildung 4.7 b)), so ergibt sich für eine Probe im Abstand b eine $\cos^2\phi$ -Abhängigkeit der Depositionsrate von dem zugehörigen Winkel ϕ .

Abbildung 4.8 zeigt die theoretisch berechnete Schichtdicke aufgetragen gegen den Abstand zum Zentrum des Probenhalters unter der Annahme einer Punktquelle im Abstand von 8 cm zum Substrat und einer nominell 100 nm dicken Schicht. In der Praxis wurde jedoch ein 2 Zoll Target verwendet, welches bei dem geringen Abstand zum Substrat nicht als Punktquelle betrachtet werden kann. Die gemessenen Schichtdicken im Zentrum des Probenhalters sowie in 2,5 cm und 3,3 cm Abstand dazu sind ebenfalls abgebildet. In diesen Abständen befanden sich jeweils die äußersten Proben bei dem in dieser Arbeit verwendeten Probenhalter. Die Messwerte wurden zum besseren Vergleich auf 100 nm für die zentrale Probe normiert.

Wie man erkennen kann, resultiert eine ausgedehnte Quelle in einer deutlich homogeneren Beschichtung des Substrats als für eine Punktquelle angenommen. Eine Betrachtung der Quelle als Scheibe und eine entsprechende Integration der Beiträge einzelner Punktquellen über die Kreisfläche würde hier bereits eine wesentlich genauere Abschätzung erlauben und auf die experimentell beobachtete homogenere Verteilung schließen lassen. Die geometrischen Verhältnisse in der Sputteranlage führen jedoch immer noch zu einer um rund 10 % verringerten

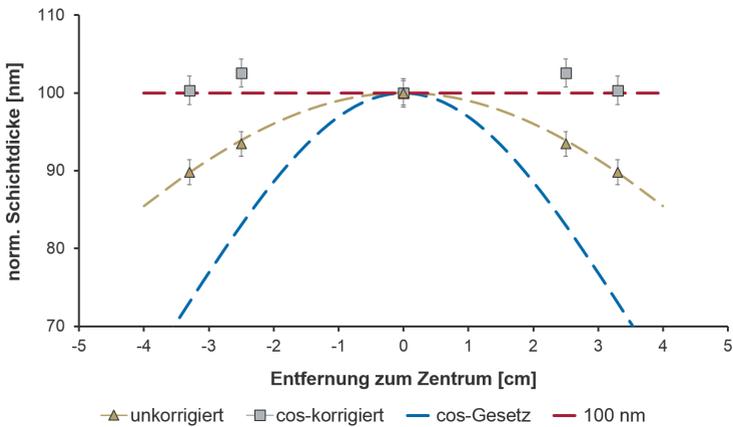


Abbildung 4.8: Darstellung des Kosinusetzes nach Knudsen [Knu16]. Die experimentell bestimmte, unkorrigierte Schichtdicke weist eine für ausgedehnte Targets typische Erhöhung gegenüber einer Punktquelle auf. Die Anpassung des Probenhalters zur Abbildung einer Kugeloberfläche mit 8 cm Durchmesser zeigt eine deutlich gesteigerte Gleichmäßigkeit der Schichtdicke über die einzelnen Proben hinweg.

Schichtdicke der äußeren Proben. Der Vergleich der Messungen mit den theoretischen Ergebnissen des Kosinusetzes zeigte, dass sich die am Rand des Probenhalters gemessenen Schichtdicken durch eine Kugel mit einem Durchmesser von 14 cm beschreiben lassen. Deswegen wurde der Probenhalter zum Ausgleich mittels keilförmiger Distanzstücke so modifiziert, dass die äußeren Proben wieder annähernd auf eine Kugeloberfläche mit 8 cm Durchmesser gebracht wurden. Die in Abbildung 4.8 ebenfalls dargestellten Messungen an Proben, die auf dem korrigierten Probenhalter beschichtet wurden, zeigen eine wesentlich gesteigerte Homogenität der Schichtdicke. Die vorhandene Abweichung bei den Proben am Rand der kürzeren Achse ist auf einen Fertigungsfehler zurückzuführen, der die Proben zu nah an das Target brachte. Dieser konnte so jedoch toleriert werden.

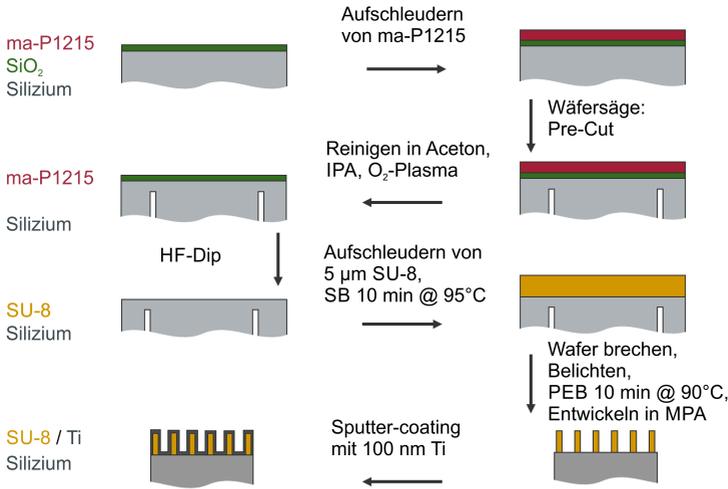


Abbildung 4.9: Prozess-Schema zur photolithografischen Herstellung von SU-8-Strukturen

4.3 Probenherstellung

4.3.1 Regelmäßige SU-8-Pfosten auf Silizium

Der optimierte Herstellungsprozess der SU-8-Pfosten besteht zusammenfassend aus der Belackung des Si-Wafers mit *ma-P1215* als Schutzlack für den Wafer-Pre-Cut von der Rückseite. Der bis auf eine Restdicke von 150 µm vorgesägte Wafer wird in einem Aceton-Bad von dem Adhäsionstape der Wäfersäge getrennt. Ein weiteres Aceton- und ein anschließendes Isopropanol-Bad dienen zur Vorreinigung des Wafers, bevor dieser in einem O₂-RIE-Prozess (30 s, 100 sccm O₂, 100 W, 100 mTorr) von letzten Rückständen befreit wird.

Direkt vor dem Belackern des Wafers wird dieser mittels AF-Dip von der natürlichen Oxidschicht befreit, um eine maximale Haftung des Lacks zu gewährleisten. Unmittelbar nach dem gründlichen Abspülen des Wafers mit Reinstwasser wird mittels Spin-Coating bei $2100 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ eine 5 µm dicke SU-8-Schicht aufgebracht. Nachdem das Lösungsmittel mit einem

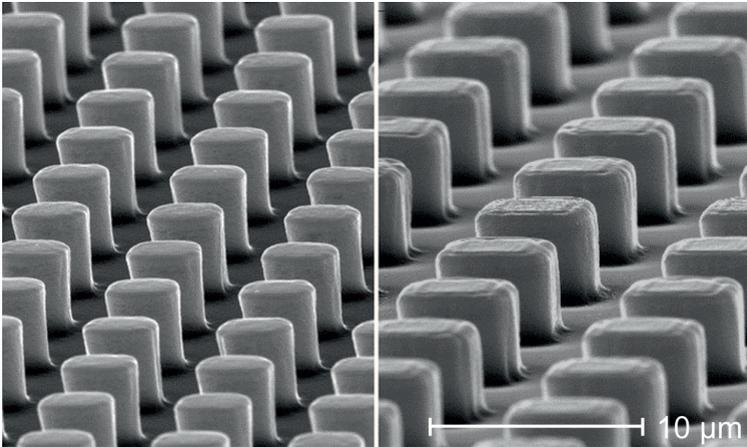


Abbildung 4.10: SEM-Aufnahme von mit 100 nm Titan besputterten $3 \times 3 \times 5 \mu\text{m}^3$ (links) und $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ (rechts) SU-8-Pfosten. Man erkennt die leicht negativen Flankenwinkel sowie die – bis auf die abgerundeten Ecken und Kanten – sehr gute Übereinstimmung der photolithographisch hergestellten Strukturen mit den gewünschten Dimensionen.

Softbake-Schritt mit 1 min bei 60°C und 5 min bei 95°C ausgetrieben wurde, kann der Wafer in die einzelnen Probenstücke aufgeteilt werden.

Diese werden 12,5 s belichtet und anschließend zum PEB auf die Heizplatte gelegt. Dort werden die Proben für 1 min auf 60°C gehalten bevor die Temperatur für 10 min auf 90°C erhöht wird. In zwei Gefäßen mit MPA werden die Proben schließlich für je mindestens 10 s entwickelt bevor die Entwicklung in Isopropanol gestoppt wird. Nach der Kontrolle der resultierenden Strukturen unter dem optischen Mikroskop werden die Proben in einem der Geometrie der Sputterkammer angepassten Probenhalter mit einem Abstand von 8 cm zum Ti-Target, einem Prozessdruck von $3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar in Argon-Atmosphäre und einer Plasmaleistung von 100 W für 10 min mit 100 nm Titan beschichtet. Der komplette Ablauf ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

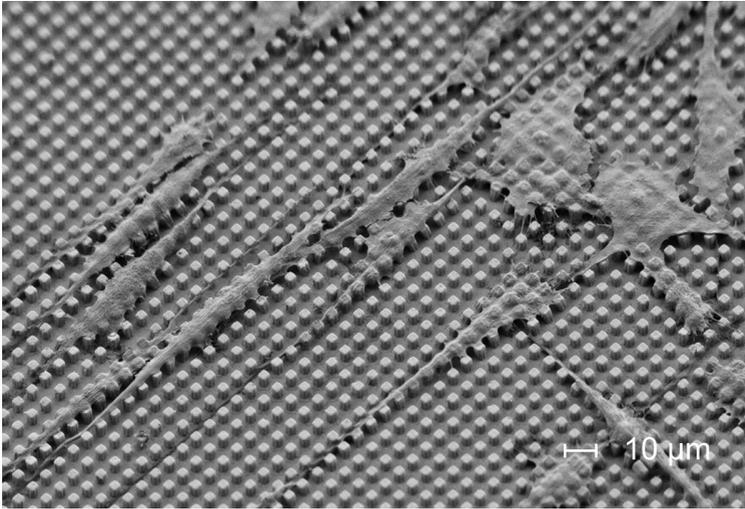


Abbildung 4.11: SEM-Aufnahme von humanen Osteoblasten auf SU-8-Pfosten der Größe $3 \times 3 \times 5 \mu\text{m}^3$. Es ist gut zu erkennen, wie die Zellen nahezu vollständig auf der Oberfläche der Pfosten aufliegen und den Boden des Substrats dabei lediglich mit ihren Filopodien erreichen. Aufnahme von Projektpartnern der Universität Rostock

Die SU-8-Pfosten wurden hauptsächlich in den Dimensionen $3 \times 3 \times 5 \mu\text{m}^3$ und $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ in den entsprechenden Abständen von $3 \mu\text{m}$ bzw. $5 \mu\text{m}$ in einer regelmäßigen Gitter-Anordnung hergestellt wie sie in Abbildung 4.10 zu sehen sind. Die resultierenden Strukturen stimmen sehr gut mit dem geplanten Design überein, weisen jedoch in der Regel einen für die PVD-Beschichtung mit Titan ungünstigen, leicht negativen Flankenwinkel auf. Es fällt zudem auf, dass die SU-8-Pfosten an den Kanten und Ecken deutlich abgerundet sind. Es konnte jedoch kein nennenswerter Einfluss von Belichtungs-/ Entwicklungszeit darauf erkannt werden.

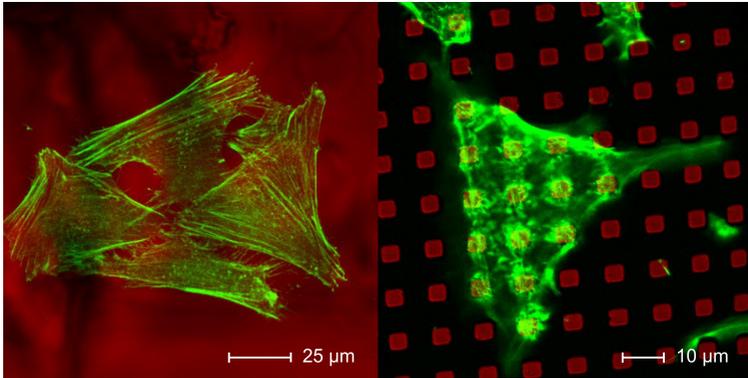


Abbildung 4.12: Konfokale Laser-Scanning-Mikroskop-Aufnahme mit Phalloidin TRITC (Sigma-Aldrich) eingefärbter Zellen auf Titan-Referenzproben (links) und auf SU-8-Pfosten der Größe $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ (rechts). Auf den Referenzproben sind die typischen, über die ganze Länge der Zellen ausgebildeten Stressfasern gut zu erkennen. Bei den Zellen auf den strukturierten Substraten bilden die Aktinfilamente nur kurze Fasern, welche sehr stark auf die Oberflächen der Pfosten, insbesondere deren Kanten, konzentriert sind. Aufnahme von Projektpartnern der Universität Rostock

Bei den Zellversuchen mit humanen Osteoblasten (MG-63, ATCC, CRL-1427), die von den Projektpartnern an der Universität Rostock durchgeführt wurden [MSL⁺10], zeigt sich, dass sich die Zellen tatsächlich durch die Geometrie der Pfosten beeinflussen lassen. Im Vergleich mit den glatten Titan-Referenzsubstraten fällt auf, dass sich die Zellen umso weniger ausbreiten desto kleiner die Basisfläche der Pfosten ausfällt. Während die Zellen sich auf den glatten Titanproben innerhalb der ersten 24 h flach und gleichmäßig ausbreiten, bleiben die Zellen auf den strukturierten Proben deutlich kompakter und strecken sich stärker entlang der vorgegebenen Geometrie. Die Fläche, die von den Zellen bedeckt ist, ist bei den strukturierten Proben auf etwas weniger als die Hälfte der Fläche der Referenzproben reduziert. Da sich die Zellen hauptsächlich entlang der Kanten oder im 45° Winkel zu diesen bewegen, ist die Ausbreitung der Zellen eindeutig durch die Anordnung

der Pfosten bestimmt. Den Boden des Substrat berühren die Zellen dabei offensichtlich nicht (siehe Abbildung 4.11). Nur die sehr feinen Filopodien der Zellen sind auch auf dem Boden des Substrats zu finden.

An eingefärbten Zellen konnte zudem die Ausbildung des Zytoskellts der Zellen auf den unterschiedlichen Substraten untersucht werden (siehe Abbildung 4.12). Im Vergleich zu den Zellen auf den Referenzsubstraten, welche das typische Zytoskelett aus durch die ganze Zelle gespannten Stressfasern aufweisen, zeigen die Zellen auf strukturierten Substraten eine sehr starke Lokalisation von auffällig kurzen Stressfasern an den Stellen, an denen die Zelle Kontakt zum Substrat bildet. Dies ist besonders am oberen Rand der Pfosten der Fall, sodass die sich unter der Zelle befindenden Pfosten auf den Abbildungen anhand der Aktinfasern sehr deutlich wiedererkannt werden können.

4.3.2 Pseudozufällig angeordnete *SU-8*-Pfosten

Die Zellversuche an regelmäßig angeordneten Pfosten zeigten eine sehr deutliche Zellausrichtung parallel zu den Pfostenkanten und im 45° Winkel zu diesen. Die Zellen scheinen sich also an den ausgeprägten Richtungen der Pfosten bzw. der Gräben zwischen den Pfosten zu orientieren. Um diesen Eindruck zu überprüfen, wurden Proben mit pseudozufällig angeordneten Strukturen hergestellt. Um lediglich die Vorgabe von ausgeprägten Richtungen auszuschließen, nicht aber das Pfosten/Fläche-Verhältnis zu verändern, wurde ein Programm geschrieben, das zur Erstellung der optischen Maske mittels Elektronenstrahlschreiber von den regelmäßig angeordneten Pfosten ausgeht und jeden einzelnen Pfosten um einen pseudo-zufälligen Betrag in x- und y-Richtung verschiebt.

In das Programm wurden die ersten 5000 Nachkommastellen von π eingelesen, welche sich insbesondere dadurch auszeichnen, keine Periodizität zu besitzen. Für den Versatz der Pfosten wurden dann für x und y unterschiedliche Startpunkte in der Reihe der Nachkommastellen ausgewählt. Die Bezeichnung $\pi(4,25)$ z. B. steht dann dafür, dass die Verschiebung des ersten Pfostens in x-Richtung durch die 4te Nachkommastelle und in y-Richtung durch die 25ste Nachkommastelle bestimmt wurde, wie es in Abbildung 4.13 beispielhaft erklärt ist. Mit Hilfe des Python-Programms wurde dann völlig automatisiert eine Belichtungsdatei erzeugt, in der je-

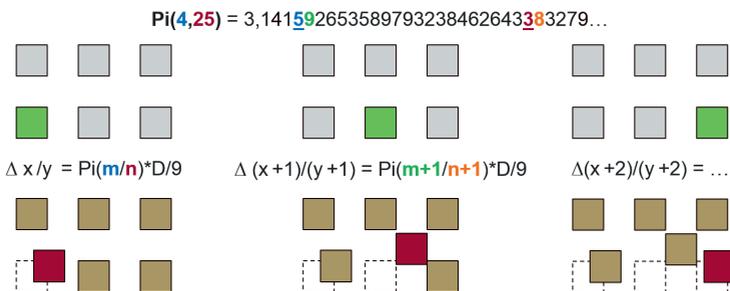


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Erzeugung pseudozufälliger Topographien. Ausgehend von einer Anfangskombination $\text{Pi}(m,n)$ werden nachfolgende Pfoften mittels eines Python-Programms jeweils um den Betrag der nächsten Nachkommastelle von Pi in x - und y -Richtung verschoben. Das Ergebnis sind Oberflächen ohne jegliche ausgeprägte Richtungen.

der der 625 Pfoften in einem Belichtungsfeld von $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ der Reihe nach so verschoben wurde, dass sich der i -te Pfoften auf der Position $\text{Pi}(4+i,25+i)$ befand.

Der Betrag der Nachkommastelle multipliziert mit einem Neuntel des Abstands zwischen den Pfoften ergab dabei die Verschiebung, d. h. bei „0“ verblieb der Pfoften in der entsprechenden Richtung auf seinem Ursprung, während der Pfoften bei einer „9“ soweit verschoben wurde, dass er den noch nicht verschobenen benachbarten Pfoften berührt. Auf diese Weise konnte es zu keiner Überschneidung der Pfoften kommen, wodurch ansonsten die Gesamtfläche der Pfoften verringert werden würde. Die so hergestellten Strukturen entsprechen der Vorstellung einer zufälligen Anordnung der Pfoften insofern, als dass sie keine ausgeprägten Richtungen vorweisen, und dennoch können individuelle Anordnungen jeder Zeit durch den Algorithmus reproduziert werden.

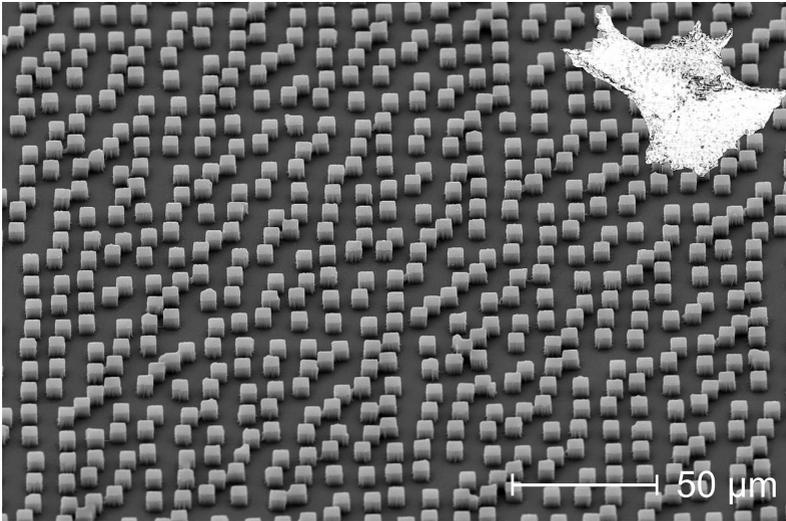


Abbildung 4.14: SEM-Aufnahme von $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ -Pfosten in pseudostochastischer Anordnung. Die Aufnahme zeigt einen $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt der Probenoberfläche. Bei genauer Betrachtung des linken und des rechten Randes sind die sich wiederholenden Anordnungen der Pfosten zu sehen. Vergleicht man diese Feldgröße mit der maßstabsgetreu eingefügten schematischen Abbildung einer Zelle, so erkennt man, dass sich durch die Aneinanderreihung von Schreibfeldern dieser Größe keine für das Zellverhalten relevanten periodischen Anordnungen ergeben.

Auf diese Weise könnte über einen weiteren Parameter $P_i(m,n,r)$ auch noch ganz analog zur Verschiebung eine Rotation der Pfosten hinzugenommen werden. Um die Ergebnisse der pseudostochastischen Proben besser mit denen der regelmäßigen Pfostenanordnungen vergleichen zu können, wurde auf diese zusätzliche Modifikation jedoch soweit verzichtet. Abbildung 4.14 zeigt, dass durch die Relation der Größe der einzelnen Schreibfelder zu der Größe eines humanen Osteoblasten keine Effekte auf das Zellverhalten zu erwarten sind, die auf der Aneinanderreihung der individuellen Felder basieren könnten.

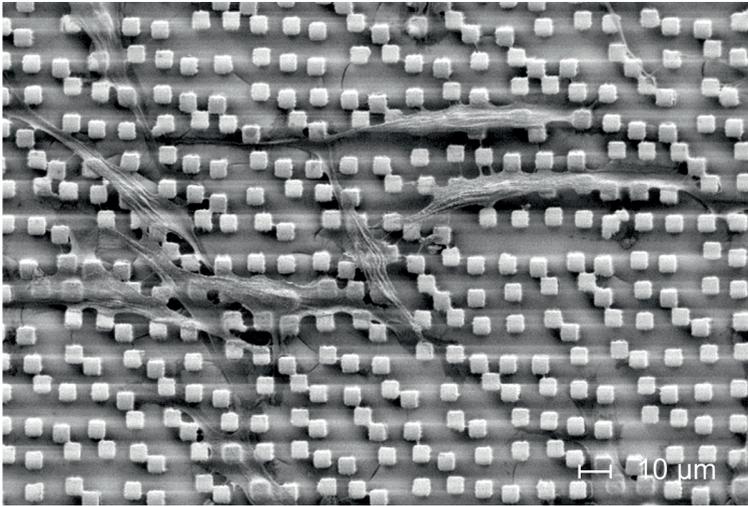


Abbildung 4.15: Die SEM-Aufnahme von Zellen auf einem titanbeschichteten Substrat mit pseudostochastisch angeordneten SU-8-Pfosten der Dimension $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ zeigt, dass sich die Zellen besonders an den Stellen orientieren, an denen die Pfosten durch ihre zufällige Anordnung dichter beieinander stehen. Der Vergleich mit den Aufnahmen des Zytoskeletts von Zellen auf regelmäßig angeordneten SU-8-Pfosten bestätigt eine ausgeprägte Adhäsion an den Kanten der Strukturen. Aufnahme von Projektpartnern der Universität Rostock

Die Zellversuche auf den pseudozufälligen Proben zeigten ein mit den auf regelmäßig angeordneten Strukturen vergleichbares Zellverhalten. Auch auf den Substraten mit pseudozufälligen Oberflächen waren die Zellen nur auf der Oberfläche der Pfosten zu finden. Es konnte damit jedoch gezeigt werden, dass sich die Zellen generell den Weg der ausgeprägtesten Richtung suchen, auch wenn diese nicht streng geometrisch angeordnet sind. Denn auch bei zufälliger Anordnung der Pfosten kommt es auf der Größenskala einer einzelnen Zelle vereinzelt zu dominanten Richtungen, in denen die Pfosten enger beieinander stehen, oder umgekehrt ein ausgeprägter Graben über den Bereich einiger zehn μm entsteht. Abbildung 4.15 zeigt, dass solche markanten Stellen von den Zellen erkannt wer-

den und sich diese entlang solcher topographischer Vorgaben ausrichten. Insbesondere scheinen sich die Zellen an den Stellen zu konzentrieren, an denen die Pfosten durch die zufällige Anordnung dichter beieinander stehen. In den Bereichen, in denen eine Lücke zwischen den Pfosten entstand, scheinen sich hingegen kaum Zellen zu befinden. Dies stimmt gut mit der aus der Abbildung des Zytoskeletts mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie gewonnenen Vorstellung überein, dass die Adhäsion der Zellen besonders stark an den Kanten der Pfosten ausprägt ist.

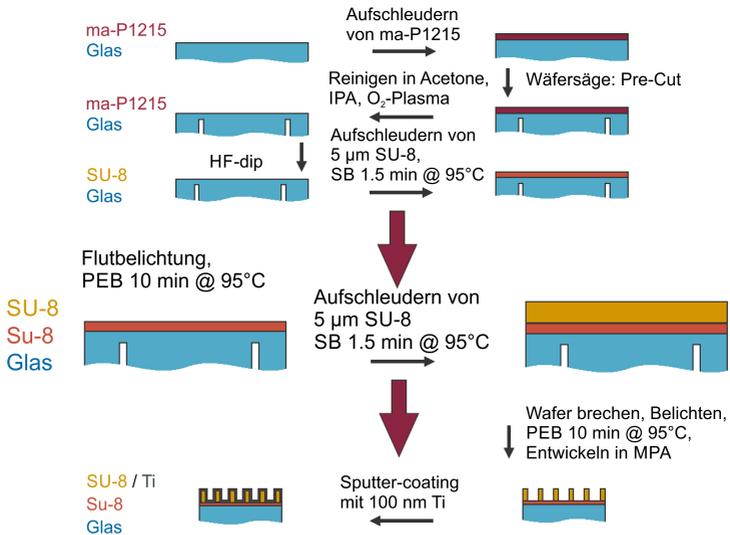


Abbildung 4.16: Schematisches Prozessschema zur Herstellung von SU-8-Pfosten auf Glassubstraten. Die zusätzliche SU-8-Basisschicht vermittelt eine sehr gute Haftung der Pfosten auf dem Substrat.

4.3.3 SU-8-Pfosten auf Glassubstraten

Für die Zellversuche war es noch von großem Interesse die Zellen auch mit einem Durchlichtmikroskop betrachten zu können. Dies war bei der bisher beschriebenen Herstellung der Pfosten auf Si-Substraten natürlich nicht möglich. Die Umstellung auf Glassubstrate gestaltete sich jedoch, wie zu erwarten war (siehe Tabelle 4.2), als schwierig, da bereits bei den Si-Substraten die Erfahrung gemacht wurde, wie störend sich bereits die natürliche Oxidschicht des Wafers auf die Haftung des Lacks auswirkt. Ein Blick auf den Wafer in Abbildung 4.2, von dem die Pfosten durch den Wasserstrahl in der Wäfersäge abgespült wurden, verdeutlicht diese Problematik.

Für die Glassubstrate wurde deshalb der „Wäfersäge-Schnitttest“ als Maß dafür genommen, ob die Proben überhaupt für Zellversuche

verwendet werden können. Zeigte sich nach einem Schnitt der Wafersäge ein deutlicher Saum entlang der Schnittkante, so wurde die Behandlungsmethode als ineffektiv verworfen.

Um die Haftung zu verbessern, standen dabei zwei grundlegende Ideen im Vordergrund. Mittels O_2 -Plasma und Piranha-Ätzlösung wurde versucht, die Oberfläche besonders gründlich zu reinigen, während mittels 2 %iger AF-Ätzlösung und 5 %iger NaOH der Vorstellung nachgegangen wurde, die Oberfläche durch Anätzen des Glases zu vergrößern. Letztlich führte leider keine dieser Methoden zu einer eindeutigen Verbesserung der Haftung des *SU-8* auf Glas.

Die Idee der Oberflächenvergrößerung wurde dennoch nicht ganz verworfen. Statt einer besonderen Vorbehandlung des Glases wurde allerdings eine zusätzliche Schicht *SU-8* eingeführt, welche ganzflächig auf den Substraten aufgeschleudert, flutbelichtet und ausgehärtet wurde. Das Prozessschema in Abbildung 4.16 zeigt diese Modifikation des herkömmlichen *SU-8*-Prozesses. Auch wenn keine Steigerung der *SU-8*-Haftung durch ein Flusssäurebad festgestellt wurde, wurde dieser Prozessschritt dennoch zur intensiven Reinigung des Substrats vor dem Belackern beibehalten. Die Proben wurden nach dem Softbake für 20 s flutbelichtet und anschließend komplett durchgehärtet. Auf dieser ganzflächigen *SU-8*-Schicht wurden dann die *SU-8*-Pforten wie bisher beschrieben hergestellt. Der Vorteil dieser Methode ist eine sehr gute Haftung der Pforten auf der Basisschicht aus dem selben Material. Bei Testschnitten mit der Wafersäge zeigte sich auch kein Abriss der Pforten durch den Wasserstrahl.

Durch die Erweiterung des bisher etablierten Prozesses zur Herstellung der *SU-8*-Pforten um eine flutbelichtete und vollständig vernetzte *SU-8*-Basisschicht konnten somit transparente Substrate für die Durchlicht-Mikroskopie hergestellt werden. Auch nach der Beschichtung mit 100 nm Ti konnten die Proben so während der Zellkultivierung beobachtet werden. Allerdings waren die Proben nicht langzeitstabil, da sich bei Lagerung im Nährmedium letztlich auch die Basisschicht von den Glasoberflächen löste und zusammenrollte.

Kapitel 5

Strukturierung mittels reaktiven Ionenätzens

Während der photolithographische Herstellungsprozess in *SU-8* zwar sehr gut dazu geeignet war Proben in hoher Stückzahl zu produzieren, so gab es doch auch einige gravierende Nachteile bei dieser Art von Substraten für die biomedizinischen Zellversuche. Zum einen waren die Proben nicht wiederverwendbar, da sich die Pfosten in den dazu notwendigen Reinigungsschritten, wie z. B. einem Ultraschallbad in basischer Lösung, von der Oberfläche lösten. Dadurch mussten für jede Versuchsreihe neue Substrate verwendet werden, was in einer sehr hohen Anzahl an benötigten Proben resultierte.

Zum anderen befanden sich bereits die anfänglichen Strukturgrößen von $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ bzw. $3 \times 3 \times 5 \mu\text{m}^3$ am Rande dessen, was sich mit dem Auflösungsvermögen des Maskaligners MJB-3 realisieren lässt. Unter optimalen Bedingungen kann zwar eine maximale Auflösung von $0,8 \mu\text{m}$ erreicht werden, allerdings trifft dies nur auf den am verwendeten MJB-3 nicht zur Verfügung stehenden Vakuumkontakt zu [Kar84]. Bei den zu belichtenden $5 \mu\text{m}$ dicken *SU-8*-Schichten zeigten sich dagegen bereits bei der Herstellung regelmäßiger Pfosten-Arrays der Dimensionen $2 \times 2 \times 5 \mu\text{m}^3$ und einem Abstand von $2 \mu\text{m}$ eine deutliche Vernetzung zwischen den individuellen Pfosten, sodass diese nicht weiter für Zellversuche hergestellt wurden.

Zudem tendieren *SU-8*-Strukturen – wie gezeigt wurde – grundsätzlich zu leicht negativen Flankenwinkeln. Bei der Titanbeschichtung mittels PVD führte diese Geometrie, besonders im Bereich der Basis der individuellen Pfosten, zu einem inhomogenen Verlauf der Titanschicht. Auch wenn die Zellversuche durch die Dickenvariation der Titanschicht an den Seitenwänden gemäß unserer Beobachtungen nicht beeinflusst wurden, so sollte dieses Problem bei der Entwicklung weiterer Prozesse doch berücksichtigt werden.

Um insbesondere die Probleme mit der Wiederverwendbarkeit der Proben zu lösen, war der nächste logische Schritt Proben aus einem soliden Substrat heraus herzustellen, d. h. die Strukturen mussten in das Substrat geätzt werden. Da nass-chemische Ätzprozesse generell ein entweder streng isotropes Ätzprofil aufweisen oder sich an den Kristallebenen des Substrats orientieren, ist es nicht möglich damit regelmäßig angeordnete Pfostenstrukturen herzustellen. Eine Ausnahme stellt hier lediglich der katalytische Ätzprozess für Silizium in einer $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ -haltigen Lösung dar. Bei diesem relativ neuen Verfahren wird Silizium mit Hilfe von H_2O_2 unter einer metallenen Katalysatorschicht oxidiert und durch Flusssäure gelöst [HYC⁺12]. Wegen der hohen Löslichkeit von Titan in Flusssäure [WM96] ist die Anwendung dieses Ätzverfahrens auf solide Titansubstrate grundsätzlich ausgeschlossen.

Trockenätzen, speziell reaktives Ionenätzen (engl.: reactive ion etching; RIE), hingegen ist als ein in der Halbleiterindustrie etablierter Prozess zur Herstellung von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) besonders gut dazu geeignet, Strukturen beliebiger Form und mit hoher Anisotropie in Silizium zu übertragen. Darüber hinaus zeigten *Blumenstock* und *Stephani* bereits die Möglichkeit, Titan mittels anisotropem RIE zu strukturieren [BS89]. *Aimi* und *Parker et al.* optimierten diesen Prozess um Titanstrukturen in einem hohen Aspektverhältnis herzustellen [ARM⁺04; PAT⁺04; PTA⁺05]. Der von ihnen entwickelte MARIO-Prozess (metal anisotropic reactive ion etching with oxidation) basiert jedoch auf der Verwendung des hochgiftigen Prozessgases Cl_2 in einem induktiv gekoppelten Plasmasystem. Da dieser Prozess mit dem zur Verfügung stehenden parallelen Plattenreaktor der *PlasmaLab*

80 Plus (Oxford Instruments) nicht kompatibel ist und auch auf die Verwendung toxischer Prozessgase verzichtet werden sollte, wurde zunächst ein auf den ungiftigen Gasen SF_6 , CHF_3 und O_2 basierender RIE-Prozess zum anisotropen Ätzen von Silizium charakterisiert. Der Prozess wurde dann auf Basis der zur Herstellung strukturierter Siliziumsubstrate gewonnenen Erkenntnisse zur Strukturierung solider Titansubstrate weiterentwickelt und optimiert.

5.1 Reaktives Ionenätzen von Silizium

5.1.1 Prozessgrundlagen

Ein RIE-System mit einem parallelen Plattenreaktor besteht im wesentlichen aus dem Probenstisch und der Kammerwand, welche die Kathode bzw. die Anode des Systems darstellen (siehe Abbildung 5.1). Der Prozess beginnt mit der Evakuierung der Plasmakammer, um eine definierte Atmosphäre zu ermöglichen. Nach Erreichen des Basisdrucks werden die Prozessgase mit definiertem Gasfluss eingelassen. Der Prozessdruck wird dabei über ein Schmetterlingsventil auf den Sollwert eingestellt. Das Plasma wird gezündet, indem über eine kapazitiv angekoppelte Matching-Unit eine Hochfrequenz am Probenstisch angelegt wird. Durch das hochfrequente elektrische Wechselfeld werden nun zunächst einige der Prozessgasatome ionisiert.

Innerhalb einer Periode bewegen sich die Elektronen, die aufgrund ihrer kleinen Masse dem Wechselfeld folgen können, entweder zur geerdeten Kammerwand oder zum Probenstisch hin. Unterwegs werden durch die Stöße der Elektronen mit dem restlichen Prozessgas weitere Atome ionisiert. Die Elektronen, die innerhalb der negativen Halbperiode auf die Kammerwände treffen, fließen über deren Erdung ab. In der positiven Halbperiode werden sie jedoch auf den Probenstisch beschleunigt, der sich wegen seiner rein kapazitiven Kopplung auf die negative Biasspannung von typischerweise -220 V bis -450 V auflädt. Zudem entstehen beim Auftreffen der Elektronen auf den Probenstisch Sekundärelektronen, die den Ausgangspunkt darstellen, um in der nächsten negativen Halbperiode die Gasentladung durch erneute Stoßionisation aufrechtzuerhalten. Innerhalb weniger Zyklen bildet

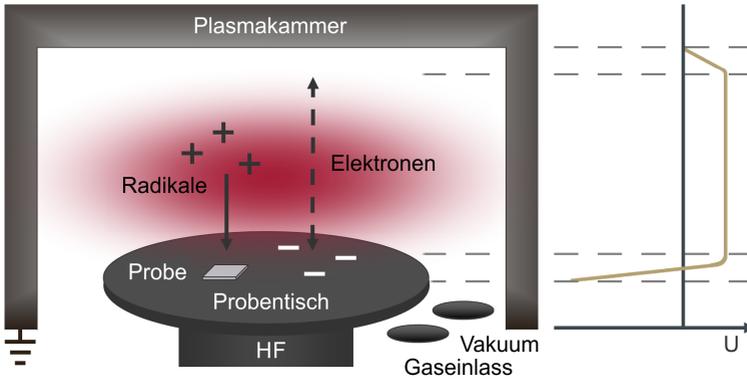


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines RIE-Systems mit parallelem Plattenreaktor und des Potentialverlaufs [Hil06] zwischen den Elektroden.

sich dann ein Gleichgewichtszustand im Plasma aus. Ausgehend vom Probentisch entsteht zunächst die wenige mm dicke Plasmarandschicht, in der die gesamte Biasspannung abfällt. Nahezu das gesamte restliche Kammervolumen befindet sich durch den allgemeinen Überschuss positiver Ionen auf einem leicht positiven Potential. Erst zur Kammerwand hin fällt das Potential dann wieder auf Erdpotential ab [Hil06].

Die aus den Prozessgasen entstandenen positiv geladenen Radikale werden aufgrund ihrer hohen Masse nicht wesentlich von dem hochfrequenten Wechselfeld beeinflusst und konnten deshalb soweit als ortsfest angesehen werden. Im elektrischen Feld der statischen Biasspannung werden die Radikale jedoch in Richtung des Probentisches beschleunigt. Treffen sie dort auf ein Substrat, so führt die hohe kinetische Energie der Ionen immer zu einer physikalischen Sputterwirkung – es kann bei den entsprechenden Radikalen aber auch zu einer chemischen Reaktion kommen. Physikalisches Sputtern wirkt dabei durch den Materialabtrag immer wie ein Ätzprozess. Um hingegen durch chemische Reaktionen eine Ätzwirkung zu erreichen, muss das entstehende Produkt einen genügend hohen Dampfdruck aufweisen damit sich das Produkt von der Oberfläche löst.

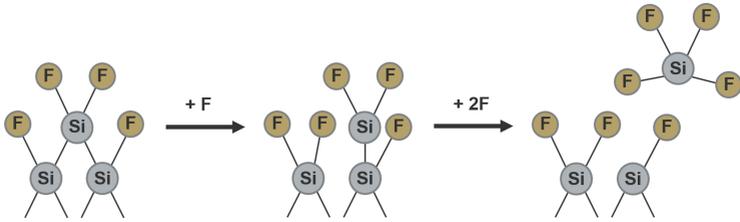
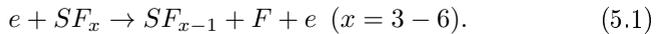
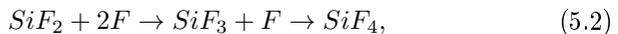


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung zum chemischen Ätzvorgang SF_4 in einem reaktiven Ionenätzprozess. Nach [FD81]

Im Fall von Siliziumsubstraten und einem auf SF_6 als Lieferant für Fluoratome basierenden RIE-Prozess dissoziiert zunächst SF_6 durch Elektronenstöße im Plasma [LJBE95; RBCF00]:



Die Anwesenheit der Fluoratome führt zur Ausbildung einer SiF_2 reichen Oberflächenschicht. Durch die Anbindung weiterer Fluoratome reagieren diese nach *Flamm und Donnelly* [FD81] weiter zu



welches sich aufgrund seines hohen Dampfdrucks vom Substrat löst und im Gasfluss abgepumpt wird (siehe Abbildung 5.2).

Um ein anisotropes Ergebnis zu erzielen, muss jedoch die isotrope Wirkung rein chemischer Ätzprozesse unterdrückt werden. Dies kann zum einen dadurch erreicht werden, dass der physikalische Materialabtrag den dominanten Faktor darstellt. Allerdings geht mit einer hohen physikalischen Sputterwirkung auch eine unerwünschte geringe Selektivität zwischen Ätzmaske und Substrat einher. Die wesentlich effizientere Lösung liegt daher in einer Passivierung der Seitenwände gegenüber rein chemischen Reaktionen. Dies kann im Fall von Silizium z. B. durch eine passivierende SiO_2 - bzw. SiO_xF_y -Schicht geschehen [LJBE95; JBLE95], die entweder fortlaufend während des Prozesses oder in zyklischen Ätz- und Passivierungsintervallen abgeschieden

kung abgetragen wird, und zum anderen auf die Substratoberfläche. An der Substratoberfläche kann sich durch Oxidation oder der Anlagerung von C_xF_y -Verbindungen eine Passivierungsschicht wie z. B. SiO_xF_y ausbilden. Wegen des ständigen Aufpralls hochenergetischer Ionen wird diese Schicht vor allem auf der Ätzmaske und am Boden eines Grabens laufend abgetragen, sodass die Fluorionen Bindungen mit dem zugrundeliegenden Silizium ausbilden können, welches sich schließlich in Form von SiF_4 von der Oberfläche löst und abgepumpt wird. Entscheidend für eine hohe Anisotropie ist deswegen ein möglichst senkrechter Einfall der Ionen aus dem Plasma, da ansonsten auch die Beschichtung der Seitenwände in Mitleidenschaft gerät und der Prozess mit zunehmender Streuung der einfallenden Ionen isotroper ausfällt. Da die Einfallswinkelverteilung einfallender Ionen maßgeblich von Stoßprozessen mit dem Restgas im Plasma abhängt, lässt sich diese hauptsächlich durch einen möglichst geringen Prozessdruck positiv beeinflussen.

5.1.2 Prozessoptimierung

Um den Einfluss der verschiedenen Prozessparameter zu untersuchen, wurden Ätztests an thermisch oxidierten Siliziumwafern durchgeführt. Diese wurden mittels Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert und die Strukturen dann mit einem RIE-Prozess für SiO_2 (52 sccm CHF_3 , 4,3 sccm N_2 , 120 W, 75 mTorr) in die 430 nm dicke SiO_2 -Schicht als Ätzmaske übertragen. Die Ätzversuche wurden jeweils bei 27 sccm SF_6 , 100 W, 60 mTorr und einer Prozesszeit von 20 min durchgeführt. Die Versuche resultierten in Pfostenstrukturen, deren Höhe und Breite sowohl an der Basis als auch an der Oberseite gemessen wurde. So konnten die entsprechenden Ätzraten und die jeweilige Anisotropie bestimmt werden. Die untersuchten Parameterkombinationen sind in den folgenden Diagrammen jeweils durch das eingezeichnete Raster dargestellt und mit Hilfe von Excel als Oberfläche dargestellt.

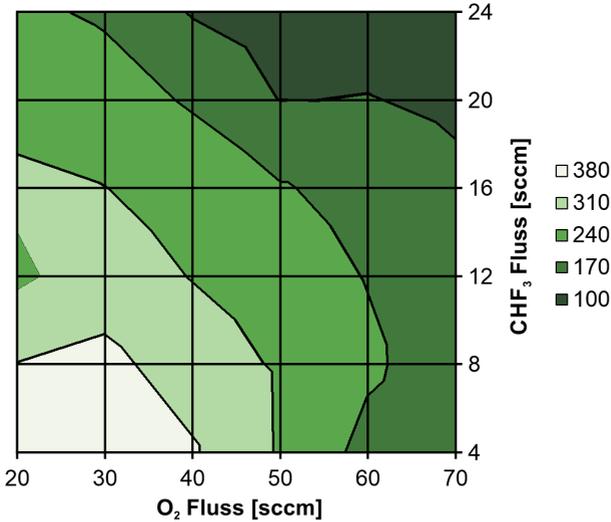
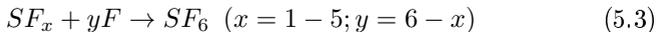


Abbildung 5.4: Darstellung der vertikalen Siliziumätzrate in $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$ in Abhängigkeit vom Fluss der Prozessgase O_2 und CHF_3 bei einem konstanten SF_6 -Fluss von 27 sccm , 100 W und 60 mTorr . Man erkennt deutlich wie die Ätzrate sowohl bei einer Zunahme des O_2 -Flusses als auch des CHF_3 -Flusses reduziert wird.

Betrachtet man Abbildung 5.4, so erkennt man deutlich wie die Ätzrate sowohl bei einer Zunahme des O_2 -Flusses als auch des CHF_3 -Flusses reduziert wird. Die Abhängigkeit der Ätzrate vom O_2 -Fluss ist dabei in sehr guter Übereinstimmung mit *Legtenberg et al.*, die bei vergleichbaren Flussraten ebenfalls eine Abnahme der Ätzrate beobachten konnten [LJBE95]. Diese Abhängigkeit lässt sich durch den Einfluss einer zusätzlichen O_2 -Zufuhr in ein SF_6 -Plasma erklären.

So verringert die Anwesenheit von O_2 zunächst die Rekombinationsrate der SF_x Radikale mit Fluorionen zu SF_6 gemäß



durch die Bildung von SOF_4 und SO_2F_2 . Die Anzahl der Fluorionen wird dadurch zunächst gesteigert, wodurch die Ätzrate zunimmt.

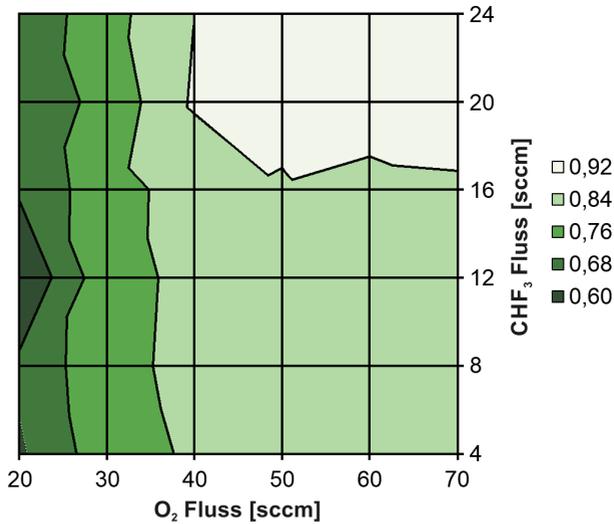


Abbildung 5.5: Darstellung der Anisotropie in Abhängigkeit vom Fluss der Prozessgase O_2 und CHF_3 bei einem konstanten SF_6 -Fluss von 27 sccm, 100 W und 60 mTorr. Bei geringen CHF_3 -Flüssen scheint die Anisotropie zunächst nur vom O_2 -Fluss abzuhängen. Erst bei einem hohen CHF_3 -Anteil wurde eine leichte Erhöhung der Anisotropie festgestellt.

Bei einer weiteren Erhöhung des O_2 -Anteils wird jedoch der SO_2F_2 -Anteil dominant und führt letztlich zu einer Verarmung der Flourionen im Plasma, wodurch die Ätzrate wiederum reduziert wird. Vergleicht man hingegen die Abhängigkeit der Ätzrate mit *Jansen et al.*, die in ihrer „Black-Silicon“-Methode [JBLE95] CHF_3 als eine zusätzliche Quelle von Fluorionen betrachten, so überrascht zunächst die inverse Abhängigkeit vom CHF_3 -Fluss. Jedoch räumen auch *Jansen et al.* bereits die Möglichkeit ein, dass der CHF_3 -Fluss unter anderen Umständen einen wesentlich größeren Einfluss auf die Abscheidung von ebenfalls passivierenden Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen haben könnte. Betrachtet man deshalb noch die in Abbildung 5.5 dargestellte Abhängigkeit der Anisotropie von den Gasflüssen, so wird der Einfluss einer zusätzlichen Ober-

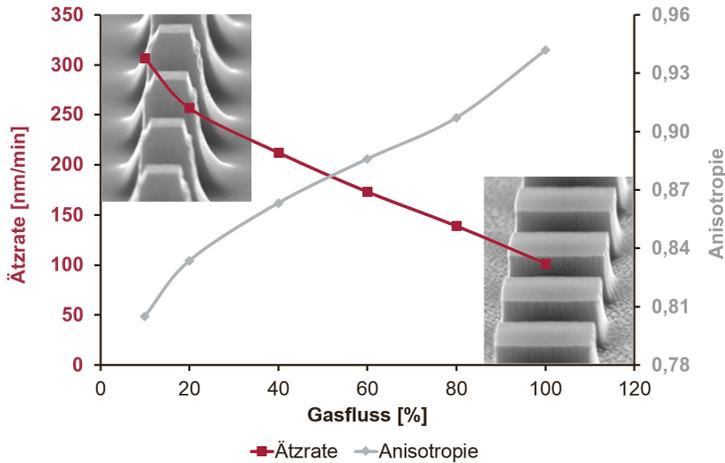


Abbildung 5.6: Diagramm zur Anisotropie und Ätzrate für Silizium bei einer Variation des Gasflusses bei einem konstantem Verhältnis der individuellen Prozessgase SF_6 , CHF_3 und O_2 von 27:24:40, einem Druck von 60 mTorr und 100 W Leistung des RIE-Prozesses. Abgebildet sind auch SEM-Aufnahmen der aus den RIE-Prozessen mit 10 % bzw. 100 % des maximalen Gasflusses resultierenden Siliziumpfosten.

flächenpassivierung durch die Bildung von C_xF_y noch deutlicher. Zwar zeigt sich bei geringen O_2 -Flüssen zunächst die Bedeutung der passivierenden SiO_xF_y -Schichten für die Anisotropie des RIE-Prozesses, doch konnten bei den höchsten CHF_3 -Flüssen noch eine Steigerung der Anisotropie beobachtet werden, was sich mit einer zusätzlichen Abscheidung von C_xF_y -Polymeren auf der Oberfläche erklären lässt.

Außer der Variation der Gasflüsse wurde für das hier ermittelte optimale Mischungsverhältnis der Prozessgase SF_6 , CHF_3 und O_2 von 27:24:40 auch noch der Gesamtfluss bei ansonsten konstanten Prozessparametern reduziert. Die Grundidee war zwar bei dem maximalen SF_6 -Fluss von 27 sccm zu arbeiten, um eine möglichst hohe Ätzrate zu erhalten, aber es sollte dennoch überprüft werden, ob die selben Ergebnisse nicht auch bei deutlich geringerem Gasverbrauch erzielt werden könnten. Wie in Ab-

bildung 5.6 unschwer zu erkennen ist, lassen sich RIE-Prozesse jedoch nicht einfach auf beliebige Gasflüsse skalieren, da diese in Verbindung mit dem konstant gehaltenen Prozessdruck auch einen starken Einfluss auf die Verweilzeit der Radikale und Ionen an der Substratoberfläche haben. Die einzelnen Reaktionen während eines RIE-Prozesses können sowohl reaktions- als auch diffusionsbegrenzt ablaufen, weshalb es schwer abzuschätzen ist, welchen Einfluss eine Veränderung des Gesamtgasflusses auf den RIE-Prozess hat. In diesem speziellen Fall läuft die Oberflächenpassivierung offensichtlich diffusionsbegrenzt ab, da die Ätzrate bei geringeren Flüssen und somit bei einer längeren Verweilzeit der Radikale an der Oberfläche drastisch ansteigt und gleichzeitig eine deutliche Abnahme der Anisotropie beobachtet wurde. Zusätzlich könnte die längere Verweilzeit der Fluorionen die Ätzrate noch steigern, sofern diese Reaktion bei hohen Flüssen reaktionsbegrenzt ablaufen sollte. Auf eine aufwändige Prozessoptimierung bei niedrigeren Gasflüssen wurde jedoch verzichtet, da mit den hier gewonnen Erkenntnissen bereits ein vielversprechender Ansatz für das spätere Ätzen von soliden Titanstrukturen gefunden wurde.

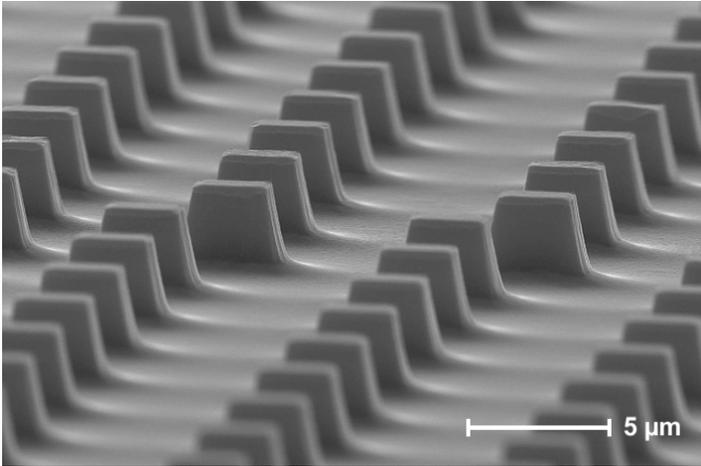


Abbildung 5.7: SEM-Aufnahme titanbeschichteter Siliziumpfosten. Die Pfosten wurden mit dem auf leicht positive Flanken hin optimierten RIE-Prozess mit 27 sccm SF_6 , 26 sccm CHF_3 , 42 sccm O_2 , 100 W und 60 mTorr hergestellt.

5.1.3 Probenherstellung

Für die Herstellung titanbeschichteter Siliziumsubstrate für die biomedizinischen Untersuchungen wurden Siliziumwafer 14 h bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$ und einem O_2 -Fluss von $2\frac{1}{\text{min}}$ thermisch oxidiert, um eine SiO_2 -Schicht mit 430 nm Dicke zu erhalten. Die Wafer wurden mittels Spin-coating mit 340 nm ZEP-7000A (ZEON Corporation, Tokyo), dem empfindlichsten positiven Elektronenstrahllack der in dieser Arbeit zur Verfügung stand, beschichtet. Um bei der anschließenden Strukturierung mittels Elektronenstrahl-Lithographie Aufladungseffekte zu verhindern, wurde die Rückseite der Wafer in einem AF-Bad von der Oxidschicht befreit. Die mit 25 kV und $21\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ belichteten Wafer wurden 270 s in Ethyl-3-ethoxypropionat entwickelt und mit Isopropanol abgespült. Anschließend konnte die Struktur in die SiO_2 -Ätzmaske übertragen werden. Dazu wurde ein RIE-Prozess mit 52 sccm CHF_3 und 4,3 sccm N_2 bei 120 W und 75 mTorr benutzt. Dieser Prozess erzeugt durch die passivierende Wirkung des CHF_3 und einem starken Anteil physikalischen Sputterns

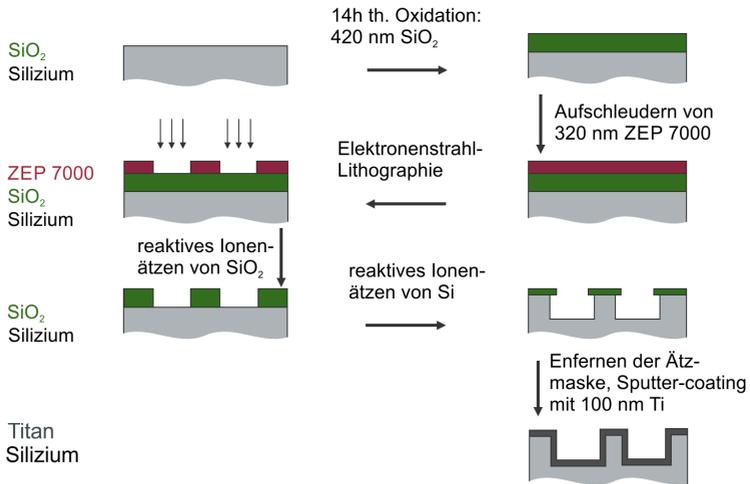


Abbildung 5.8: Prozessschema zur Herstellung der titanbeschichteten Siliziumsubstrate

durch den Zusatz des Inertgases N_2 sehr steile Flanken der geätzten SiO_2 -Schicht und einen formgetreuen Übertrag der Lackstruktur in das Oxid [JGBMEF96]. Zudem weist dieser Prozess eine genügend hohe Selektivität sowohl gegenüber ZEP-7000A (2,5:1) als auch gegenüber Silizium (8:1) auf. Jedoch erhöht sich die Ätzrate von ZEP-7000A über längere Zeiten ($> 10 \text{ min}$), was dem im Plasma entstehenden UV-Licht zugeschrieben werden kann, welches das Molekulargewicht des Lackes reduziert [ZEO09]. Die Lackdicke von 320 nm und die Oxidschicht von 430 nm Dicke sind dabei so aufeinander abgestimmt, dass nach vollständigem Durchätzen des Oxids gerade noch eine dünne, schützende Lack-schicht erhalten bleibt. Für einen reproduzierbaren Prozess wird diese Schicht anschließend in einem O_2 -RIE-Prozess (1 min , 100 sccm O_2 , 100 W , 100 mTorr) entfernt. Nun konnten die Strukturen im folgenden RIE-Prozess mit 27 sccm SF_6 , 26 sccm CHF_3 , 42 sccm O_2 , 100 W und 60 mTorr in das Silizium übertragen werden. Da die Strukturen nach diesem Schritt noch immer durch eine SiO_2 -Schicht bedeckt sind, war ein weiteres AF-Bad nötig um die Reste der Ätzmaske zu entfernen.

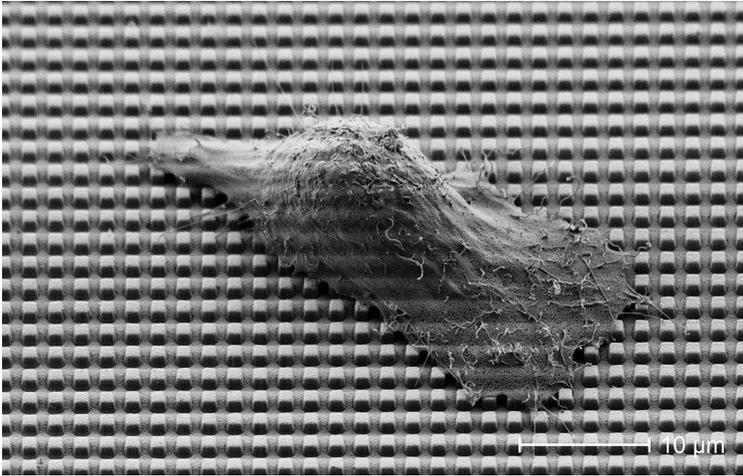


Abbildung 5.9: SEM-Aufnahme eines humanen Osteoblasten auf titanbeschichteten Siliziumpfosten der Dimension $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$ und $1 \mu\text{m}$ Abstand. Aufnahme von Projektpartnern der Universität Rostock

Danach wurde der gesamte Wafer mit 100 nm Titan besputtert und anschließend mit der Wafersäge in die einzelnen $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Proben zerteilt. Die SEM-Aufnahme in Abbildung 5.7 zeigt Siliziumpfosten, die mit diesem RIE-Prozess hergestellt wurden. Die Optimierung auf leicht positive Flankenwinkel erlaubte eine homogenere Titanbeschichtung als dies bei *SU-8*-Pfosten möglich war. Das gesamte Prozessschema zur Herstellung der Siliziumpfosten ist in Abbildung 5.8 zu sehen.

Für die Zellversuche wurden jedoch nur einige Substrate mit den Dimensionen $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$ und $1 \mu\text{m}$ Abstand hergestellt wie sie auf der SEM-Aufnahme in Abbildung 5.9 zu sehen sind. Leider stellte sich heraus, dass selbst die Siliziumpfosten bei der Reinigung der Proben nach den Zellversuchen aus der Oberfläche herausgerissen wurden. Für die Produktion der deshalb benötigten Anzahl von Proben war die Strukturierung mittels Elektronenstrahl-Lithographie somit zu zeitaufwändig und kostspielig.

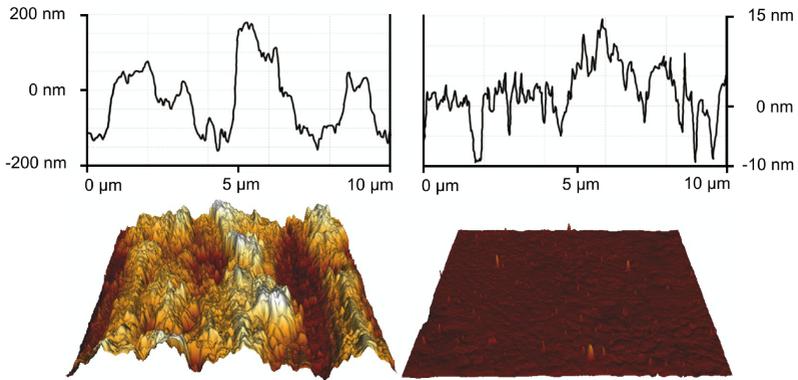


Abbildung 5.10: *AFM-Aufnahmen einer unbehandelten Titanfolie (links) und einer mit Micro-Mesh-Geweben polierten Oberfläche (rechts). Die Linescans stammen aus den unten abgebildeten Oberflächen. Zu beachten ist, dass die Skala der polierten Probe zur besseren Sichtbarkeit der verbleibenden Oberflächenrauheit angepasst wurde.*

5.2 Reaktives Ionenätzen von Titan

Auch wenn sich mikrostrukturierte Siliziumsubstrate als zu spröde herausstellten, um als wiederverwendbare Proben für die biomedizinischen Zellversuche zu dienen, so konnte auf Basis der gewonnenen Erfahrungen doch ein anisotroper reaktiver Ionenätzprozess für solide Titansubstrate entwickelt werden. Für die Versuchsreihen wurde eine 200 μm dicke kommerzielle Titanfolie mit 99,6 % Reinheit (bezogen von Goodfellow GmbH, Friedberg) verwendet. Die mittlere Rauheit der unbehandelten Folie wurde zunächst mit dem AFM zu 80 nm RMS und ungefähr 400 nm Peak-to-Valley Height bestimmt. Da die groben Unebenheiten der Oberfläche somit mit der Größe der Strukturen vergleichbar war, mussten diese zuerst entfernt werden, damit die in den Ätzversuchen hergestellten Pfostenstrukturen mit dem SEM korrekt ausgemessen werden konnten. Dazu wurden 6 x 6 cm² Stücke mit verschiedenen Micro-Mesh-Geweben mit Körnungen von 1800 bis 12000 (bezogen von Dieter Schmid Werkzeuge GmbH, Berlin) poliert. Innerhalb individueller Messbereiche von

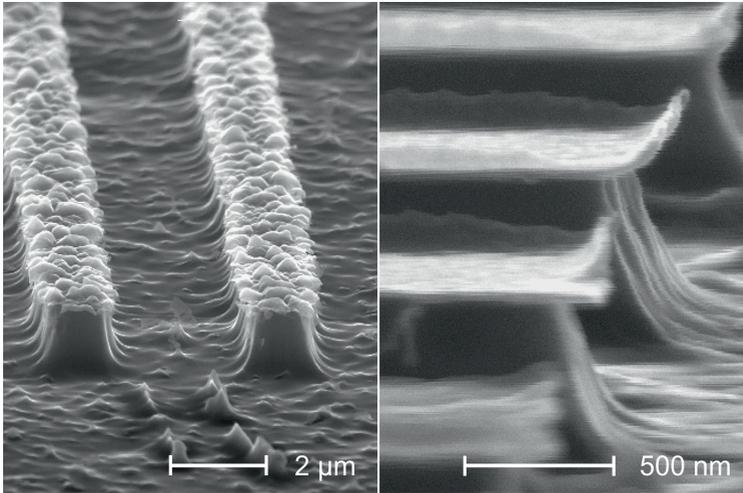


Abbildung 5.11: SEM-Aufnahmen erster mittels Silizium-RIE-Prozesses geätzter Titanstrukturen. Links ist die unregelmäßige Ätzmaske aus aufgesputtertem Aluminium zu sehen. Rechts im Fall einer aufgedampften Aluminiumschicht zeigt sich besonders deutlich die Verbiegung der Ätzmaske, wenn diese eine Dicke von ungefähr 50 nm unterschreitet.

einigen hundert μm^2 konnte so eine mittlere Rauheit von 5–10 nm erreicht werden (siehe Abbildung 5.10). Auf die gesamte Oberfläche bezogen erhöhten zwar einzelne tiefe Kratzer die mittlere Rauheit, allerdings konnten diese im SEM umgangen werden und hatten so für die Auswertung der individuellen Pfosten keine Bedeutung.

5.2.1 Optimierung der Ätzmaske

Analog zu den Siliziumsubstraten wurden auch die Titanproben mittels Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert. Eine bis zu 500 nm dicke Aluminiumschicht diente bei den Titanproben als Ätzmaske. Aluminium hat den Vorteil, dass es sich in fluorbasierten Ätzprozessen als quasi chemisch inert erweist [WM96]. Ein Abtragen der Ätzmaske kann also nur rein physikalisch bedingt sein. Wie auf der SEM-Aufnahme einer

der ersten erfolgreichen Versuche des reaktiven Ionenätzens in Abbildung 5.11 (links) zu sehen ist, wurde durch die Abscheidung des Aluminiums mittels Sputter-coatings eine sehr ungleichmäßige Schicht erzeugt. Die Ätzmasken wurden deshalb bei allen weiteren Proben mittels thermischer Verdampfung hergestellt. Abbildung 5.11 (rechts) zeigt, dass bei der thermisch aufgedampften Aluminiumschicht keine Substruktur mehr zu erkennen war. Zudem ist hier deutlich zu erkennen, wie die Ätzmaske bei Unterschreiten einer kritischen Schichtdicke von ungefähr 50 nm anfängt sich im überstehenden Bereich zu verbiegen. Dieses Problem wurde durch das Abscheiden einer 100 nm dicken SiO_2 -Zwischenschicht mittels PECVD gelöst. Die Zwischenschicht aus SiO_2 versteifte die Aluminiumätzmaske, sodass diese ohne Verformung bis zum Erreichen des SiO_2 abgetragen wurde. Dadurch konnte verhindert werden, dass sich durch die Verbiegung der Ätzmaske ein Spalt am Übergang zum Substrat bildete, was ein verstärktes Unterätzen in diesem Bereich zur Folge hatte. Solange noch eine Schicht Aluminium auf der SiO_2 -Schicht vorhanden war, wurde diese selbst in den CHF_3 -reichen RIE-Prozessen für Titan kaum angegriffen. Erst kurz vor der vollständigen Entfernung der Ätzmaske konnte beobachtet werden, wie die bereits ungeschützten Flanken der SiO_2 -Schicht durch den Ionenbeschuss abgeschragt wurden.

5.2.2 Prozessoptimierung

Wie in Abbildung 5.11 zu sehen war, konnte bereits mit den für Silizium gefundenen Parametern ein anisotropes Ätzen von Titan demonstriert werden. Es ist also davon auszugehen, dass sich der Ätzprozess im Wesentlichen wie der für Silizium darstellen lässt (siehe Abbildung 5.12).

Das flüchtigste Reaktionsprodukt ist bei Titan TiF_4 , das leider eine recht hohe Sublimationstemperatur von 284°C aufweist [BS89] und somit eine dem entsprechend niedrigen Dampfdruck verschuldete geringe Ätzrate erwarten lässt. Als Passivierungsschicht können Titanoxifluoride nahezu ausgeschlossen werden, da bereits *Fracassi* und *d'Agostino* zeigten, dass der O_2 -Anteil im Prozessgasgemisch nicht mit der Ätzwirkung der Fluorionen konkurriert [Fd92]. Basierend auf den Untersuchungen des Siliziumätzprozesses ist es hingegen sehr wahrscheinlich, dass in diesem Fall ein passivierender Film aus C_xF_y -Polymeren auf der Oberfläche abgeschieden wurde.

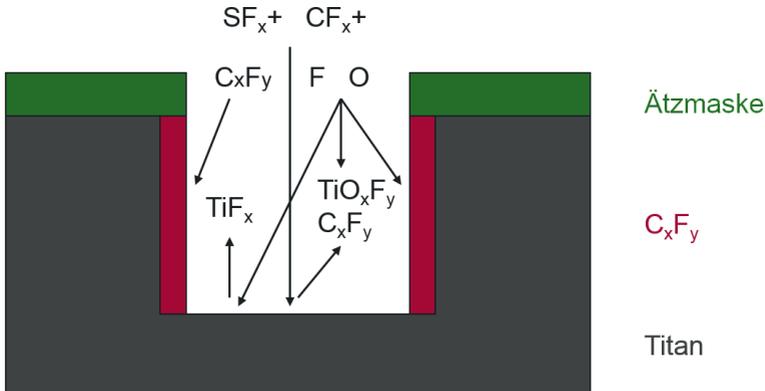


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung eines anisotropen reaktiven Ionenätzprozesses für Titan mit den Prozessgasen SF_6 , CHF_3 und O_2 . Nach [JBLE95]

Für eine möglichst hohe Anisotropie wurde deshalb, ausgehend von den ursprünglichen Parametern für Silizium, der relative CHF_3 -Anteil erhöht und der O_2 -Anteil reduziert. Der Prozessdruck von 60 mTorr wurde beibehalten um eine möglichst hohe freie Weglänge der Ionen zu erzielen. Aufgrund der Pumpleistung des an der *PlasmaLab 80 Plus* installierten Vakuumsystems konnten die Versuchsreihen jedoch nicht wie geplant durchgeführt werden, ohne den SF_6 -Fluss auf 13 sccm zu reduzieren.

Abbildung 5.13 zeigt die Ätzrate in $\frac{nm}{min}$ bei einer Variation des CHF_3 -Flusses von 2,5–12,5 sccm und des O_2 -Flusses von 5–25 sccm bei konstant gehaltenen 13 sccm SF_6 , 100 W und 60 mTorr. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ätzrate stark vom CHF_3 -Anteil abhängig ist. Es kann also angenommen werden, dass der wesentliche Einfluss auf das Ätzverhalten tatsächlich durch die Abscheidung eines passivierenden C_xF_y -Films gegeben ist. Eine Steigerung des O_2 -Flusses hingegen wirkt durch die ätzende Wirkung der Sauerstoffradikale auf C_xF_y -Polymere deren Abscheidung entgegen [JGE⁺94], sodass die Ätzrate mit steigen-

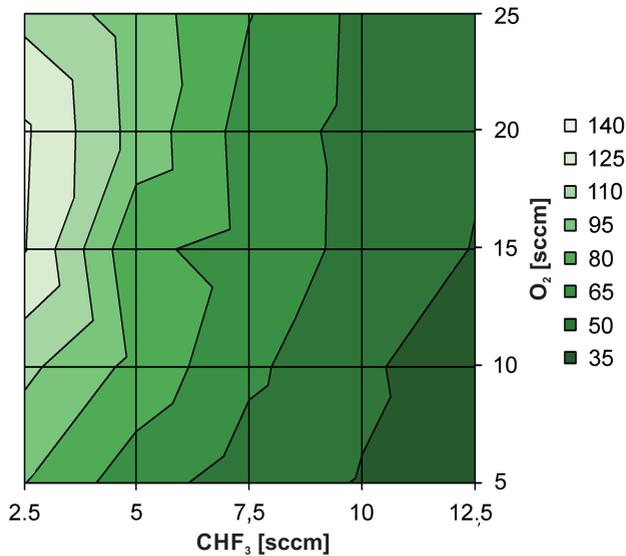


Abbildung 5.13: Darstellung der vertikalen Titanätzrate in $\frac{nm}{min}$ in Abhängigkeit vom Fluss der Prozessgase O_2 und CHF_3 bei einem konstanten SF_6 -Fluss von 13 sccm, 100 W und 60 mTorr. Wie man deutlich erkennen kann, kommt es zu einer starken Passivierung bei höheren CHF_3 -Flüssen. Die mit der Zunahme des O_2 -Anteils steigende Ätzrate deutet auf ein Entfernen der Passivierungsschicht durch O_2 -Radikale hin.

dem O_2 -Fluss zunimmt. Die Anisotropie verhält sich erwartungsgemäß im Wesentlichen invers zur Ätzrate (siehe Abbildung 5.14). So erhöht ein höherer O_2 -Anteil zwar die vertikale aber auch zwangsweise die horizontale Ätzrate, wodurch sich die Anisotropie verringert.

Eine starke Passivierung bei höheren CHF_3 -Flüssen blockiert jedoch weitgehend den chemischen Ätzprozess, sodass das physikalische Sputtern ein dominanter Faktor wird. Aus diesem Grund lässt sich dann auch die Anisotropie durch einen möglichst geringen Prozessdruck positiv beeinflussen (siehe Abbildung 5.15). Der Nachteil der Passivierungsschicht ist leider eine unmittelbar damit verbundene geringere

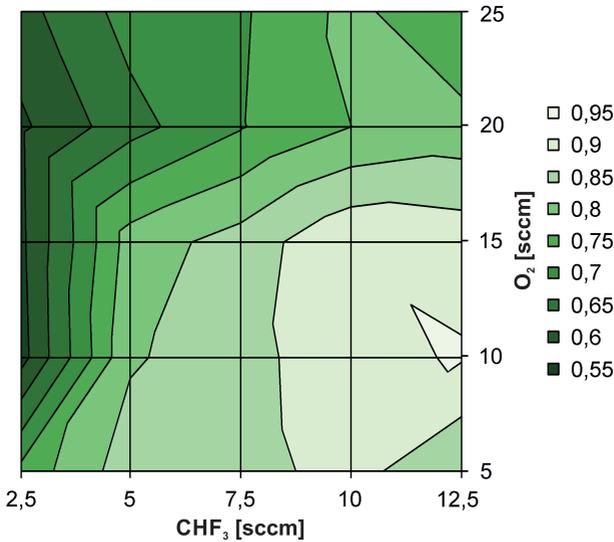


Abbildung 5.14: Darstellung der Anisotropie in Abhängigkeit vom Fluss der Prozessgase O₂ und CHF₃ bei einem konstanten SF₆-Fluss von 13 sccm, 100 W und 60 mTorr. Das Diagramm zeigt eine zur Ätzrate nahezu inverse Abhängigkeit der Anisotropie vom Fluss der Prozessgase. Die abgeschiedene C_xF_y-Schicht hemmt also nicht nur die vertikale Ätzrate, sondern ermöglicht auch erst ein anisotropes reaktives Ionenätzen von massivem Titan.

Selektivität zwischen Titan und Aluminium. Denn Aluminium ist zwar gegenüber den zum Ätzen beitragenden Fluorionen als nahezu chemisch inert zu betrachten, allerdings ist die Aluminiumschicht genauso wie die Gräben der Strukturen dem nicht selektiven physikalischen Sputtern durch den Beschuss der Ionen ausgesetzt. Zudem nahm die Anisotropie bei den höchsten CHF₃-Anteilen wieder leicht ab, wobei die positiven Flankenwinkel in diesen Fällen weniger der Unterätzung zuzuschreiben waren, als einer Verengung des geätzten Grabens zwischen den Strukturen. Die optimalen Prozessgasverhältnisse waren also ein Kompromiss zwischen möglichst hoher Selektivität und Ätzrate durch eine Erhöhung des O₂-Flusses und möglichst senkrechter Seitenwände durch einen

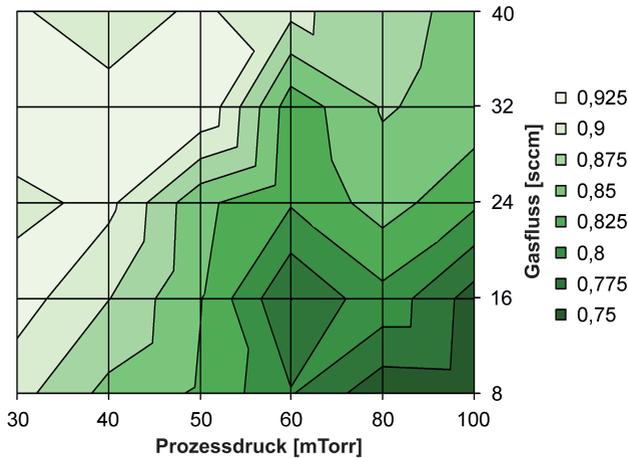


Abbildung 5.15: Darstellung der Anisotropie in Abhängigkeit vom Prozessdruck und dem Gesamtfluss der Gase bei einem konstanten Mischungsverhältnis der Prozessgase SF_6 , CHF_3 und O_2 von 1:0,9:1,1 und einer konstanten Leistung von 100 W.

möglichst hohen CHF_3 -Anteil. Für die Herstellung strukturierter Titanoberflächen wurden die Prozessgase deshalb auf 13 sccm SF_6 , 13 sccm CHF_3 und 15 sccm O_2 festgelegt. Bei einer Leistung von 100 W und einem Prozessdruck von 60 mTorr wies der Prozess eine Anisotropie von 0,9, eine Ätzrate von $30 \frac{\mu m}{min}$ und mit einem Flankenwinkel von 86° nahezu senkrechte Seitenwände auf. Wie in Abbildung 5.16 zu erkennen ist, steigt die Ätzrate oberhalb eines Prozessdrucks von 60 mTorr deutlich an. Bei geringen Drücken ist die Ätzrate dabei zunächst kaum vom Gesamtgasfluss abhängig. Ab 80 mTorr zeigt sich jedoch ganz analog zu der Gasflussvariation beim Siliziumprozess eine deutliche Zunahme der Ätzrate für einen geringeren Gasfluss bei gleichzeitiger drastischer Abnahme der Anisotropie. Da die Verweilzeit der Radikale an der Substratoberfläche bei geringem Gasfluss am größten ist, ist der Passivierungsprozess bei Titan also genauso diffusionsbegrenzt, wie es auch für Silizium beobachtet wurde.

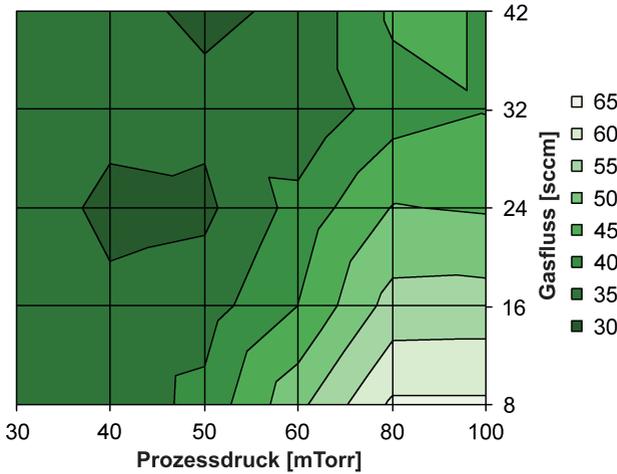


Abbildung 5.16: Darstellung der Ätzrate von Titan in $\frac{nm}{min}$ in Abhängigkeit von Prozessdruck und Gesamtgasfluss.

Trotz der geringeren Anisotropie konnten bei einem Prozessdruck von 80 mTorr immer noch Flankenwinkel von 85° beobachtet werden, d. h. die Strukturen wurden zwar stärker unterätzt, wiesen aber dennoch nahezu senkrechte Seitenwände auf. Da die Ätzrate bei 80 mTorr bereits rund 30 % höher ist als bei 60 mTorr, wurde der minimale Qualitätsverlust zugunsten einer deutlich kürzeren Prozesszeit in Kauf genommen. Abbildung 5.17 zeigt eine mit Pfosten der Dimension $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ strukturierte Oberfläche eines soliden Titansubstrats. Die nahezu perfekt senkrechten Seitenwände sind sehr schön zu erkennen. Leider wurde im Rahmen dieser Arbeit keine Möglichkeit gefunden die Abrundung der Ecken und Kanten zu minimieren. Auf dem Grund des Substrats sieht man sehr schön den Effekt einer Mikromaskierung durch gesputtertes und wieder abgeschiedenes Aluminium der Ätzmaske. Diese Spitzen waren jedoch für die Zellversuche völlig unkritisch, da die Zellen, wie sich schon bei den *SU-8*-Pfosten herausgestellt hatte, nur mit der Oberfläche der Pfosten in Kontakt kommen.

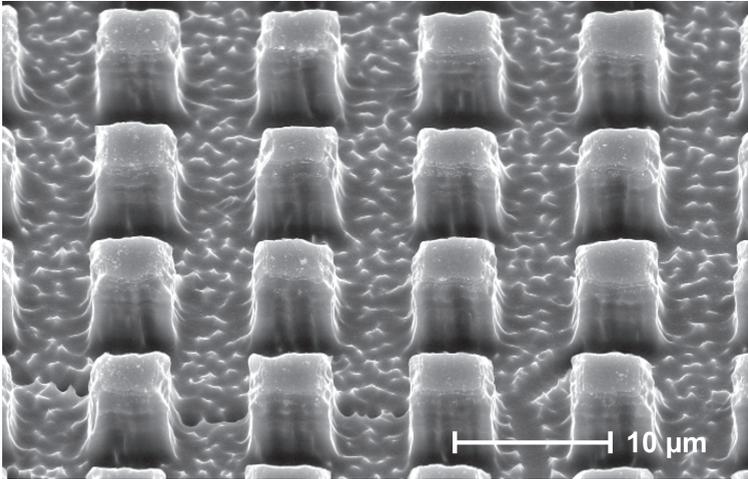


Abbildung 5.17: SEM-Aufnahme von Pfostenstrukturen der Dimension $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$, die mittels reaktiven Ionenätzens mit 13 sccm SF_6 , 13 sccm CHF_3 , 15 sccm O_2 , 100 W und 80 mTorr aus einem soliden Titansubstrat geätzt wurden.

5.2.3 Probenherstellung

Die endgültigen Substrate für die Zellversuche bestanden aus kommerziellen, bereits elektrochemisch polierten Titanscheiben (Ti 90/Al 6/V 4) mit 12 mm Durchmesser. Die Titanscheiben wurden mit 100 nm PECVD- SiO_2 und 100 nm thermisch aufgedampftem Aluminium pro $1 \mu\text{m}$ Ätztiefe beschichtet. Nach der Belackung mit 230 nm ZEP-520A (ZEON Corporation, Tokyo) in einer Verdünnung von 1,5:1 in Anisol wurden die Scheiben mittels Elektronenstrahl-Lithographie mit 25 kV und $40 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ strukturiert. ZEP-520 benötigte zwar eine fast doppelt so hohe Dosis wie ZEP-7000A, zeigte aber eine etwas bessere Auflösung. Die belichteten Proben wurden drei Minuten in Isoamylacetat entwickelt, gefolgt von einem kurzen O_2 -RIE-Prozess (5 s, 100 sccm O_2 , 100 W, 100 mTorr). Um die Haftung des Lacks während des anschließenden naschemischen Aluminiumätzschritts zu gewährleisten, wurden die Proben für 150 s einem Hardbake bei 125°C auf der Heizplatte unterzogen.

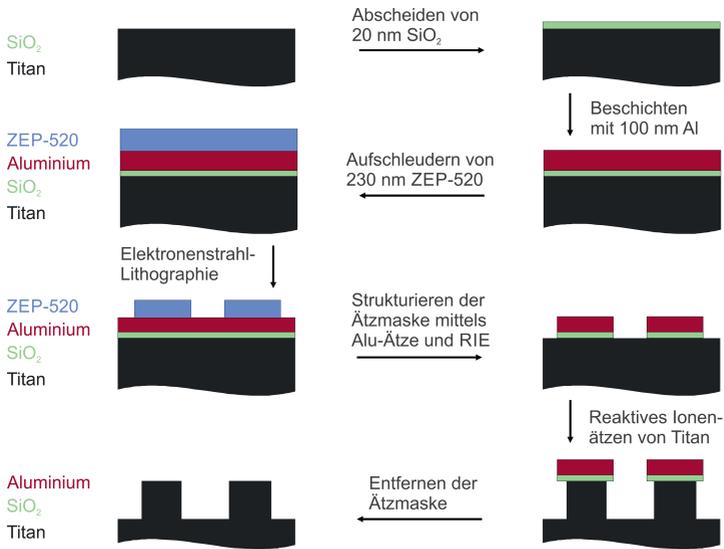


Abbildung 5.18: Prozessschema zur Herstellung strukturierter Oberflächen in soliden Titansubstraten.

Für den Aluminiumätzschritt wurden jeweils 40 ml der Ätzlösung aus Phosphorsäure, Salpetersäure und Wasser in ein Glasgefäß gegeben und in einem 400 ml fassenden Wasserbad auf 30 °C erhitzt. Die Temperatur wurde dabei über einen Thermofühler im Wasserbad konstant gehalten. Da die Ätzrate stark von der Temperatur abhängt, wurde diese kurz vor dem Eintauchen der Proben jeweils noch mit einem Quecksilberthermometer direkt in der Ätzlösung kontrolliert. Nach dem Öffnen der Ätzmaske konnten die Strukturen mittels reaktiven Ionenätzens in die SiO₂-Schicht übertragen und in das Titansubstrat geätzt werden. Nach Erreichen der gewünschten Ätztiefe wurde die verbleibende Passivierungsschicht aus C_xF_y-Polymeren mittels eines O₂-RIE-Prozesses (3 min, 100 sccm O₂, 100 W, 100 mTorr) entfernt. Die Proben wurden anschließend in die Aluminiumätzlösung gegeben und erneut einem SiO₂-RIE-Prozess unterzogen um die restliche Ätzmaske zu entfernen. Wie sich herausstellte, lagerten sich während des Ätzprozesses Fluor und Alu-

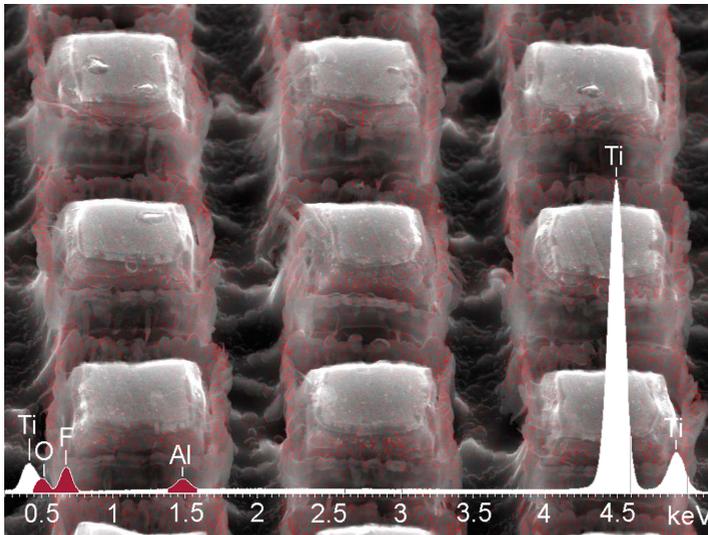


Abbildung 5.19: SEM-Aufnahme von $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ Titanpfosten mit überlagerter Mapping-EDX-Messung. Die in der Passivierungsschicht enthaltenen Fluor-, Aluminium- und Sauerstoffrückstände sind rot eingefärbt.

minium in der Passivierungsschicht an, wodurch diese sich nicht mehr in den bisher durchgeführten Reinigungsschritten entfernen lies. In Abbildung 5.19 ist diese Schicht als durchscheinender Schleier um die Pfosten herum sichtbar. Die Spuren von Aluminium, Fluor und Sauerstoff, die während des Mappings im EDX gefunden wurden, sind rot eingefärbt. Wie man erkennen kann, sind diese stark auf die verbleibende Schicht lokalisiert. Mit einem Bad von 2 min in 60°C warmer 10 M KOH-Lösung konnte diese Schicht jedoch komplett entfernt werden. EDX-Messungen nach der kompletten Reinigung der Probe bestätigten die Entfernung sämtlicher Fluor- und Aluminiumrückstände. Der komplette Herstellungsprozess ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

Die Zellversuche mit humanen Osteoblasten auf den strukturierten Oberflächen solider Titansubstrate waren entscheidend dafür, die bisher gewonnenen Erkenntnisse über die Zellreaktionen im Kontakt mit titanbeschichteten *SU-8*-Pfosten auf die für die Implantattechnologie benötigten massiven Titanoberflächen übertragen zu können. Hätten sich auf den soliden Titansubstraten ein von den auf *SU-8*-Proben beobachteten Reaktionen abweichendes Zellverhalten nachweisen lassen, so wäre der Einsatz lediglich mit Titan beschichteter Strukturen in Frage gestellt worden. Wie sich Abbildung 5.20 entnehmen lässt, zeigten die Zellen auf soliden Titanoberflächen jedoch genau das selbe Verhalten, wie es auch bisher auf den *SU-8*- und Siliziumsubstraten beobachtet wurde. Die Zellen breiten sich auf den Oberflächen mit kleineren Strukturen und Abständen deutlich stärker aus als dies z. B. für die $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ -Pfosten der Fall ist. Die Zellorientierung und -elongation ist dafür umso ausgeprägter je größer die Strukturen sind. Auch auf den massiven Titanstrukturen ist sehr schön zu sehen, dass sich der Zell-Material-Kontakt strikt auf die Oberfläche der Pfosten beschränkt. Die Zellen bilden ihre fokalen Adhäsionspunkte wieder bevorzugt im Bereich der Kanten der Pfostenoberflächen aus, die der Ursprung von kurzen, stark auf diese Bereiche lokalisierten Stressfasern sind.

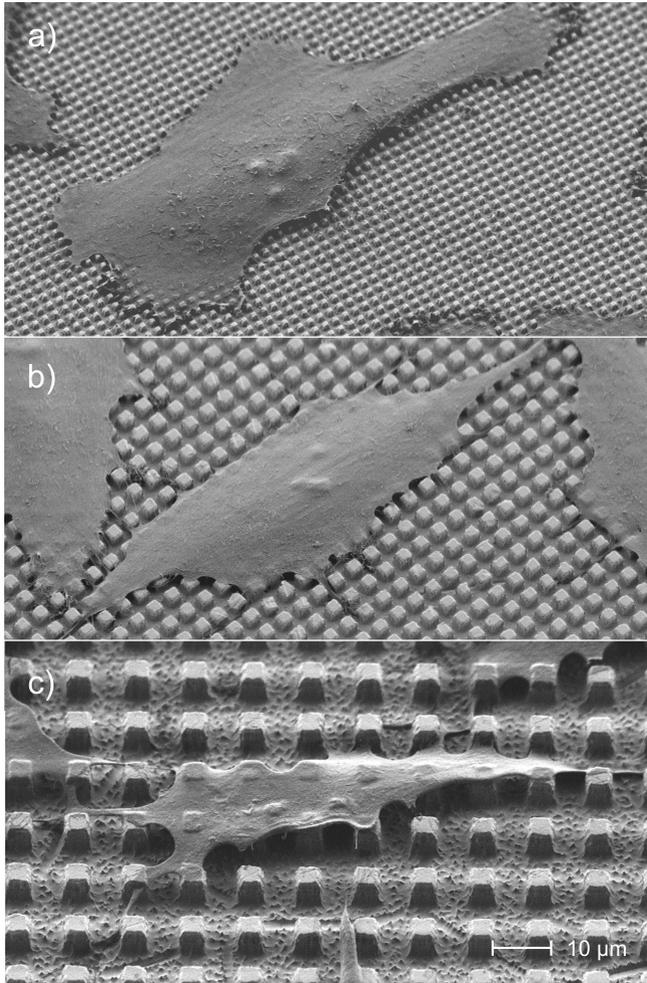


Abbildung 5.20: SEM-Aufnahmen humaner Osteoblasten auf $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$ (a), $3 \times 3 \times 3 \mu\text{m}^3$ (b) und $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ (c) Titanpfosten mit den entsprechenden Abständen von 1, 3 und 5 μm . Aufnahme von Projektpartnern der Universität Rostock

Kapitel 6

Herstellung pyramidenförmiger Titanstrukturen

Die bisher vorgestellten Pfostenstrukturen legten bei den durchgeführten Zellversuchen die Vermutung nahe, dass Osteoblasten besonders an den Kanten und Ecken dieser Pfosten fokale Adhäsionspunkte ausbilden [MSL⁺10]. Im Rahmen des dieser Arbeit zugrunde liegenden Projektes rückten deshalb Strukturen mit besonders ausgeprägten Kanten ins Interesse. Anisotropes Ätzen mit Alkalilauge ermöglicht solche Geometrien. Der grundsätzliche Prozess wurde aus der Herstellung von Messspitzen (Cantilever) für Rasterkraftmikroskope adaptiert. Für diese Messspitzen wurden ursprünglich Federbalken von Hand aus Folien oder Drähten geschnitten und mit Diamantsplintern beklebt bzw. zu einer Spitze geätzt. Dementsprechend gering war zu dieser Zeit auch noch die Reproduzierbarkeit der Cantilever. Erst die Entwicklung der anisotropen Ätzprozesse in Alkalilauge erlaubte die definierte Herstellung von Federbalken mit CMOS-kompatiblen Prozessen. Als Messspitze mussten jedoch weiterhin spitze Splitter von Hand aufgeklebt werden. Der Ätzprozess wurde letztlich zu dem Herstellungsprozess von Federbalken mit integrierter Spitze, wie sie heute gängig sind, weiterentwickelt. Ein relativ früher Prozess zur Produktion solcher integrierter Spitzen beinhaltete das Herstellen invertierter Pyramiden in Silizium durch einen anisotropen Ätzprozess,

einer Beschichtung des Templats mit Siliziumnitrid (Si_3N_4) und dem anodischen Bonden von Si_3N_4 und Pyrex bevor das Silizium-Templat durch isotropes Ätzen entfernt wird [AACQ90]. Für diese Arbeit wurden die einzelnen Prozessschritte weiterentwickelt, um Arrays von dicht stehenden und mit Titan beschichteten Pyramiden herstellen zu können. Im Folgenden werden diese Prozessschritte genauer beschrieben und die grundlegenden Charakteristika und Funktionsprinzipien erklärt.

6.1 Anisotropes Ätzen von Silizium

Heutzutage zählt das anisotrope Ätzen von Silizium in Alkalilauge zu einer der Schlüsseltechnologien mikroelektromechanischer Systeme [Bea78]. Kalium- und Natriumhydroxid (KOH, NaOH) waren zwei der ersten Alkalilaugen, die hierfür verwendet wurden. Bald folgten modifizierte Prozesse, um die Ätzprozesse für die jeweiligen Anwendungen anzupassen, wie z. B. die Zugabe von Isopropanol und die Verwendung von Ammonium- bzw. Tetramethyl-Ammoniumhydroxiden (TMAH) [SCHB90]. Die Anforderungen, die dabei an den Ätzprozess gestellt werden, sind Anisotropie, Selektivität zur Ätzmaske, Reproduzierbarkeit, Prozesskompatibilität und möglichst geringe Toxizität und natürlich Kosten [TAF⁺92]. Seit 1990 wurden deshalb umfangreiche Untersuchungen vor allem zum Ätzverhalten von KOH und TMAH mit und ohne Zugabe von Isopropanol durchgeführt. Für die MEMS-Industrie ist TMAH eine sehr interessante Alternative. So enthält TMAH im Gegensatz zu KOH keine Alkaliionen, die während des Ätzprozesses bereits integrierte elektrische Schaltungen beeinflussen können und es weist eine hohe Selektivität zu Siliziumoxid (SiO_2) auf [SSY⁺99]. Der Nachteil von TMAH ist dafür eine im Vergleich zu KOH deutlich höhere Toxizität und eine stärkere Abhängigkeit des Ätzprozesses von einem gleichmäßigen Rühren der Ätzlösung. Da für die Herstellung der Pyramiden-Arrays der Aufwand zur Automatisierung des Prozesses zu hoch gewesen wäre, fallen die Nachteile von TMAH stärker ins Gewicht als dessen Vorteile. Da aber letztlich alle Alkalilösungen – auch exotischere Lösungen wie LiOH, RbOH oder CsOH – auf demselben grundsätzlichen Prinzip basieren [GPGK91; WSH94; JH92], sei dieses im Folgenden an dem für diese Arbeit verwendeten Prozess mit KOH erläutert.

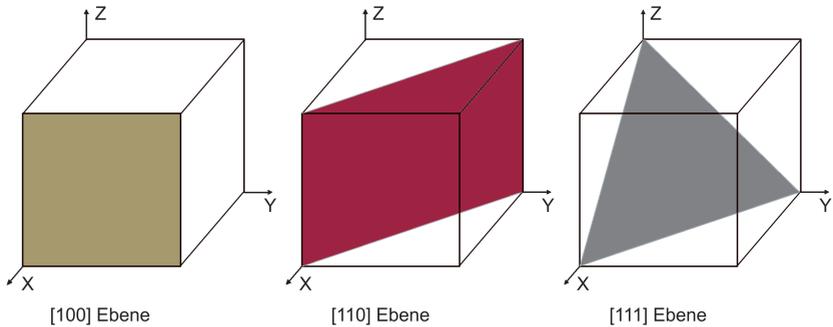


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Hauptkristallebenen eines Siliziumkristalls. Nach [Bea78]

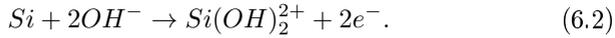
6.1.1 Chemische Grundlagen

Anisotropes Nassätzen von Silizium basiert immer auf dessen Kristallstruktur. Kristallines Silizium liegt in einer Diamantstruktur vor. Die Diamantstruktur setzt sich aus zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern zusammen, die um eine viertel Raumdiagonale zueinander verschoben sind. Die Hauptkristallebenen von Silizium ergeben sich somit zu [100], [110] und [111] (siehe Abbildung 6.1). Die Unterschiede in der Anordnung der Atome innerhalb dieser Ebenen und der Abstände zu ihren nächsten Nachbarn ergeben eine leichte Variation ihrer Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie ist dabei nach der Arrhenius-Gleichung

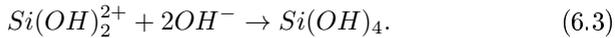
$$R = R_0 e^{\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (6.1)$$

definiert als die Energie, die nötig ist, um ein Atom aus dem Kristall zu lösen, mit R als Ätzrate und R_0 als präexponentiellem Faktor. Insbesondere für die [111] Ebene ergibt dies mit 0,7 eV, verglichen mit den 0,59 eV/0,61 eV der [100]/[110] Ebenen, eine um rund 0,1 eV erhöhte Aktivierungsenergie [SCHB90]. Der Ursprung dieses Unterschieds wird ersichtlicher, wenn man die Reaktionsgleichung etwas genauer betrachtet. Ein Ätzprozess ist im Grunde nichts anderes, als dass nach und nach die obersten Atome eines Materials aus der Oberfläche gelöst werden. Beim Ätzen von Silizium in KOH binden zuerst OH^- -Ionen an ungebundene

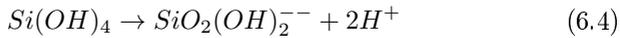
Zustände. Im Falle von (100)- und (110)-Oberflächen, mit jeweils zwei ungebundenen Zuständen [IMP80], bedeutet dies:



Die OH^- -Gruppen führen durch die hohe Elektronegativität der Sauerstoffatome zu einer reduzierten Bindungsstärke zu den zwei benachbarten Siliziumatomen. Diese werden im nächsten Schritt aufgebrochen und durch Bindungen mit zwei weiteren Hydroxid-Gruppen ersetzt:



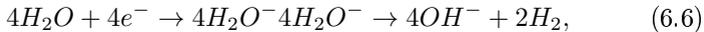
Die so entstandene Orthokieselsäure kann sich durch Diffusion vom soliden Silizium lösen. Für eine umfassende Reaktionsgleichung müssen noch weitere Prozesse in Kalilauge betrachtet werden. So zerfällt Orthokieselsäure in einer basischen Lösung weiter zu



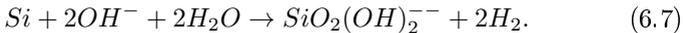
und



und Wasser rekombiniert unter Aufnahme von Elektronen aus dem Leitungsband des Siliziums wieder zu Hydroxid-Gruppen [Ile79]:



sodass sich schließlich ganz allgemein ergibt:



Eine (111)-Oberfläche besitzt hingegen nur eine ungesättigte Bindung [IMP80]. Das heißt, es müssen im zweiten Reaktionsschritt nicht zwei, sondern drei Siliziumbindungen aufgebrochen werden, deren Bindungsstärke noch erschwerend nur durch die Anwesenheit eines anstatt zweier Sauerstoffatome reduziert wird. Diese leicht erhöhte Aktivierungsenergie ist die Ursache der Selektivität zwischen den Hauptkristallebenen [100]:[110]:[111] von rund 48:14:1 [BZ95] bis hin zu 150:100:1 [SCHB90].

6.1.2 Ätzverhalten

Um die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften des Ätzprozesses für Silizium in Alkalilösung nachzuvollziehen, wurden zunächst die Ätzraten verschiedener Konzentrationen und ihre Temperaturabhängigkeiten überprüft. Die Proben wurden aus thermisch oxidierten und strukturierten Siliziumwafern hergestellt. Der Herstellungsprozess entspricht den entsprechenden Prozessschritten zur Herstellung der Imprintstempel, welche in Abschnitt 6.4.2 erläutert werden.

Die Ätzlösung wurde für jede Ätzreihe frisch angesetzt. Für die drei verschiedenen Konzentrationen wurde jeweils 11,2 g, 22,4 g bzw. 33,6 g KOH-Plättchen in 40 ml Wasser aufgelöst und – unterstützt durch den exothermen Lösungsvorgang – auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Ätzrate und das Ätzverhalten der verschiedenen Konzentrationen wurden im Temperaturbereich von 30 °C bis 80 °C überprüft. Leider wurde beim ersten Ansetzen der Ätzlösung die Volumenänderung der Lösung vernachlässigt, sodass natürlich nicht die gewünschten 5 M, 10 M und 15 M Lösungen hergestellt wurden. Die Konzentrationen wurden jedoch für die weiteren Versuche beibehalten und die korrekten Stoffmengenkonzentrationen berechnet, um die Ergebnisse mit Literaturwerten vergleichen zu können, deren Konzentration des Öfteren in $M = \frac{\text{mol}}{1}$ angegeben wird. Dazu kann die Dichte ρ_L der Lösung mit

$$\begin{aligned}\rho_L &= \rho_{H_2O} + w_{KOH}(\rho_{KOH} - \rho_{H_2O}) \\ &= \frac{m_{H_2O}}{m_L} \rho_{H_2O} + \frac{m_{KOH}}{m_L} \rho_{KOH}\end{aligned}\quad (6.8)$$

mit dem Massenanteil von KOH $w_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{m_L}$ und der Gesamtmasse der Lösung $m_L = m_{KOH} + m_{H_2O}$ hergeleitet werden. Bei bekannter Gesamtmasse ergibt sich das tatsächlichen Volumen V_L der Lösung zu

$$V_L = \frac{m_L}{\rho_L}, \quad (6.9)$$

womit sich schließlich die tatsächlichen Stoffmengenkonzentrationen zu

$$c_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{M_{KOH} V_L} \quad (6.10)$$

mit der molaren Masse von KOH $M_{KOH} = 56,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und der Dichte

Tabelle 6.1: Für die Berechnung der Ätzrate und für den Vergleich mit Literaturwerten wichtige Parameter der verschiedenen KOH-Konzentrationen

m_{KOH} [g]	m_{H_2O} [g]	w_{KOH} [%]	c_{KOH} [$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$]	c_{H_2O} [$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$]
11,2	40	21,9	4,8	53,2
22,4	40	35,9	8,8	48,8
33,6	40	45,7	12,0	44,5

$\rho_{KOH} = 2,04 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ berechnen lassen. Die wichtigsten Parameter für die in dieser Arbeit verwendeten Lösungen können Tabelle 6.1 entnommen werden.

Die aus jeweils 40ml Wasser hergestellten KOH-Lösungen wurden, wie auch die Aluminiumätze in der Titanstrukturierung, in einem Wasserbad, das 400ml fasst, erhitzt. Die Steuerung der Heizleistung erfolgt über einen Sensor im Wasserbad und einer separaten Temperaturkontrolle durch ein Quecksilberthermometer direkt in der Ätzlösung. Mit den Ätzreihen konnten folgende grundlegende Eigenschaften der KOH-Ätzlösung bestätigt werden:

Die temperaturabhängige Ätzrate R von Silizium in Kalilauge kann durch eine Gleichung der Form

$$R = k_0 [c_{H_2O}]^x [c_{KOH}]^y e^{-E_a/k_B T} \quad (6.11)$$

angegeben werden, mit dem Vorfaktor k_0 in $\frac{\mu\text{m}}{\text{h}} (\frac{\text{mol}}{\text{l}})^{-(x+y)}$, der die konstante Konzentration der Siliziumoberfläche und die Aktivierungsenergie der Reaktion beinhaltet [Ken90]. Zwischen der Ätzrate bei Raumtemperatur und bei 90 °C liegt somit mehr als eine Größenordnung Unterschied. Im Vergleich mit *Seidel et al.* [SCHB90], die ihre experimentellen Daten in guter Übereinstimmung mit Gl. 6.11 in der Form

$$R = 2480 [c_{H_2O}]^4 [c_{KOH}]^{1/4} e^{-E_a/k_B T} \frac{\mu\text{m}}{\text{h}} (\frac{\text{mol}}{\text{l}})^{-4,25} \quad (6.12)$$

mit $E_a = 0.595 \text{ eV}$ fanden, konnten die in dieser Arbeit bestimmten Ätzraten für Temperaturen von 30–80 °C qualitativ sehr gut bestätigt werden. In Abbildung 6.2 wurden hierzu die nach Gleichung 6.12 für die verschiedenen Konzentrationen berechneten Ätzraten den experimentell bestimmten Ätzraten gegenübergestellt. Im Bereich von 30 °C–50 °C

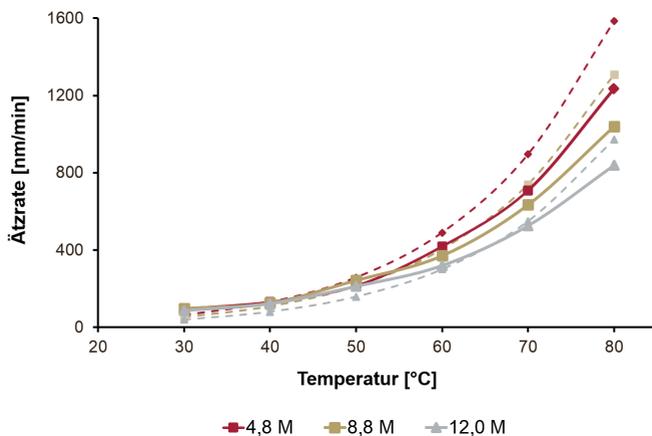


Abbildung 6.2: Silizium-Ätzraten in Alkalilauge. Dargestellt in durchgezogenen Linien sind die für 4,8 M, 8,8 M und 12,0 M Lösungen bei 30–80 °C experimentell bestimmten und in gestrichelten Linien die entsprechenden, nach der empirischen Formel von Seidel et al. (Gl. 6.12) berechneten Ätzraten in $\frac{nm}{min}$.

stimmen die berechneten mit den experimentellen Daten nahezu perfekt überein. Bei Temperaturen über 60 °C erkennt man jedoch eine generelle Abflachung der experimentell ermittelten Ätzraten. Dieser Effekt kann jedoch dem Versuchsaufbau zugeschrieben werden, da die Versuche nicht in einem Rückflusskolben durchgeführt wurden. Die Versuche wurden bei 30 °C begonnen und die Lösung dann sukzessive in 10 °C-Schritten erhitzt. Es ist davon auszugehen, dass sich die Konzentration der Lösung durch die Verdunstung des Wassers stetig erhöht hat. Für den späteren Herstellungsprozess wurde dieser Effekt ausgemerzt und die Ätzrate dadurch stabilisiert, dass die Lösung jeweils kurz vor dem Ätzen auf ihr Gewicht kontrolliert und gegebenenfalls um die entsprechende Menge Wasser aufgefüllt wurde.

Bei einer Steigerung der Konzentration konkurriert die Ätzwirkung der OH^- -Gruppen mit der passivierenden Eigenschaft der Hydratation der K^+ - und OH^- -Ionen. Betrachtet man dazu Gl. 6.2 genauer, so

erkennt man, dass in diesem Schritt Elektronen in das Leitungsband des Siliziumkristalls abgegeben werden. Die negative Ladung des Kristalls verringert nun die Diffusionsrate von weiteren OH^- -Ionen aus der Lösung an die Oberfläche, weshalb für den weiteren Ätzprozess die direkt an der Oberfläche entstehenden OH^- -Ionen aus Gl. 6.6 den dominanten Faktor darstellen. Diese können direkt eine Reaktion mit der Oberfläche eingehen, ohne zuvor die elektrostatische Barriere überwinden zu müssen. Bei steigender Konzentration werden jedoch zunehmend Wassermoleküle durch Hydratation an die Ionen gebunden. Da damit die Anzahl der freien, also nicht in Hydrat-Komplexen gebundenen Wassermolekülen abnimmt, sinkt die Ätzrate kontinuierlich mit steigender KOH-Konzentration.

Die Gleichmäßigkeit der resultierenden Strukturen hängt stark von der Konzentration ab. In Übereinstimmung mit *Zubel et al.* [Zub98] konnten bei einer Konzentration von 4,8 M deutlich mehr Artefakte in den Strukturen gefunden werden. Bei den 8,8 M und 12 M Konzentrationen waren die Seitenwände jedoch einheitlich glatt. Dieser Effekt ist auf eine höhere Anisotropie der höher-%igen Lösungen zurückzuführen, denn jegliche Unebenheiten die sich während des Ätzprozesses bilden, sind durch Kristallebenen mit höherer Ätzrate begrenzt.

Die Selektivität von KOH-Lösungen gegenüber SiO_2 und Si_3N_4 wurden mittels Ellipsometrie überprüft. Dazu wurden Proben mit einer 100 nm dicken Schicht SiO_2 bzw. Si_3N_4 in 8,8 M KOH-Lösung bei 60 °C gegeben. Die Schichtdicken wurden zuvor und nach einigen Minuten bis mehreren Stunden ermittelt. Bei Si_3N_4 waren die gemessenen Unterschiede der Schichtdicken so gering und unregelmäßig, dass keine konkrete Ätzrate bestimmt werden konnte. Es konnte lediglich eine Obergrenze von ungefähr $5 \frac{\text{Å}}{\text{h}}$ abgeschätzt werden. Für SiO_2 konnte eine wesentlich höhere Ätzrate von $110 \frac{\text{nm}}{\text{h}}$ aufgezeigt werden. Bei den größten hergestellten Pyramidenstrukturen betrug die Höhe der Pyramiden und somit die Ätztiefe 5 μm , was einer Ätzzeit von 12,5 min entspricht. Für diese Ätztiefe war somit eine Oxidschicht von 100 nm Dicke noch mehr als ausreichend, sodass für die Herstellung der invertierten Pyramiden problemlos thermisch oxidierte Wafer verwendet werden konnten.

Letztlich musste für den Prozess ein Kompromiss zwischen hoher Reproduzierbarkeit, hoher Qualität der erzeugten Strukturen und geringer Prozesszeit durch eine hohe Ätzrate gefunden werden. Um möglichst keine Artefakte an den Pyramiden vorzufinden, wurde eine 8,8M KOH-Lösung verwendet. Bei einer Temperatur von 60°C wies diese Lösung eine zufriedenstellend hohe Ätzrate von rund $400 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ auf. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur zu Gunsten der Ätzrate überwiegen die Nachteile der hohen Verdunstungsrate des Wassers aus der Ätzlösung und des Wasserbads. Denn ohne einen Rückflusskolben spielt für einen stabilen, reproduzierbaren Ätzprozess die Verdunstung des Wassers eine große Rolle. Betrachtet man zum Vergleich die einfachste empirische Näherung zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks von Wasser, die Magnus-Formel (hier nach *D. Sonntag* [Son90])

$$E_W = 6.112 e^{(17,62 \frac{T}{^\circ\text{C}})/(243,12 + \frac{T}{^\circ\text{C}})} \text{ hPa} \quad (6.13)$$

mit dem Sättigungsdampfdruck E_W und der Temperatur T in $^\circ\text{C}$, so erkennt man, dass E_W bei 90°C bereits 3,6 mal höher als bei 60°C ist. Es kann zwar davon ausgegangen werden, dass der Dampfdruck bei den Ätzversuchen durch den hohen KOH-Anteil merklich reduziert wurde, dennoch verdeutlicht dieser Vergleich den beobachteten und nicht zu vernachlässigenden Einfluss der hohen Verdunstungsrate auf die Konzentrationsstabilität der Ätzlösung. Bei der für den Prozess gewählten Temperatur von 60°C konnte die Konzentration hingegen über einen Zeitraum von über einer Stunde als nahezu konstant betrachtet werden.

6.2 Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung von Si_3N_4

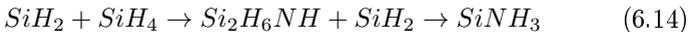
Die plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (engl.: plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD) ermöglicht es, auch auf bereits strukturierten und eventuell mit Metallen beschichteten Oberflächen eine isolierende Si_3N_4 -Schicht abzuscheiden. Der Vorteil der PECVD liegt dabei vor allem bei den relativ moderaten Prozesstemperaturen von ungefähr 250°C – 400°C und der gleichmäßigen Kantenbedeckung.

Tabelle 6.2: Dissoziationsenergien D_{298}^0 der Prozessgase CHF_3 , N_2 , NH_3 , N_2O , O_2 , SF_6 und SiH_4 [Lid09].

Bindung	[kJ/mol]	[eV]	Bindung	[kJ/mol]	[eV]
C-F	513,8	5,33	H-Si	293,3	3,04
C-H	338,4	3,51	N-N	944,8	9,79
F-S	343,5	3,56	N-O	631,6	6,55
H-N	338,9	3,51	O-O	498,4	5,17

6.2.1 Si_3N_4 -Abscheidung

Für die PECVD wird eine ähnliche Prozesskammer wie für das RIE verwendet. Der Unterschied besteht hierbei hauptsächlich in der invertierten Anordnung der Elektroden. Im Gegensatz zum RIE befindet sich die Probe zur Nitridbeschichtung auf der Anode. In dieser Anordnung treffen reaktive Radikale nur durch Diffusion und nicht durch das elektrische Feld beschleunigt auf die Substratoberfläche. Die physikalische Sputterwirkung kann bei dem Abscheideprozess daher als vernachlässigbar angesehen werden. Als Prozessgase wurden Silan SiH_4 und Ammoniak NH_3 verwendet. Da SiH_4 sich bereits bei Konzentrationen von über 4% spontan an Luft entzündet, wurde eine verdünnte Mischung von 98:2 $N_2:SiH_4$ verwendet. Mit einer mittleren Bindungsenergie D_{298}^0 bei 298 °K von 9,79 eV (s. Tabelle 6.2 [Lid09]) kann N_2 als inertes Ballastgas betrachtet werden, dessen Anteil am Prozessgas somit keinen Einfluss auf den Abscheideprozess hat. Nach *Claassen et al.* [CVWW85] können die im Plasma entstehenden SiH_2 und NH Radikale nach dem Schema



im Plasma mit sich selbst bzw. mit Silan reagieren, oder durch ihre zwei ungepaarten Elektronen in die vorhandenen Si-H Bindungen an der Substratoberfläche eingebaut werden. Die sich auf diese Weise bildende Si_3N_4 -Schicht enthält einen relativ hohen Anteil von Wasserstoff. Durch thermische Energie oder Ionenbeschuss können die H-N bzw. H-Si Bindungen aufgebrochen werden, sodass eine N-Si Bindung entstehen kann während der abgespaltene Wasserstoff aus der Schicht diffundiert (siehe Abbildung 6.3).

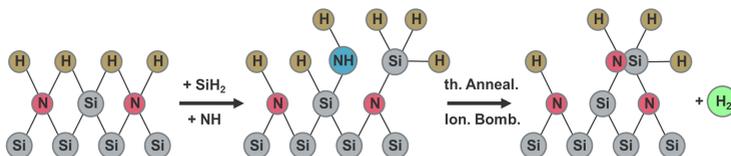


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des Schichtwachstums in der plasmaunterstützten Gas-Phasen-Abscheidung von Siliziumnitrid aus den Reaktionsgasen Silan und Ammoniak. Nach [CVWW85]

6.2.2 Schicht-Eigenschaften

Die wesentlichen Eigenschaften der Si_3N_4 -Schicht, die durch den Abscheidungsprozess beeinflusst werden, sind ihre Ätzwiderstandsfähigkeit gegenüber Alkali- und HF-Ätzlösungen sowie der mechanische Stress, unter dem die Schicht steht. Für eine bestimmte Gaszusammensetzung und einen konstanten Gasfluss können diese Eigenschaften durch die Parameter Prozessleistung und Temperatur des Substrats variiert werden.

Die Prozessleistung wirkt sich direkt auf die Abscheiderate von Si_3N_4 aus und bestimmt die Energieverteilung der im Plasma enthaltenen Ionen. Die Prozessleistung hat somit Einfluss auf den Effekt der Ionenimplantation, welcher bei hohen Plasmaleistungen dominant werden kann. *Kobayashi et al.* [KOH92] zeigten eine Verschiebung des mechanischen Stresses der Schichten von einer Zugspannung hin zur Druckspannung mit nahezu linearer Zunahme mit der Leistung ab 100 W. Dieser Effekt konnte jedoch nur für H_2 -haltige Prozessgase demonstriert werden. Da in der verwendeten Anlage keine separate H_2 -Leitung installiert wurde und die Prozessbedingungen deutlich unter 100 W gehalten wurden, spielt der Effekt der von ihm beschriebenen Ionenimplantation in dieser Arbeit keine Rolle.

Für die Eigenschaften der Si_3N_4 -Schicht ist also die Substrattemperatur der entscheidende Parameter. Der Einfluss der Temperatur auf die Verspannung der Schicht ist dabei durch zwei Faktoren gegeben: zum einen führt der unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient

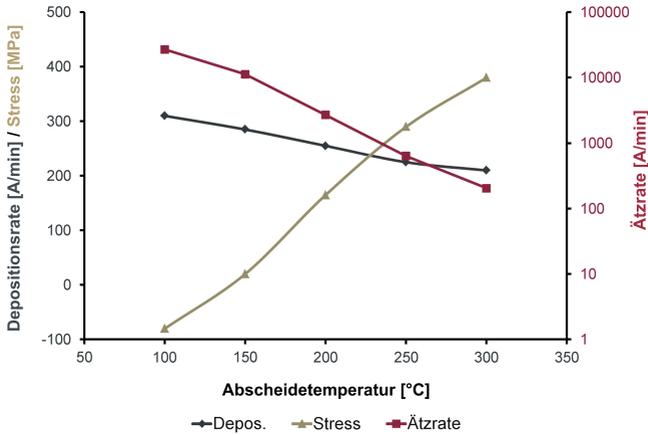


Abbildung 6.4: Temperaturabhängige Verspannung, Ätzrate in Alkalilösung und Depositionsrate von Si_3N_4 -Schichten in der Oxford PlasmaLab 80 Plus (960 sccm Silan (2% in N_2), 20 sccm Ammoniak, 20 W Plasmaleistung, 1 mTorr Prozessdruck) nach [Grä96]. Die Verspannung der Si_3N_4 -Schicht kann durch Temperaturvariation von leichter Druck- bis hin zu deutlich stärkerer Zugspannung variiert werden. Besonders großen Einfluss hat die Abscheidetemperatur jedoch auf die Ätzrate, deren Skala hier logarithmisch dargestellt ist.

für PECVD Si_3N_4 (1,4–2,2 ppm bei 120 °C bzw. 320 °C Abscheidetemperatur [HC04]) und Silizium (2,6–3,2 ppm für [100]-Silizium bzw. Silizium bei Raumtemperatur [Rob81; RS80]) zu einem systematischen Stress in der Schicht, zum anderen entsteht jedoch durch den Einbau von Wasserstoff und dessen temperaturabhängiger Desorption im Verlauf der Deposition bzw. während eines Annealing-Schritts auch ein intrinsischer Stress in der Schicht. Betrachtet man den von *Hughey et al.* [HC04] bestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten für mittels PECVD abgeschiedenes Si_3N_4 , was den in dieser Arbeit verwendeten, bei 300 °C erzeugten Si_3N_4 -Schichten sehr nahe kommt, so müsste sich nach dem Abkühlen der Proben durch den im Vergleich zum Silizium geringeren Ausdehnungskoeffizienten der Schicht eine Druckspannung aufbauen. Wie in Abbildung 6.4 zu erkennen ist, widerspricht dies

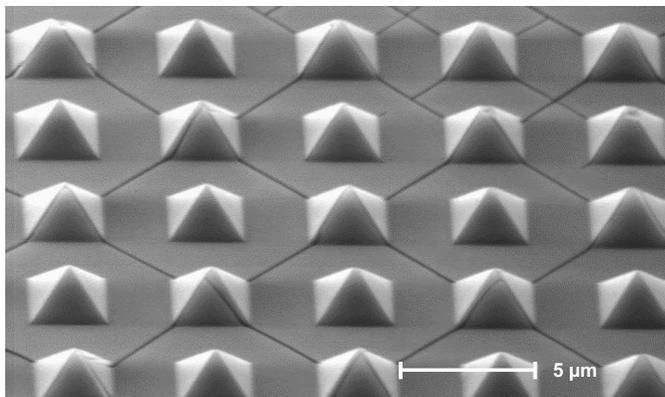


Abbildung 6.5: SEM-Aufnahmen eines Pyramiden-Arrays mit den typischen Rissen im Fall einer zu dick abgeschiedenen Si_3N_4 -Schicht.

jedoch den Beobachtungen von *Wolfgang Gräbel* [Grä96] an den in der hier verwendeten PECVD-Anlage hergestellten Si_3N_4 -Schichten. Ein positiver Wert für den Stress bedeutet hier Zugspannung. In Übereinstimmung mit diesen Messungen zeigt Abbildung 6.5 Aufnahmen von typischen Defekten an Si_3N_4 -Pyramiden. Es ist deutlich zu sehen, dass die Kanten der Pyramiden die mechanische Schwachstelle der Strukturen darstellen. Die Risse in den Kanten der Pyramiden weisen auf einen Defekt aufgrund einer zu hohen Zugspannung hin. Eine Druckspannung hätte im Gegensatz zu den hier abgebildeten Defekten eher ein Abplatzen der Schicht zur Folge.

Die Verspannung der Si_3N_4 -Schicht durch unterschiedliche mechanische Eigenschaften von Silizium und dessen Nitrid fallen hier also nicht wesentlich ins Gewicht. Die typischerweise auftretende Zugspannung kann statt dessen durch den hohen Wasserstoffgehalt der Si_3N_4 -Schicht erklärt werden. Wie bereits erwähnt, können die Bindungen des während des Schichtwachstums eingebauten Wasserstoffs durch Zufuhr von thermischer Energie aufgebrochen und durch Si-Si-Bindungen ersetzt werden, sodass der dabei frei werdende Wasserstoff nun aus der Schicht diffundieren kann. Dadurch ändert sich jedoch nicht

nur die Stöchiometrie der Schicht. Die Si_3N_4 -Schicht wird durch die neuen Si-Si-Bindungen kompakter, sodass sich deren Volumen verringert und damit zu einer Verringerung der Schichtdicke sowie zu der hier beobachteten Zugspannung führt.

Dieser Effekt erklärt auch, warum die Defektdichte auf den Pyrexsubstraten, d.h. nach dem anodischen Bondprozess, zunahm, was besonders deutlich an der SEM-Aufnahme in Abbildung 6.5 zu sehen ist. Bei der abgebildeten Probe liefen die Risse in Richtung der Pyramidenkanten über die gesamte Probenfläche hinweg. Das Substrat wird im Bondprozess, wie im Abschnitt zum anodischen Bonden erklärt wird, auf ungefähr 400°C erhitzt. Dieser Prozess kann somit mit den Beobachtungen von *Gräbel* zu Annealing-Schritten von PECVD- Si_3N_4 -Schichten verglichen werden, in denen *Gräbel* zeigte, dass Proben, die zuvor unter Druckspannung standen, nach einem Annealing-Schritt Zugspannung aufwiesen. D.h. auch nach der Deposition kann die Zusammensetzung und somit auch die Verspannung der Si_3N_4 -Schicht noch durch weiteres Tempern beeinflusst werden. Eine Optimierung der Parameter zur Abscheidung eines Low-Stress-Films war also im Rahmen der hier betrachteten Parametervariationen und in Anbetracht der erforderlichen Temperaturen im Bondprozess durch den großen Einfluss eines solchen Annealing-Schritts wenig erfolgversprechend.

Für den Abscheideprozess wurde stattdessen besonderes Augenmerk auf die Ätzrate in Alkalilösung gelegt. Abbildung 6.4 zeigt hier eine Variation von einigen $\frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ für bei 100°C abgeschiedene Si_3N_4 -Schichten bis hin zu wenigen zehn $\frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ bei 300°C und ansonsten identischen Prozessparametern. Damit die Spitzen der Pyramiden in dem zur Freilegung der Si_3N_4 -Strukturen benötigten Ätzschritt in KOH-Lösung nicht zu stark abgestumpft werden, war also eine möglichst hohe Substrattemperatur während des Abscheideprozesses wünschenswert. Für die Herstellung der Pyramidenstrukturen wurden deshalb die Prozessparameter auf 300°C , 30 W 1 mTorr, 19,2 sccm Silan und 14,6 sccm Ammoniak festgelegt. Hier ist bereits der Anteil von nur 2 % Silan im Stickstoff und der Konversionsfaktor von Ammoniak für thermische Mass-Flow-Controller (MFC) berücksichtigt, was in den Angaben von *Gräbel* wahrscheinlich nicht der Fall war. Die Ätzrate der so abgeschiedenen Si_3N_4 -Schichten von unter $5 \frac{\text{Å}}{\text{h}}$ in 8,8 M KOH-Lösungen bei Raumtemperatur zeigten

sich in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [WM96]. Die Pyramiden wurden für den Vergleich mit den Zellversuchen, die zu großen Teilen auf den Substraten mit $3 \times 3 \times 5 \mu\text{m}^3$ und $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ *SU-8*-Pforten durchgeführt wurden, mit einer maximalen Höhe von $5 \mu\text{m}$ hergestellt. Mit einer Silizium-Ätzrate von ungefähr $30 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ bedeutet dies, dass die Si_3N_4 -Spitzen - vom Freilegen der Spitzen an bis zum Erreichen der Basis der Pyramiden - der KOH -Lösung für ungefähr 3 h ausgesetzt waren. Bei den gemessenen Ätzraten von unter einem Nanometer pro Stunde kann das ursprüngliche Siliziumsubstrat somit entfernt werden, ohne die Qualität der Si_3N_4 -Strukturen nennenswert negativ zu beeinflussen.

6.3 Anodisches Bonden

Der letzte Schritt zur Herstellung von Si_3N_4 -Pyramiden ist die Übertragung der in Silizium hergestellten invertierten Pyramiden auf Pyrex-Glas. Dies geschieht mittels anodischen Bondens, einer Schlüsseltechnologie in der Fabrikation und Verpackung von Mikrosensoren und -aktoren. Anodisches Bonden ist dabei eine von drei grundsätzlichen Möglichkeiten, die bis heute entwickelt wurden, um verschiedene Substrate miteinander zu versiegeln.

Angetrieben wurde die Technologie ursprünglich vor allem durch die Entwicklung von Drucksensoren. Eine der frühen Methoden war dabei das eutektische Bonden von Silizium an Silizium mittels einer verbindenden Goldschicht. Bereits bei einer Temperatur von 370°C bildet sich eine Gold-Silizium-Legierung, die die aufeinander gepressten Siliziumwafer durch die Zwischenschicht fest miteinander verbindet. Dadurch ist diese Methode kompatibel zur herkömmlichen IC-Technologie, denn das häufig als Interconnect eingesetzte Aluminium besitzt eine wesentlich höhere eutektische Temperatur von ungefähr 570°C .

Ein ähnlicher Prozess ist das Glass-Sealing, bei dem ein aufgebracht Glas, z. B. Spin-on-Glass, als Zwischenschicht benutzt wird. Erhitzt man das zusammengedrückte Schichtsystem über die Glasktemperatur der gewählten Zwischenschicht, so bildet sich auch zwischen dem Glas und dem zweiten Substrat eine starke mechanische Bindung aus.

Ein weiterer Prozess zur dauerhaften Verbindung zweier Substrate ist durch das Silicon-Fusion-Bonding gegeben. Hier werden zwischen gründlichst gereinigten Siliziumsubstraten mit hydrophiler Oberfläche bei sehr hohen Temperaturen von ungefähr 1100 °C Si-O-Si-Bindungen gebildet [KPN⁺96]. Eine Abwandlung hiervon ist die Silicon-on-Insulator Technik. Hier werden bereits oxidierte Wafer, wobei auch eine natürliche Oxidschicht bereits ausreichend ist, in oxidierender Atmosphäre auf 700 °C–1050 °C geheizt. Durch den bei der Oxidation konsumierten Sauerstoff entwickelt sich ein Vakuum zwischen dem Waferpaar, wodurch die Wafer fest aneinandergespreßt werden [Las86]. So kommt es genauso wie beim zugrundeliegenden Silicon-Fusion-Bonding zwischen den beiden Oberflächen mit ihren Si-OH Endgruppen nach dem Schema



zur Polymerisation der Silanverbindungen und somit zu einer festen Verbindung der Wafer [Bar90]. Die Polymerisation setzt zwar schon bei Temperaturen von unter 300 °C ein, jedoch kommt es dabei zur Bildung wasserhaltiger Kavitäten. Bei Temperaturen von 300 °C–800 °C dissoziiert dann das Wasser, sodass der Wasserstoff durch die Wafer diffundieren kann und die Kavitäten verschwinden. Erst bei Temperaturen von über 800 °C wird der Sauerstoff in das Kristallgitter eingebaut und trägt somit zu den Si-O-Si Bindungen bei.

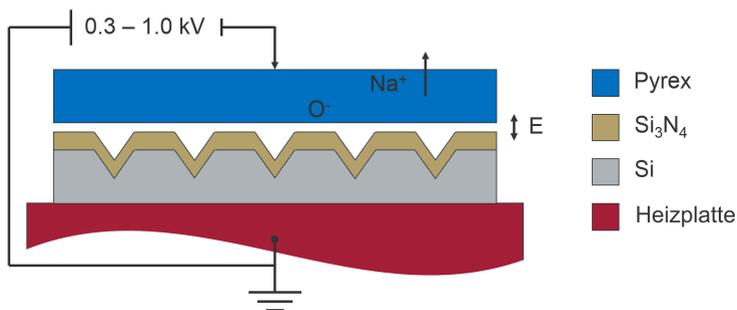
Der wichtigste Aspekt bei der Auswahl des verwendeten Bond-Verfahrens ist jedoch die Notwendigkeit, den Siliziumwafer als Templat der invertierten Pyramiden selektiv entfernen zu können, während bei der Verpackungstechnik von mikromechanischen Systemen meist eine Kavität zwischen zwei Siliziumsubstraten erhalten werden soll. Das anodische Bonden bietet hier die Möglichkeit der direkten Verbindung mit einem Pyrexwafer, welcher ebenso wie Si₃N₄ von Alkalilösungen kaum angegriffen wird.

6.3.1 Prozessgrundlagen

Pyrex 7740 ist ein Borsilikatglas, welches speziell für das anodische Bonden mit Silizium zugeschnittene Eigenschaften aufweist. So ist ein thermischer Ausdehnungskoeffizient, der dem des Siliziums entspricht, absolut entscheidend für die Qualität des Bonds. Pyrex weist bis un-

Tabelle 6.3: Zusammensetzung von Pyrex 7740 Borsilikatglas [PG13].

SiO ₂	81 %
Na ₂ O	4,0 %
K ₂ O	0,5 %
B ₂ O ₃	13 %
Al ₂ O ₃	2 %

**Abbildung 6.6:** Schematische Abbildung des Aufbaus zum anodischen Bonden.

gefähr 300 °C einen konstanten Ausdehnungskoeffizienten von 3,25 ppm auf [PG13], der nahezu identisch mit dem von Silizium ist [RS80]. Erst bei Temperaturen über 400 °C steigt der Ausdehnungskoeffizient deutlich an [Cor87].

Die typische Zusammensetzung von Pyrex wird in Tabelle 6.3 dargestellt. Der funktionell entscheidende Bestandteil von Pyrex ist dabei der vergleichsweise hohe Na₂O-Anteil.

Wie in Abbildung 6.6 dargestellt, befindet sich das Silizium-Substrat beim anodischen Bonden generell auf der geerdeten Heizplatte bzw. der beheizbaren Anode. Das Pyrexglas in Form eines Wafers oder eines mit Pyrex beschichteten Substrats wird leicht auf den Siliziumwafer gepresst. Der erforderliche Druck kann dabei wie hier dargestellt direkt über die Kathode ausgeübt werden. Werden nun die beiden Substrate auf über 350 °C aufgeheizt, so liegen im Pyrex die Na⁺-Ionen nahezu

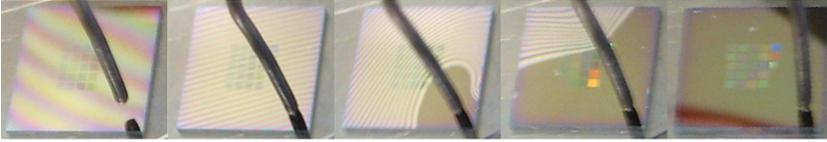


Abbildung 6.7: *Aufnahmen eines Bondprozesses: von links nach rechts erkennt man sehr schön die Newtonschen Ringe beim Aufeinanderlegen der Proben bzw. bei leichtem Druck mit der Punktelektrode, sowie die Ausbildung der Bondfläche und deren Ausbreitung über die gesamte Probe hinweg.*

vollständig dissoziiert vor. Wird nun ein externes elektrisches Feld an die Wafer angelegt, so wandern die hoch beweglichen Na^+ -Ionen zur Kathode, wo sie durch die Aufnahme eines Elektrons neutralisiert werden. Die bei diesen Temperaturen noch unbeweglichen O^{2-} -Ionen verbleiben hingegen ortsfest. Es entwickelt sich somit eine dünne, negativ geladene Grenzschicht an der dem Siliziumwafer zugewandten Pyrexoberfläche.

Werden die Natriumionen bei einer Temperatur von über 350°C gemäß [PS60] als frei beweglich im Pyrex angenommen, so kann das System als metallischer Plattenkondensator betrachtet werden. Somit fällt nahezu die gesamte angelegte Spannung an dem isolierenden Bereich zwischen den beiden Oberflächen, d. h. am Luftspalt und der später noch zu betrachtenden Nitridschicht ab. Aufgrund des sehr geringen Abstands der beiden Oberflächen bildet sich ein starkes elektrisches Feld zwischen diesen aus. Der Abstand der Oberflächen kann dabei auf den Bereich der optischen Wellenlänge abgeschätzt werden, da Newtonsche Ringe sichtbar sind sobald das Pyrexsubstrat auf das Waferstück gelegt wird (siehe Abbildung 6.7). Nimmt man also für die Dicke des Luftspalts etwa einen μm an, so ergibt sich für eine Spannung von 450 V bereits eine beachtliche Feldstärke von $4,5 \cdot 10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$.

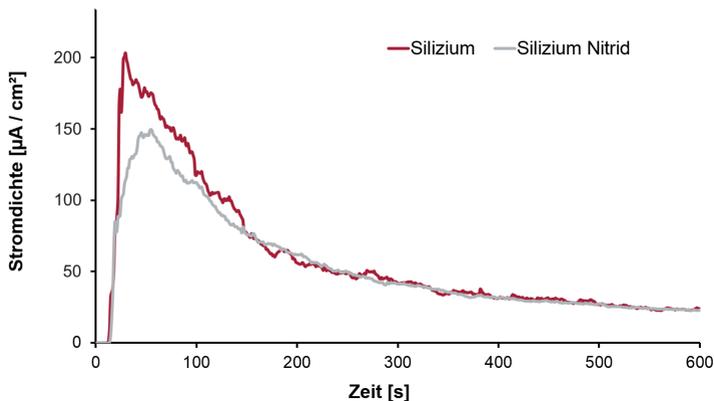


Abbildung 6.8: Messung der Bondstromdichte für 1 cm^2 große Pyrex- und Siliziumsubstrate. Die Kurven sind über je 10 Bondprozesse mit blanken Siliziumstücken bzw. mit inversen Pyramiden strukturierten und mit $100 \text{ nm Si}_3\text{N}_4$ beschichteten Substraten gemittelt. Vergleicht man die Fläche unter den Kurven, welche letztlich auf die Anzahl der am Bondprozess beteiligten Atome rückschließen lässt, so lässt sich eine nur geringfügig geringere Bondstärke der mit Si_3N_4 beschichteten Proben erwarten.

Durch die resultierende Kraft auf die beiden Oberflächen wird deren Abstand zueinander weiter verringert, wodurch sich wiederum die Kapazität des Systems sowie die Feldstärke zwischen den Grenzflächen erhöht und zudem die Natriumwanderung weiter vorangetrieben wird. Sobald sich die beiden Oberflächen mechanisch berühren, d. h. großflächiger als die vereinzelt Kontaktpunkte beim bloßen Aufeinanderlegen der Substrate, erreicht das System sein Gleichgewicht zwischen der angelegten negativen Spannung und der negativ geladenen Grenzschicht der ortsfesten Sauerstoffionen und die Natriumwanderung kommt zum Stillstand. Diese erste Phase des Bondprozesses gleicht daher im Wesentlichen dem Aufladevorgang eines Kondensators (siehe Abbildung 6.8).

In der zweiten Phase werden die Wasserstoffbindungen, die sich zwischen den hydrophilen Oberflächen ausbilden sobald diese aufeinander gelegt werden, zunehmend durch Siloxanbindungen (Si-O-Si) ersetzt. Durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den adsorbierten Wassermolekülen beider Oberflächen entsteht dabei zunächst eine nur wenige Moleküle dünne Wasserschicht zwischen den zwei Substraten. Bei einer Bondtemperatur von über 350 °C ist es für die Wassermoleküle energetisch günstiger, SiOH-OHSi Bindungen auszubilden und Wassercluster in Form ringförmiger Tetramere abzuspalten. Der durch das starke elektrische Feld auf die Grenzschrift ausgeübte Druck führt dann zur Bildung der Siloxanbindungen unter Abgabe eines Wassermoleküls. Die Siloxanbindungen definieren letztlich den Abstand von 1,6 Å der beiden Oberflächen [STG89]. In diesem geringen Abstand ist die elektrische Feldstärke stark genug um die bis dahin ortsfesten Sauerstoffionen zu mobilisieren. Diese wandern nun zur geerdeten Siliziumoberfläche, wo sie unter Abgabe eines Elektrons mit den Siliziumatomen reagieren und eine chemische Bindung eingehen können. Dieser Reaktionsstrom bestimmt den Stromverlauf im weiteren Bondprozess (siehe Abbildung 6.8). Die Fläche unter der Bondstromkurve kann deshalb als Maß für die Anzahl der am Bondprozess beteiligten Atome angesehen werden.

Befindet sich eine Si₃N₄-Schicht auf der Siliziumoberfläche stellt diese ein Dielektrikum dar, an dem nun ein Teil der Spannung abfällt. Das Verhältnis des Drucks, der die Substrate mit Si₃N₄-Schicht zusammenpresst, zum Druck ohne Si₃N₄-Schicht verhält sich demnach wie

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\epsilon_{SiN} d_0}{\epsilon_{SiN} d_0 + \epsilon_0 d_{SiN}} \right)^2 \quad (6.16)$$

mit der Spaltbreite d_0 im Fall einer unbeschichteten Siliziumoberfläche und den Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 für den Spalt und ϵ_{SiN} für die Si₃N₄-Schicht [PELT98]. Der Anpressdruck ist somit bei beschichteten Oberflächen reduziert, was dazu führen kann, dass die Bondreaktion erst bei erhöhten Bondspannungen einsetzt. Die Fähigkeit zur chemischen Bindung wird durch die Si₃N₄-Oberfläche hingegen nicht wesentlich beeinträchtigt. Besonders verständlich ist dies für die in dieser Arbeit hergestellten Si₃N₄-Schichten, da bei mittels PECVD hergestellten Schichten nicht von einem stöchiometrischen Verhältnis von 3:4 auszugehen ist und mit einer Vielzahl von Fehlstellen gerechnet werden muss.

Auf diese Basis stützten sich deshalb auch die Überlegungen in [LFK⁺12], wie sich eine im Vergleich zu reinen Siliziumoberflächen erhöhte Bondstromdichte an den gebondeten Pyramidenarrays erklären lässt. Leider stellte sich im Verlauf der Arbeit heraus, dass es sich dabei wohl eher um eine ungünstige Vorbehandlung des Siliziums handelte. Die betroffenen Proben wurden zwar wie die Pyrexsubstrate in einer Piranha-Lösung mit $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 2:1 bei 110°C gereinigt, dann jedoch zunächst in einem Wassergefäß bereitgehalten und vor dem Bondprozess mit Stickstoff getrocknet, wohingegen die Pyrexsubstrate vor ihrer Verwendung mit fließendem Reinstwasser und IPA abgespült wurden. Durch den reduzierten Reinigungsprozess der Siliziumsubstrate, die direkt aus der Waferbox entnommen als bereits sauber angenommen wurden, ist es wahrscheinlich, dass während des Schritts zur Hydrophilisierung der Oberfläche in Piranha-Lösung Nanopartikel erzeugt wurden, die anschließend nicht ausreichend von der Oberfläche abgespült wurden und so zu einer Reduktion des Bondstroms führten [CNM⁺98]. Nachfolgend wurden die Siliziumsubstrate deshalb genauso sorgfältig wie Pyrexsubstrate mit viel Reinstwasser und IPA abgespült, wodurch sich die Streuung der Stromdichten reduzierte und die Stromdichte im Mittel wie erwartet über der der strukturierten Si_3N_4 -Proben lag.

6.4 Nano-Imprint-Lithographie

Nachdem die bisher vorgestellten Proben soweit mittels Photolithographie hergestellt (*SU-8*) oder durch Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert wurden (Silizium-, Titan-Proben), wurde für die Herstellung der Pyramiden-Arrays die UV-Nano-Imprint-Lithographie erprobt und optimiert. Dazu stand ein UV-NIL Upgrademodul des Karl Süss Maskaligners *MA/B6* zur Verfügung. Das Upgrade besteht aus einer Erweiterung der Software des *MA/B6* und der benötigten Hardware, welche einen Stempelhalter, einen Probenhalter und eine zusätzliche Kontrolleinheit für die zusätzlichen Vakuum- und Druckluft- bzw. Inertgasanschlüsse umfasst.

Für den Imprintprozess wird ein Substrat mit Haftvermittler und Imprintresist belackt. In dieser Arbeit kamen dafür der Haftvermittler *mr-APS1* und der UV-NIL Resist *UV-Cur 21* (beide von MicroResist GmbH, Berlin) zum Einsatz. Am UV-NIL Modul wird der Stempel, bestehend aus einem $60 \times 60 \times 6 \text{ mm}^3$ großen, strukturierten (oder wie in Kapitel 6.4.1 modifizierten) Quarzblank in den Stempelhalter eingespannt (siehe Abbildung 6.9).

Nach einem Keilfehlerausgleich (engl.: wedge-error-compensation; WEC), auf den weiter unten näher eingegangen wird, werden Stempel und Substrat auf einen zuvor in der Software definierten Abstand gebracht indem der Probenhalter nach oben gefahren wird. In einem Abstand von typischerweise $100 \mu\text{m}$ kann die Probe durch Verschieben in der Ebene und Drehen um die Vertikale zum Stempel ausgerichtet werden. Danach werden die äußeren Gummilippen mit Druckluft aufgeblasen, um die Prozesskammer zu versiegeln. Die Prozesskammer kann nun entweder zunächst mit Inertgas (in unserem Aufbau N_2) gespült werden oder direkt evakuiert werden. Stempel und Substrat werden in diesem Schritt von drei Distanzhaltern auf Abstand gehalten.

Nach der eingestellten Evakuierungszeit werden dann Stempel und Substrat in Kontakt gebracht. Für den Anpressdruck des Stempels ist dabei die Druckdifferenz zwischen Prozesskammer und Stempelkammer entscheidend. Diese kann durch die Vakuumsteuerung an der Prozesskammer und durch einen Druckluftanschluss an der Stempelkammer

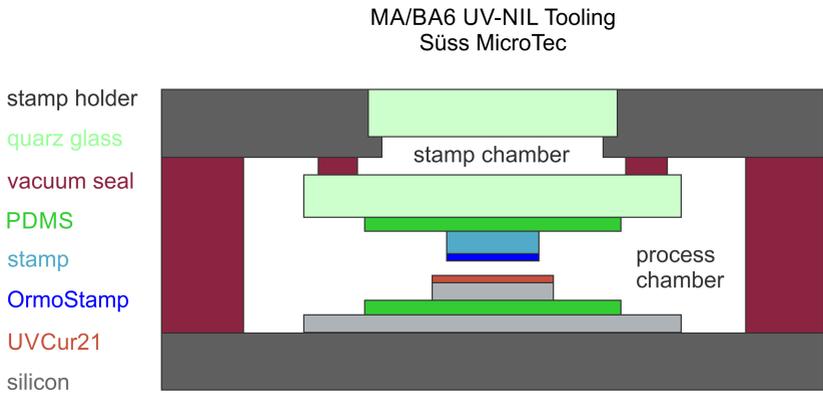


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des UV-NIL Imprint Moduls für einen Karl Süss Maskaligner MA/B6. Die Prozesskammer kann mit Inertgas gespült und anschließend evakuiert werden, um Luft-einschlüsse zu vermeiden. Über den Druck in der Stempelkammer wird die Anpresskraft des Stempels geregelt. Weitere Prozessparameter werden über die Software des MA/B6 gesteuert.

manuell eingestellt werden. Die Anpresszeit wird ebenso wie die nachfolgende Belichtungszeit bereits vor dem Prozess über die Software des MA/B6 eingestellt. Nach dem Aushärten des Imprintlacks durch UV-Bestrahlung können Probe und Stempel separiert werden. Dies kann sowohl manuell geschehen als auch automatisch. Im automatischen Modus wird zunächst die Stempelkammer evakuiert und die Prozesskammer geflutet, während die Probe und der Quarzblank durch Vakuum an den entsprechenden Haltern fixiert bleiben. Durch den nun invertierten Druckunterschied sollten sich Probe und Stempel trennen. Der Probenhalter fährt danach in die Ausgangsposition zurück und die Probe kann entnommen werden. Im manuellen Modus wird die Probe nicht am Probenhalter fixiert und der Tisch direkt nach der Belichtung abgesenkt. Die Probe klebt nun typischerweise noch an der Unterseite des Stempels. Dieser kann dann entnommen und vorsichtig von der Probe getrennt werden.

6.4.1 PDMS-Folien für die UV-NIL

Dieses UV-NIL Modul ist für die Verwendung mit 3 Zoll Wafern optimiert, lässt jedoch auch die Verwendung von wesentlich kleineren Proben bis $14 \times 14 \text{ mm}^2$ zu. Bei kleineren Proben als einem 3 Zoll Wafer wurden jedoch deutliche Probleme mit der WEC sichtbar. Das Modul ist dafür ausgelegt, bei 3 Zoll Proben drei Fähnchen (engl.: flags) mit genau definierten Distanzkugeln zwischen Wafer und Stempel außerhalb des zu strukturierenden Bereichs zu platzieren und daran die WEC durchzuführen. Die Flags werden danach wieder zur Seite geklappt und der Imprintprozess durchgeführt. Dieses Verfahren funktioniert soweit zwar sehr gut, kann bei kleinen Proben, vor allem wenn sie wie im Rahmen dieser Arbeit nicht über einen unstrukturierten Rand verfügen sollen, jedoch nicht angewendet werden. Das Modul erlaubt in diesem Fall eine WEC an einem Substrat-Dummy. Dazu wird zuerst ein unlacktes, aber sonst identisches Substrat unter dem Stempel platziert. Das Modul führt nun einen Imprintvorgang ohne Belichtung durch, um die WEC über den Kontakt der beiden Oberflächen einzustellen.

In der Praxis ließen sich mit diesem Verfahren kleine Proben nicht reproduzierbar ganzflächig imprinten. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein Imprint-Setup für das Karl Süss UV-NIL Modul entwickelt, mit dem es möglich war, auch bei Proben von der Größe des offiziellen Limits und sogar noch kleinerer Proben mit $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten. Motiviert war dieses Setup jedoch nicht nur durch die ansonsten unbefriedigenden WEC, sondern auch durch den Wunsch, möglichst kostengünstige Stempel verwenden zu können. So liegen die Preise für unbearbeitete Quarz-Maskblanks für das UV-NIL Modul bereits bei ca. 600 €/Stk. Dieser Preis steigt mit bereits strukturierter Mesa, einem erhobenen Plateau und damit die tatsächliche Stempelfläche, auf rund 1.200 €/Stk (IMS-Chips; Stand 2012). Ein kommerzieller Stempel mit $14 \times 14 \text{ mm}^2$ strukturierter Fläche erreicht so schnell eine Preisregion weit über 5.000 €. Da in dieser Arbeit Verfahren zur Herstellung von gezielt modifizierbaren Oberflächenstrukturen untersucht werden sollten, was eine Vielzahl von Stempeln erfordert, mussten die Stempel selbst hergestellt werden können und möglichst eine Wiederverwendung des Maskblanks erlauben.

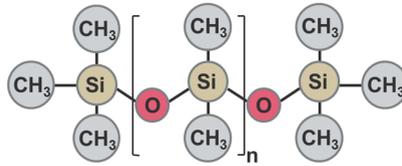


Abbildung 6.10: Strukturformel von PDMS

Mit der Einführung von PDMS-Folien sowohl als Bestandteil des Probenhalters als auch zur Fixierung des auf Glas strukturierten Stempels konnten die Herausforderungen einer erfolgreichen und reproduzierbaren WEC sowie der Möglichkeit zur Verwendung von unabhängig vom Quarzblank hergestellten Stempeln gemeistert werden. Poly(dimethylsiloxan) (PDMS; $(C_2H_6OSi)_n$) ist ein ungiftiges, chemisch inertes anorganisches Polymer (siehe Abbildung 6.10). Unter anderem findet es in der Lebensmittelindustrie und Medizin als Schaumverhüter bzw. Entschäumer Verwendung. PDMS wird jedoch auch für die Herstellung von Stempeln für die Soft-Nano-Imprint-Lithographie verwendet [BPR⁺04; CCC⁺05; HMAK09]. Hervorzuheben sind dabei die gute Transparenz des Materials von $> 85\%$ für Wellenlängen von 340 nm bis 600 nm und die geringe freie Oberflächenenergie, die eine problemlose Separation des PDMS-Stempels und des ausgehärteten NIL-Lacks garantiert.

Das in dieser Arbeit verwendete PDMS wurde von der Firma Dow Corning GmbH, Wiesbaden unter dem Markennamen *Sylgard 184* (eingetragenes Warenzeichen) bezogen. *Sylgard 184* wird als Zwei-Komponenten-Set, bestehend aus einer viskosen Lösung mit niedermolekularem PDMS und einem Vernetzungskatalysator, geliefert. Das Material wurde nach Anleitung in der Produktinformation der Dow Corning GmbH [Dow08] zur Verarbeitung im Verhältnis 10:1 PDMS:Katalysator angerührt. Um die durch den Mischungsprozess unvermeidbaren Luftblasen zu entfernen, wurde die angesetzte PDMS-Mischung zum Ausgasen für einige Minuten in eine Vakuumkammer gegeben.

Ein paar Tropfen PDMS wurden dann zwischen zwei mit F_{13} TCS-antihaftbeschichteten Siliziumwafer gegeben und mit einem großflächigen Gewicht gleichmäßig beschwert. Einige Pyrex-Waferstücke mit einer Dicke von $230\ \mu\text{m}$ dienten dabei als definierte Distanzhalter. Das PDMS wurde anschließend auf einer Heizplatte bei $80\ ^\circ\text{C}$ über Nacht ausgeheizt. Dabei findet eine radikalische Vernetzungsreaktion statt, die das PDMS aushärten lässt. Die vollständig vernetzten PDMS-Folien konnten nach vorsichtigem Trennen der Siliziumwafer abgezogen und für die UV-NIL verwendet werden. Dazu wurden die PDMS-Folien, wie in Abbildung 6.9 ersichtlich, auf einen gründlich gereinigten Siliziumwafer und den Quarzblank gelegt. Auf den PDMS-Folien wiederum wurden nun zum einen der Stempel und zum anderen das belackte Substrat fixiert. Da PDMS sehr gut an glatten Oberflächen haftet, ist keine weitere Behandlung der Oberflächen nötig.

Zur blasenfreien Anordnung der PDMS-Folien und der Probe bzw. des Stempels wurden die PDMS-Folien mit IPA befeuchtet, sodass sich diese leichter auf den Oberflächen verschieben ließen und die Blasen herausgestrichen werden konnten. Bei $60\ ^\circ\text{C}$ auf der Heizplatte verdunstete das IPA innerhalb weniger Minuten. Der Vorteil dieser Anordnung besteht nun darin, dass sich der Stempel aus jedem transparenten Material fertigen und auf dem Quarzblank befestigen lässt. Das Substrat des Stempels und die PDMS-Folie bilden dabei automatisch die Mesa. Der Stempel kann durch die Fixierung mittels PDMS-Folien beliebig oft und rückstandslos ausgetauscht werden. Zusätzlich erlaubt das flexible Material eine Anpassung an den Keilfehler während des Imprintprozesses, da dieser beim Anpressen des Stempels auf das Substrat durch Deformation der PDMS-Folie ausgeglichen wird.

Um abzuschätzen wie sich die PDMS-Folien für die WEC eignen, wurde der Elastizitätsmodul mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmt. Diese Messungen wurden zusammen mit Jan Seifert aus der Arbeitsgruppe von Prof. Schäffer am Institut für Angewandte Physik an der Universität Tübingen durchgeführt, da diese Gruppe auf die Bestimmung mechanischer Eigenschaften mit dem Rasterkraftmikroskop spezialisiert ist und das benötigte Equipment dort bereits vorhanden war. Damit aus einer Kraftkennlinie, d. h. der Aufzeichnung der Auslenkung des Federbalkens über dessen vertikaler Position, der

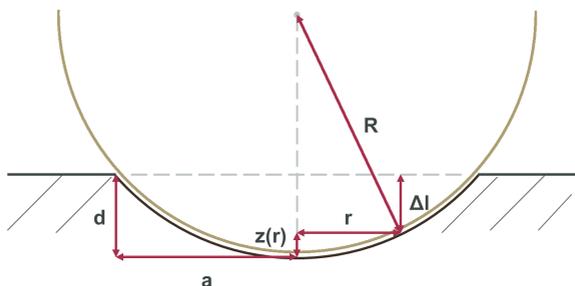


Abbildung 6.11: Illustration zum Hertz-Modell: Bestimmung der Kontaktfläche eines sphärischen Indenters mit dem Radius R und einem elastischen Halbraum bei der Eindringtiefe d .

Elastizitätsmodul bestimmt werden kann, mussten zunächst die Federkonstante des Balkens und die Sensitivität des Detektorsystems, wie in der Beschreibung des Rasterkraftmikroskops dargestellt, kalibriert werden.

Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Der Elastizitätsmodul kann an einem Rasterkraftmikroskop typischerweise nach dem Hertz-Modell bestimmt werden. Für die Messungen wurde dabei ein Federbalken mit einer sphärischen Messspitze mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ verwendet. Das Hertz-Modell geht für die Berechnung davon aus, dass es sich bei dem eingedrückten Material um einen elastischen, unendlich ausgedehnten Halbraum handelt. Bei einer Eindringtiefe von einigen nm im Vergleich zu der Dicke der PDMS-Folien von $230\ \mu\text{m}$, sowie dem Vergleich des Kugeldurchmessers mit dem Durchmesser der Folien von einigen cm können diese Annahmen als gerechtfertigt angesehen werden. Abbildung 6.11 zeigt die schematische Eindrückung eines sphärischen Indenters mit Radius R in einen elastischen Halbraum. Aus geometrischen Betrachtungen ergibt sich die vertikale Position der Oberfläche z in Abhängigkeit der Entfernung vom Zentrum r zu

$$z(r) = R - \sqrt{R^2 - r^2}. \quad (6.17)$$

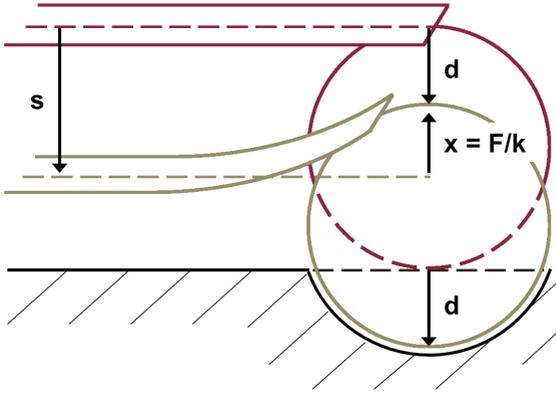


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Eindringtiefe d mit der über die Sensitivität definierten Auslenkung x und der durch das System bestimmten Höhe des Federbalkens z .

Für kleine Eindringtiefen lässt sich dieser Ausdruck durch

$$z(r) = \frac{r^2}{2R} \quad (6.18)$$

annähern. Es ergibt sich sofort die elastische Deformation

$$\Delta l = d - \left(\frac{r^2}{2R}\right) \quad (6.19)$$

mit der maximalen Eindringtiefe d . Die Größe d lässt sich, wie in Abbildung 6.12 schematisch dargestellt, über die Analyse einer Kraftkennlinie bestimmen. Dazu wird zunächst der Punkt des ersten Kontakts des Indenters mit der Oberfläche bestimmt. Bei weiterer Annäherung des Federbalkens an die Oberfläche lenkt sich dieser analog zur Betrachtung der Kraftkennlinie an einem inelastischen Substrat um die Strecke x nach oben aus. Für jede Höhe s kann die Kraft auf das Substrat nach dem Hook'schen Gesetz

$$F(s) = kx(s) \quad (6.20)$$

durch die vorherige Bestimmung der Federkonstante k direkt berechnet werden. Die am elastischen Substrat aufgezeichnete Kraftkennlinie

weicht jedoch um die Eindrückung $d(s)$ von der bisher betrachteten Kraftkennlinie ab. Die Eindrückung kann nun durch die Differenz der gegebenen Strecke s und der durch die Kalibrierung bestimmten Auslenkung x bestimmt werden. Die aufgezeichnete Kraftkennlinie lässt sich somit in eine Indentations-Kraft-Kurve umrechnen.

Die Beziehung zwischen der Eindrückung, der auf die Oberfläche wirkenden Normalkraft und dem Elastizitätsmodul lässt sich nun herleiten, indem man die oben berechnete Kontaktfläche für die Eindrückung mit einer Kugel mit der theoretischen Verschiebung der Oberfläche durch eine angenommene Druckverteilung vergleicht. Lehrbüchern zur theoretischen Physik (z. B. [LL86]) kann man dazu die Oberflächenverschiebung Δl eines elastischen Halbraumes unter der Einwirkung einer Normalkraft F_z

$$\begin{aligned}\Delta l &= \frac{1 - \nu^2}{\pi E r} F_z, \quad E^* = \frac{E}{1 - \nu^2} \\ &= \frac{1}{\pi E^* r} \int_0^a p(r) 2\pi r dr\end{aligned}\tag{6.21}$$

entnehmen. Die hier auftretende Poissonzahl ν ist definiert als das Verhältnis der relativen Dickenausdehnung $\frac{\Delta b}{b_0}$ zur relativen Längenausdehnung $\frac{\Delta l}{l_0}$ und kann für Elastomere wie PDMS typischerweise als 0,5 angenommen werden.

V.L. Popov, auf dessen Lehrbuch [Pop09] die folgenden Berechnungen basieren, zeigt, dass man unter der Annahme einer Druckverteilung der Form

$$p = p_0 \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}\tag{6.22}$$

eine ebenfalls quadratisch von r abhängige (vgl. Gl. 6.19) Oberflächenverschiebung

$$\Delta l = \frac{\pi p_0}{4E^* a} (2a^2 - r^2)\tag{6.23}$$

und eine daraus resultierenden Gesamtkraft

$$F = \int_0^a p(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} \pi p_0 a^2\tag{6.24}$$

erhält.

Nach Gleichsetzen von Gl. 6.23 und Gl. 6.19

$$\Delta l = \frac{\pi p_0}{4E^* a} (2a^2 - r^2) = d - \left(\frac{r^2}{2R}\right)\tag{6.25}$$

erhält man durch einen Koeffizientenvergleich die Bedingungen für den Kontaktradius a und die Eindringtiefe d

$$a = \frac{\pi p_0 R}{2E^*} \quad \text{und} \quad d = \frac{\pi p_0 a}{2E^*}. \quad (6.26)$$

Damit ergeben sich

$$a^2 = Rd \quad \text{und} \quad p_0 = \frac{2E^*}{\pi} \sqrt{\frac{d}{R}} \quad (6.27)$$

woraus eingesetzt in Gl. 6.24 sich schließlich die Normalkraft zu

$$F_z = \frac{4}{3} \frac{1 - \nu^2}{E} \sqrt{Rd^3} \quad (6.28)$$

ergibt. Mit dieser Beziehung kann der Elastizitätsmodul nun an die, wie oben beschrieben bestimmte, Indentations-Kraft-Kurve gefittet werden.

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls wurden drei Proben aus einem jeweils völlig neuen Ansatz der zwei PDMS-Komponenten hergestellt. Das Mischungsverhältnis wurde dabei, ebenso wie die Ausheiztemperatur und -zeit, konstant gehalten. Die Proben wurden dann nacheinander mit dem AFM auf einer Fläche von $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ und einem Raster von $30 \times 30 \text{ Pixel}^2$ abgescannt, wobei an jedem Pixel der Elastizitätsmodul gemessen wurde. Abbildung 6.13 zeigt die geringen Abweichungen des Elastizitätsmoduls innerhalb der individuellen Messung. Insgesamt betrug der mittlere Elastizitätsmodul $2,0 \pm 0,7 \text{ MPa}$. Den größten Einfluss auf die Streuung hat dabei sicher der Ansatz des Mischungsverhältnisses, da immer nur kleine Mengen des Materials benötigt wurden. Bei einem Ansatz von 0,5 g PDMS mit einem Mischungsverhältnis von 10:1, was einer Beimischung von 50 mg des Curing Agents entspricht, und einer Ungenauigkeit der Waagenanzeige beim Einwiegen von $\pm 5 \text{ mg}$ beträgt der Fehler bereits $\pm 10 \%$.

Berechnungen zum Keilfehlerausgleich

Um beurteilen zu können in wie fern sich die Kombination von zwei PDMS-Folien als Substrathalter und Stempelhalter zum Ausgleich eines Keilfehlers eignet, betrachten wir die Eindrückung eines elastischen Substrats mit einem flächigen Indenter wie sie in Abbildung 6.14 schematisch dargestellt ist. In diesem Fall kann sich das Substrat nur in Richtung

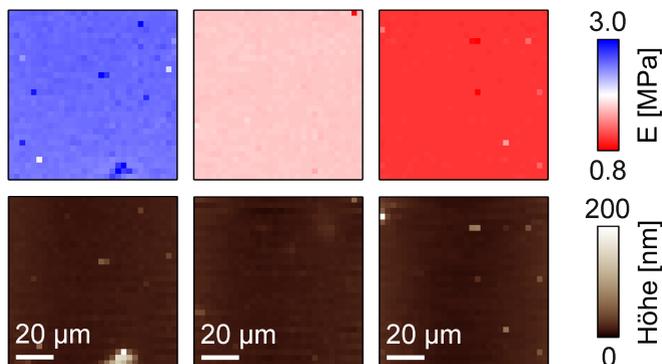


Abbildung 6.13: Oben sind die mittels Rasterkraftmikroskop bestimmten Elastizitätsmoduli von drei PDMS-Folien dargestellt. Dabei wurde an jedem Pixel des 30×30 Pixel² Rasters jeweils eine Messung durchgeführt. Die Folien wurden aus verschiedenen Ansätzen mit nominell dem selben Mischungsverhältnis von 10:1 PDMS:Curing Agent hergestellt. Die zu den Messflächen gehörigen Topographien sind unten abgebildeten und zeigen, dass die Oberflächen der Folien sehr ebenmäßig hergestellt werden konnten.

des Drucks und nicht entsprechend seiner Querrichtung ausdehnen. Man spricht dann von einer einachsigen Deformation. Der Elastizitätsmodul ergibt sich hier als

$$E^* = \frac{E(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \approx 0,5 \cdot 10^3 E \quad (6.29)$$

und kann als nahezu identisch mit dem Kompressionsmodul betrachtet werden [Pop09]. Nach Popov kann E^* als drei Größenordnungen größer als der Elastizitätsmodul angenommen werden. Eine präzisere Näherung ergibt sich, wenn man eine dünne inkompressible Schicht mit der Dicke s und dem Durchmesser R zwischen zwei harten Oberflächen betrachtet. Hierfür leitet Popov die Beziehung

$$E_{eff} = \frac{1}{2} E \left(\frac{R}{s} \right)^2 \quad (6.30)$$

her. Für den Imprintprozess wurden hauptsächlich Substrate mit den Dimensionen $10 \times 10 \text{ mm}^2$ verwendet. Die verwendeten Stempel wurden

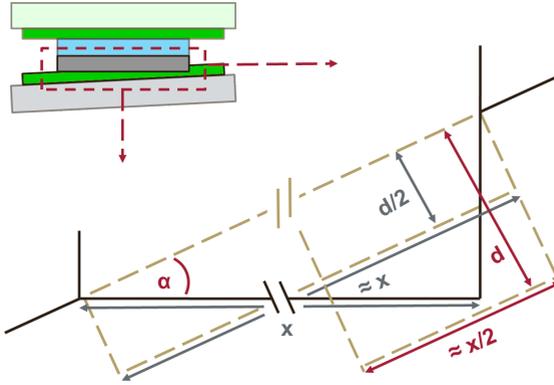


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung des Keilfehlerausgleichs im UV-NIL Prozess mittels PDMS-Folien

auf Deckgläser mit $18 \times 18 \text{ mm}^2$ hergestellt. Daher betrachten wir im folgenden eine mittlere Substratfläche von

$$\bar{A} = \frac{A_{\text{Subs.}} + A_{\text{St.}}}{2} \approx 2 \text{ cm}^2. \quad (6.31)$$

Definiert man nun

$$R_{\text{eff}}^2 = \frac{\bar{A}}{\pi}, \quad (6.32)$$

so ergibt sich

$$E_{\text{eff}} = \frac{1}{2} E \left(\frac{R_{\text{eff}}}{s} \right)^2 = 1,3 \text{ GPa}. \quad (6.33)$$

Die Kraft auf das Substrat wird während des Imprintprozesses über ein Ventil gesteuert, mit dem der Druck in der Stempelkammer (siehe Abbildung 6.9) auf 0,8 bar geregelt wird. Der Druck wird auf die Rückseite des Quarzblanks ausgeübt, dessen Fläche A_{Quarz} durch eine Gummilippe mit 5 cm Durchmesser begrenzt wird. Die Kraft ergibt sich somit zu

$$F = p * A_{\text{Quarz}} = 80000 \text{ Pa} * 0,002 \text{ m}^2 = 157 \text{ N}. \quad (6.34)$$

Für die Abschätzung des Keilfehlerausgleichs muss an diesem Punkt jedoch beachtet werden, dass das Eindrücken des Substrates/Stempels

nicht gleichzeitig mit der gesamten Fläche sondern von einer Ecke ausgehend erfolgt. Deshalb gehen wir davon aus, dass bis zum vollständigen Keilfehlerausgleich eine effektiv halb so große Kontaktfläche angenommen werden kann, wie in Abbildung 6.14 dargestellt ist. Die Abweichung der tatsächlich einzudrückenden Fläche von der bisher angenommenen mittleren Fläche kann aufgrund der kleinen Winkel vernachlässigt werden. Mit der Definition der Druckspannung $\sigma = \frac{F}{A}$ und ihrer zur Deformation d proportionalen Abhängigkeit $\sigma = dE$ ergibt sich die Eindringtiefe in eine PDMS-Folie mit einer Schichtdicke von $s = 230 \mu\text{m}$ zu

$$2d = \frac{Fs}{E_{eff} * A/2} \approx 530 \text{ nm.} \quad (6.35)$$

Hier wurde bereits der Aufbau des Systems berücksichtigt, bei dem sich jeweils eine PDMS-Folie über dem Stempel und eine Folie unter dem Substrat befindet, wodurch sich die Eindringtiefe im Vergleich zu einer einzelnen Folie verdoppelt. Der mittels PDMS-Folien korrigierbare Keilfehler an einem 10 mm breiten Substrat beträgt also rund $0,003^\circ$.

Der so abgeschätzte Wert muss mit dem typischen Keilfehler bei Proben, die ohne PDMS-Folien geimprinted wurden, verglichen werden. Dazu wurden Proben nach dem UV-NIL Prozess einem Sauerstoffplasma in der RIE ausgesetzt, denn erst wenn die verbleibende Restschicht entfernt ist, können Unterschiede in den Strukturhöhen festgestellt werden. Die verbleibenden Stege wurden dann mittels Rasterkraftmikroskopie ausgemessen. Bei einem Abstand der Messfelder von 3,5 mm betrug der maximale gemessene Unterschied der Strukturhöhen 58 nm und im Durchschnitt 27 nm. Skaliert man diese Abweichung auf die volle Substratgröße von 10 mm, so ergibt sich eine maximale Höhendifferenz von 166 nm bzw. eine durchschnittliche Differenz von 77 nm, woraus ein Keilfehler von $0,0010^\circ$ bzw. $0,0004^\circ$ folgt. Somit ist der tatsächlich zu korrigierende Keilfehler erwartungsgemäß um etwa eine Größenordnung - mindestens jedoch um einen Faktor drei - geringer als gemäß der oben hergeleiteten Abschätzung mit dem beschriebenen Imprint-Setup möglich wäre. Die hier gemachten Abschätzungen wurden dadurch bestätigt, dass in dieser Arbeit bei Verwendung der PDMS-Folien als Substrat und Stempelhalter tatsächlich keine Defekte mehr festgestellt werden konnten, die auf einen mangelhaften Keilfehlerausgleich zurückzuführen wären.

6.4.2 Herstellung der Imprintstempel

Die Stempel für die Imprint-Lithographie wurden ebenfalls durch anisotropes Ätzen in KOH-Lösung hergestellt (siehe Abb. 6.15). Dies hatte den Vorteil, dass sich die daraus ergebende Geometrie der Stempel – in Form einer stumpfen Pyramide – optimal für die Separation nach dem Imprintprozess eignet. Im Gegensatz zu den Pyramiden-Arrays mussten die Stempel zunächst einmalig mittels Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert werden. Dazu wurden (100)-Siliziumwafer für 75 min bei 1050 °C und einem O₂-Fluss von $2 \frac{1}{\text{min}}$ thermisch oxidiert, um eine Oxidschicht mit einer Dicke von 100 nm zu erzeugen. Die oxidierten Wafer wurden anschließend mit 230 nm ZEP-520A (ZEON Corporation, Tokyo) in einer Verdünnung von 1,5:1 in Anisol belackt. Mittels Elektronenstrahl-Lithographie wurde dann ein Lochraster definiert, wobei der Durchmesser der Löcher der gewünschten Länge und Breite der herzustellenden Pyramidenstümpfe und deren Periode dem späteren Abstand der Pyramidenspitzen entsprach. Der Entwicklung in Isoamylacetamid für 3 min folgte ein O₂-RIE-Prozess (3 s, 52 W, 98 sccm O₂, 100 mTorr), um letzte Rückstände des Lacks zu entfernen und die Strukturübertragung in die Oxidschicht mittels RIE. Im finalen RIE-Schritt wurden die Proben einem erneuten O₂-Plasma ausgesetzt um den verbliebenen Lack und die C_xF_y-Schicht zu entfernen, die sich während des CHF₃-basierten SiO₂-Ätzprozesses auf der Oberfläche bildet [JGE⁺94]. Durch die abschließende Behandlung der Proben mittels O₂-Plasma wurden diese wiederum mit einer nur wenige nm dicken Oxidschicht hinterlassen. Für reproduzierbare Ergebnisse musste diese Schicht direkt vor dem Ätzschritt in 8,8 M KOH-Lösung in einen HF-Dip entfernt werden. Dazu wurden die Proben für 10 s in verdünnte Ammoniumfluorid-Ätzlösung in einem H₂O:AF Verhältnis von 20:1 gegeben. Bei einer Ätzrate von etwa $0,4 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ ist bei diesem Verhältnis ein Überätzen der Strukturen in der Ätzmaske nahezu ausgeschlossen. Nach dem Spülen mit reichlich Reinstwasser wurden die Proben ohne weitere Verzögerung direkt bei einer Temperatur von 60 °C auf eine Tiefe von 200 nm geätzt. Nach der anschließenden Entfernung der Ätzmaske in der AF-Lösung konnte der somit fertiggestellte Masterstempel mit einer für die Herstellung des Tochterstempels essentiellen Antihafschicht aus Tridecafluoro-(1,1,2,2)-tetrahydrooctyl-trichlorosilane (F₁₃TCS) versehen werden. Die F₁₃TCS-Schicht wurde gemäß *Beck et al.* [BGM⁺02]

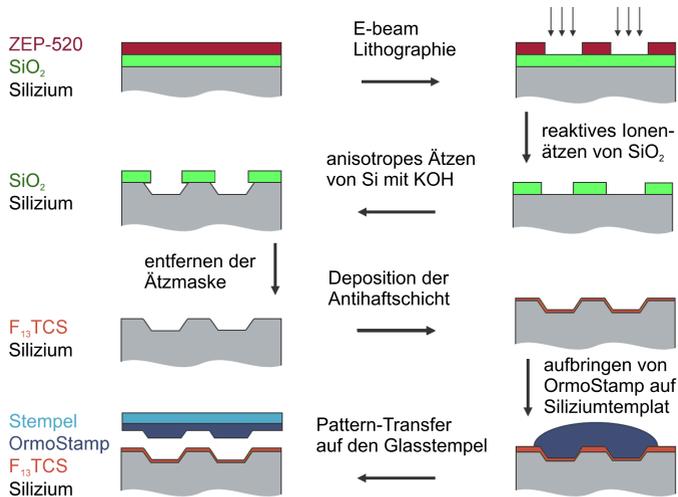


Abbildung 6.15: Prozess-Schema zur Herstellung der Imprintstempel

aufgebracht, indem die Proben in einer abgedeckten Petrischale zunächst in Stickstoffatmosphäre auf 250 °C erhitzt wurden. Dabei wurde N₂ mit einem Gasfluss von 40 sccm durch eine schmale Glaskanüle zwischen die beiden Petrischalen geblasen. Etwas Vorsicht war dabei geboten, da sowohl bei zu schnellem Aufheizen als auch bei einem zu hohen Gasfluss ein Bersten der Petrischalen beobachtet wurde. 15 Minuten nachdem sich die Temperatur stabilisiert hatte, wurde die Glaskanüle vorsichtig durch die Kanüle einer mit F₁₃TCS befüllten Spritze ersetzt und 1–2 Tropfen davon in die Petrischale gegeben. Bei geschlossenen Petrischalen wurde die Temperatur für 30 min konstant gehalten, bevor die Heizplatte ausgeschaltet wurde und die Proben langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurden.

Währenddessen wurden Glasplättchen (18 x 18 x 0,2 mm³) in Piranha-Lösung gereinigt, gründlich abgespült und mit dem Haftvermittler OrmoPrime (MicroResist, Berlin) gemäß der entsprechenden Verar-

beitungsanweisung belackt. Die abgekühlten Master-Stempel wurden mit reichlich Reinstwasser abgespült, um überschüssiges $F_{13}TCS$ von der Oberfläche zu entfernen. Bei einer erfolgreichen Beschichtung mit $F_{13}TCS$ konnte dabei eine stark hydrophobe Probenoberfläche beobachtet werden.

Anschließend wurde ein Tropfen OrmoStamp (MicroResist) auf den Siliziummaster gegeben und mit dem Glasplättchen bedeckt. Um die Benetzungseigenschaft des OrmoStamps zu optimieren, wurden die Proben für 5 min bei $60^{\circ}C$ auf eine Heizplatte gelegt. Nach einer 5minütigen Flutbelichtung wurden die Proben bei einer Temperatur von $120^{\circ}C$ zum Aushärten erneut auf die Heizplatte gelegt. Bei einer optimal funktionierenden Antihafschicht trennten sich die Glasplättchen, inklusive der strukturierten OrmoStamp-Schicht durch 2–3 schnelle Aufheiz- und Abkühlzyklen ohne externe Krafteinwirkung selbstständig vom Siliziummaster.

6.4.3 Herstellung der Pyramiden-Arrays

Die Herstellung der Pyramiden-Arrays verläuft zunächst völlig analog zur Herstellung der Imprintstempel. Der Unterschied besteht im Wesentlichen darin, dass die Strukturen nun mittels UV-NIL übertragen wurden (siehe Abbildung 6.16). Dazu wurden $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Stücke eines oxidierten (100)-Wafers mit dem Haftvermittler mr-APS1 (MicroResist) und dem Imprintresist UV-Cur21 (MicroResist) belackt. Nach dem Imprintprozess mussten diese dann mit einem O_2 -Plasma (10 s, 52 W, 98 sccm, 100 mTorr) von der in Imprintverfahren unvermeidbaren Restschicht befreit werden. Natürlich wurden die Strukturen im KOH-Ätzschritt auch nicht mehr bei 200 nm gestoppt, sondern bis zum Erreichen vollständig durch (111)-Ebenen begrenzter Pyramiden in der Ätzlösung gehalten.

Nach Entfernen der Ätzmaske in AF wurden die Proben dann mittels PECVD mit 100 nm Si_3N_4 beschichtet. Die Proben wurden direkt nach der Beschichtung an die, wie bereits beschrieben gereinigten, Pyrexsubstrate gebondet. Dazu wurde das Pyrexsubstrat mit der Punktelektrode gerade soweit an die strukturierte Probe auf der Heizplatte gedrückt, dass sich die Newtonschen Ringe leicht veränderten (siehe Abbildung

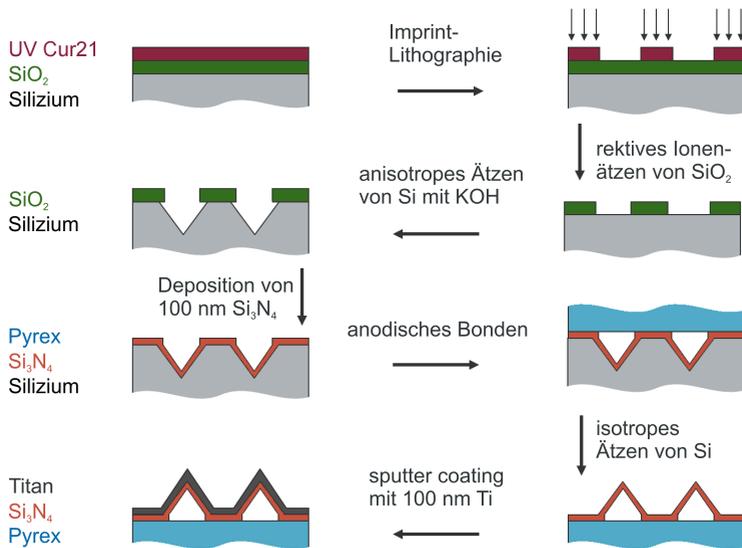


Abbildung 6.16: Prozessschema zur Herstellung der Pyramiden-Arrays

6.7). Bei einer Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Bondspannung von 400 V angelegt, was in der Regel nach einigen Sekunden zum Beginn der Bondreaktion führte. Da bereits kleinste Verunreinigungen der Oberflächen einen Luftabschluss in deren Umgebung zur Folge hatten, wurde die Bondspannung teilweise auf bis zu 1 kV erhöht. Durch den damit erhöhten Anpressdruck konnte zumindest die Fläche solcher Defektstellen meist drastisch reduziert werden.

Die Siliziumseite der Substrate wurden über Nacht in $4,8 \text{ M KOH}$ bei einer Temperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ soweit entfernt, dass die Pyramiden nahezu freigelegt waren. Um die zwangsweise zuerst freigelegten Spitzen der Pyramiden zu schonen, konnten die letzten μm Silizium dann am Folgetag unter optischer Kontrolle entfernt werden und der Ätzprozess somit präzise gestoppt werden. An den so hergestellten Proben konnte auch nach der Beschichtung mit 100 nm Titan noch ein typischer

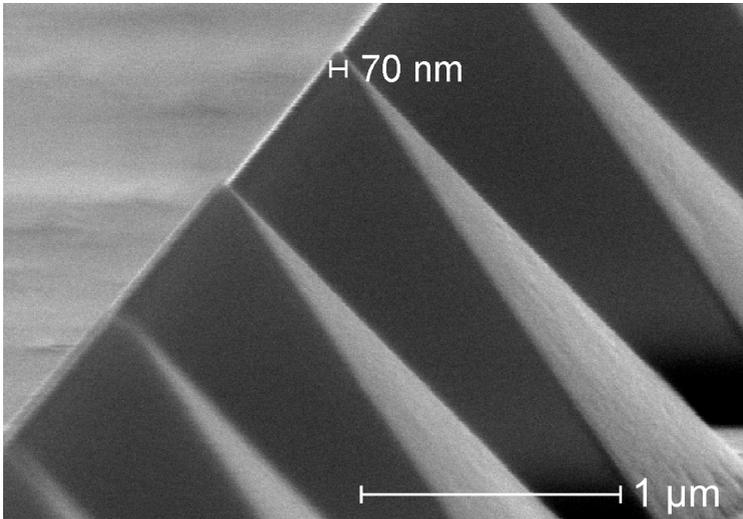


Abbildung 6.17: SEM-Aufnahme titanbeschichteter Si_3N_4 -Pyramiden. Gut zu erkennen sind die glatten Seitenwände und scharfen Kanten der Pyramiden mit den typischen Spitzenradien von $35 \pm 15 \text{ nm}$.

Spitzenradius von $35 \pm 15 \text{ nm}$ beobachtet werden (siehe Abbildung 6.17). Größere Abweichungen von diesen Spitzenradien stammten fast ausschließlich von einer Asymmetrie der Ätzmaske, da eine leicht ovale bzw. rechteckige Form der Öffnung in der Ätzmaske zwangsweise zu der Ausbildung eines „Giebels“ anstatt einer Spitze führt.

Für die Zellversuche wurden die Pyramiden hauptsächlich mit einer Höhe von $3,5 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ in einem Abstand der Spitzen von circa $6 \mu\text{m}$ hergestellt. Abbildung 6.18 zeigt, dass sich die Zellen auch auf den Pyramiden-Arrays komplett auf der Oberseite der Strukturen befanden und die Basis der Substrate lediglich mit ihren Filopodien erreichten. Im Vergleich zu den Zellen auf planaren Titan-Referenzproben wurde bei den Zellen auf Pyramiden-Arrays eine deutliche Ausrichtung und Elongation parallel zu den Basiskanten der Pyramiden beobachtet, wobei dieser Effekt bei den $5 \mu\text{m}$ hohen Pyramiden noch deutlicher

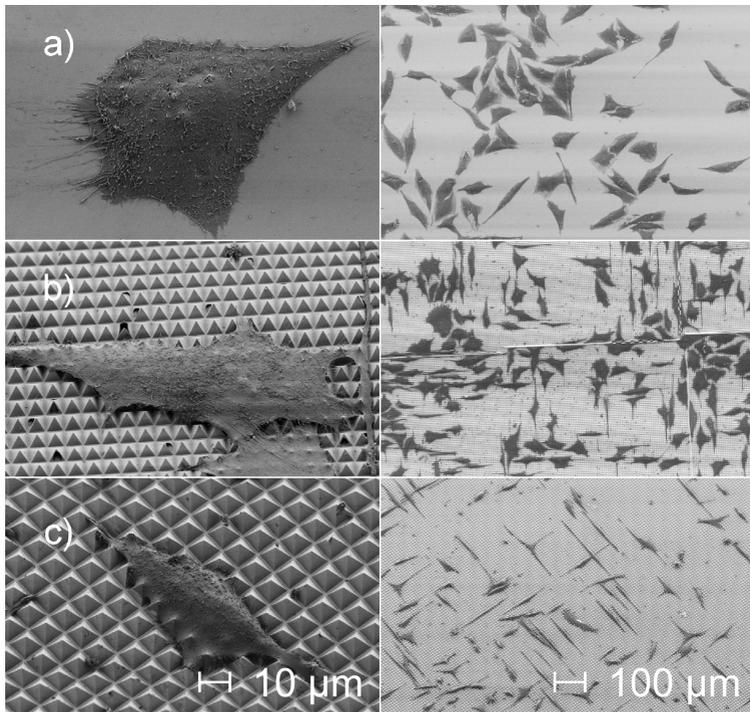


Abbildung 6.18: SEM-Aufnahmen humaner Osteoblasten auf einer planaren Titan-Referenzprobe (a) und Pyramiden-Arrays mit $3,5\ \mu\text{m}$ (b) bzw. $5\ \mu\text{m}$ Höhe (c). Die Aufnahmen individueller Zellen links zeigen, dass die Zellen nur mit den Spitzen der Pyramiden Kontakt haben. Die Ausrichtung und Elongation der Zellen ist besonders gut auf den Übersichtsaufnahmen rechts zu erkennen. Aufnahme von Projektpartnern der Universität Rostock

zum Vorschein tritt als bei den Pyramiden mit $3,5\ \mu\text{m}$ Höhe. Verglichen mit den Pfostensubstraten zeigte sich bei beiden Arrays ein wesentlich geringerer Anteil an Zellen, die sich im 45° Winkel ausgerichtet haben. Dies lässt bereits einen Einfluss des effektiven Abstands der Spitzen auf das Zellverhalten vermuten.

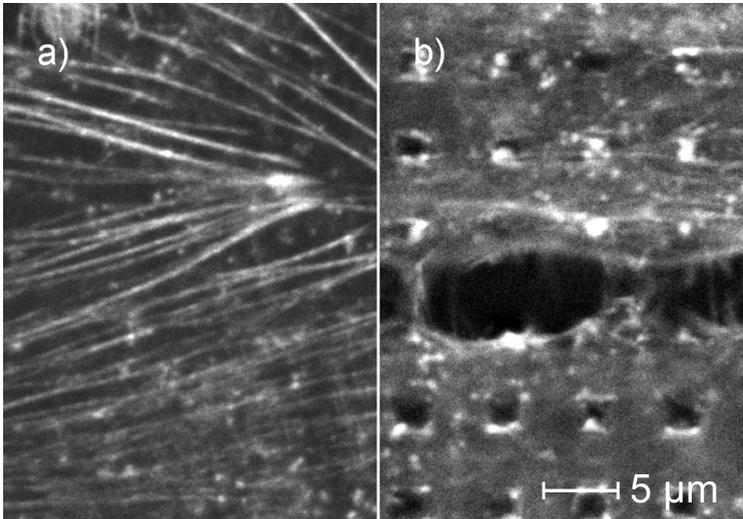


Abbildung 6.19: Konfokale Mikroskop-Aufnahmen humaner Osteoblasten auf einer planaren Titan-Referenzprobe (a) und auf Pyramiden der Höhe $3,5\ \mu\text{m}$ (b). Durch die ausgeprägte Ausbildung kurzer Aktinfilamente innerhalb einer Zelle an den Spitzen ist die Position der darunterliegenden Pyramiden deutlich zu erkennen, während auf den planaren Referenzproben die typischen, gut organisierten Aktinfasern beobachtet werden konnten. Aufnahme von Projektpartnern der Universität Rostock

Diese Annahme wird dadurch verstärkt, dass die von den Zellen bedeckte Fläche für die planaren Referenzproben noch $2400\ \mu\text{m}^2$, bereits $1700\ \mu\text{m}^2$ für die Pyramiden mit $3,5\ \mu\text{m}$ Höhe und nur noch $1000\ \mu\text{m}^2$ für die $5\ \mu\text{m}$ hohen Pyramiden betrug. In Analogie zu den Pfostensubstraten, bei denen sich die Zellen umso weniger ausbreiteten desto geringer die Oberfläche der Pfosten war, konnte hier also ein stark von der Flächendichte der Pyramidenspitzen abhängiges Verhalten der Zellen beobachtet werden. Ebenso konnte an den Pyramiden-Arrays, wie erwartet, eine sehr ausgeprägte Konzentration kurzer Aktinfilamente an den Spitzen der Pyramiden nachgewiesen werden (siehe Abbildung 6.19).

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es Prozesse der Halbleiter- und MEMS-Technologie zu optimieren und weiterzuentwickeln um die Herstellung wohldefinierter, strukturierter Titanoberflächen für biomedizinische Untersuchungen zu ermöglichen. In Kapitel 4 wurde die Herstellung von titanbeschichteten Pfostenanordnungen in dem chemisch verstärkten Negativ-Photolack *SU-8* beschrieben. Hier wurde für eine möglichst homogene Beschichtung der 1 cm^2 großen Probenstücke ein Wafer-Pre-Cut von der Rückseite des Wafers eingeführt. Der Einfluss der Belichtungs- und Entwicklungszeit wurde untersucht und für möglichst senkrechte Seitenwände der Pfosten optimiert. Die Diskussion des Sputter-coating-Prozesses zeigte, dass die Optimierung der Titanbeschichtung mittels PVD nur begrenzt möglich war. Zwar konnte die Gleichmäßigkeit der Titanschicht über die Fläche des Probenhalters hinweg verbessert werden, jedoch war es aus technischen Gründen nicht möglich die Seitenwände der Pfosten homogen zu beschichten. Der Herstellungsprozess regelmäßig angeordneter Pfosten auf Silizium wurde sowohl um die Herstellung pseudozufällig angeordneter Pfosten als auch um die Herstellung von Pfostenstrukturen auf Glassubstraten erweitert. Zellversuche mit humanen Osteoblasten zeigten eine deutliche Zellreaktion auf die ihnen zugrundeliegende Topographie. Es konnte beobachtet werden, dass Zellen bevorzugt an den Kanten der Oberseite der Pfosten adhärten und sich in ihrer Elongation entweder entlang der Kanten oder in einem 45° Winkel dazu orientierten. Leider mussten entgegen der ursprünglichen Planung hunderte dieser Proben hergestellt

werden, da sich die Pfosten im Reinigungsprozess nach den Zellversuchen von der Substratoberfläche lösten.

In Kapitel 5 wurde daher die Strukturierung solider Silizium- und Titansubstrate diskutiert. Zunächst musste der in der Halbleitertechnologie bereits etablierte Prozess zum anisotropen Ätzen von Silizium in einem SF_6 , CHF_3 und O_2 Plasma charakterisiert werden um den Einfluss der verschiedenen Prozessparameter zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass sich der Prozess in weiten Teilen den gängigen Literaturangaben entsprechend verhält, aber auch in einem Parameterbereich betrieben werden kann, in dem die Abscheidung von C_xF_y -Polymeren einen wesentlichen Anteil an der Anisotropie des Ätzprozesses hat. Die Proben konnten leider wegen des hohen Aufwands der Elektronenstrahl-Lithographie und der überraschenden Tatsache, dass während des Reinigungsprozesses nach den Zellversuchen selbst Pfosten aus soliden Siliziumsubstraten gerissen werden, nicht nennenswert für die biomedizinischen Untersuchungen verwendet werden. Dennoch konnte gezeigt werden, dass mit dieser Methode eine Strukturierung im (Sub-)Mikrometer-Bereich realisierbar ist. Optimal wäre hier eine Strukturierung mittels UV-NIL. Damit könnte der Herstellungsaufwand um ein Vielfaches reduziert werden, da die Strukturen so nur noch einmal mittels Elektronenstrahl-Lithographie definiert werden müssten. Leider stand das UV-NIL-Upgrade des Maskaligners zum Zeitpunkt der Siliziumstrukturierung noch nicht zur Verfügung.

Durch die Erkenntnisse im Ätzen von Siliziumsubstraten konnte ein RIE-Prozess für das anisotrope Ätzen von soliden Titansubstraten entwickelt werden. Die Titansubstrate mussten dazu zunächst durch das Polieren einer Titanfolie auf eine mittlere Rauheit von wenigen Nanometern hergestellt werden, da bei der anfänglichen Rauheit der Folie keine zuverlässige Messung an den geätzten Strukturen möglich gewesen wäre. Aufgrund der geringen Ätzrate von Titan im RIE-Prozess musste das in Fluorchemie inerte Aluminium als Ätzmaske eingeführt und dessen Strukturierung optimiert werden. Es wurde demonstriert, dass mit dem optimierten Prozess Pfosten mit nahezu senkrechten Seitenwänden hergestellt werden können. Die Titanpfosten weisen jedoch abgerundete Kanten und Ecken auf, sodass hier noch Potential zur Optimierung des

Prozesses bzw. der Ätzmaske steckt. Die Titanproben wurden zwar immer noch aufwändig mittels Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt, dafür mussten nur noch zehn Proben pro Oberflächenmodifikation hergestellt werden, da sich die Titansubstrate tatsächlich als stabil genug herausstellten um den Reinigungsprozess der Zellversuche ohne Beschädigung zu überstehen. Auch hier könnte der Herstellungsprozess noch optimiert werden, indem Titanproben hergestellt werden, die flach genug sind um eine Strukturierung mittel UV-NIL zu ermöglichen. Bei den hier zur Verfügung stehenden Proben war die Oberfläche noch leicht gekrümmt, sodass die große Tiefenschärfe eines Elektronenstrahls ausgenutzt werden musste. Die Verfügbarkeit solider Titansubstrate ermöglichte es letztlich die Zellversuche auf *SU-8*-Substraten zu bestätigen, da keine erkennbaren Unterschiede der Zellreaktion auf soliden Titansubstraten zu der Zellreaktion auf den entsprechenden *SU-8*-Substraten beobachtet werden konnten.

Eine völlig neuartige Geometrie wurde letztlich durch die Anpassung eines für die Herstellung von Messspitzen für Rasterkraftmikroskope bekannten Prozesses ermöglicht. Dazu wurde in Kapitel 6 das anisotrope Ätzen von Silizium in Alkalilauge ausgiebig charakterisiert und die Abhängigkeit der Ätzrate von der Konzentration und Temperatur der KOH-Lösung untersucht. Das anodische Bonden der strukturierten und Si_3N_4 -beschichteten Siliziumsubstrate erlaubte letztlich den Transfer der Strukturen auf Pyrexsubstrate. Dazu wurde der generelle Prozess des anodischen Bondens vorgestellt und der Einfluss der dielektrischen Si_3N_4 -Schicht auf diesen Prozess diskutiert. Um den Aufwand dieses Herstellungsprozesses in Grenzen zu halten, wurde hier das Imprintverfahren untersucht und durch die Einführung von PDMS-Folien als Substrat- und Stempelhalter optimiert. Da der Keilfehlerausgleich des UV-NIL-Tools am Maskaligner für kleine Proben nur ungenügend funktionierte, wurde die Verwendung von PDMS-Folien zum Ausgleich zunächst theoretisch betrachtet. Die Verwendung dieser relativ elastischen und adhäsiven Folien ermöglichte schließlich erst einen gleichmäßigen Abdruck über eine Fläche von einem cm^2 . Zudem konnten die Kosten für die UV-NIL minimiert werden, da die Stempel nun selbst aus einem OrmoStamp-Abdruck auf einem Glasplättchen hergestellt werden konnten. Die Zellversuche auf den Pyramiden-Arrays

bestätigen die auf die Kontaktpunkte mit dem Substrat konzentrierte Ausbildung sehr kurzer Aktinfilamente. Analog zu den Pfostenstrukturen wurde auch auf diesen Substraten eine inverse Abhängigkeit der von den Zellen bedeckten Fläche zu der sich unter ihr befindenden Anzahl pro Fläche möglicher Adhäsionspunkte beobachtet.

Literaturverzeichnis

- [AACQ90] ALBRECHT, T.R. ; AKAMINE, S. ; CARVER, T.E. ; QUATE, C.F.: Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 8(4) (1990), S. 3386–3396
- [AB77] AZZAM ; BASHARA: *Ellipsometry and polarized light*. Elsevier B.V., Amsterdam, 1977. – ISBN 0–444–87016–4
- [ABN⁺00] ANSELME, K. ; BIGERELLE, M. ; NOEL, B. ; DUFRESNE, E. ; JUDAS, D. ; IOST, A. ; HARDOUIN, P.: Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughnesses. In: *Journal of Biomedical Materials Research* 49 (2000), S. 155–166
- [AJL⁺08] ALBERTS ; JOHNSON ; LEWIS ; RAFF ; ROBERTS ; WALTER: *Molecular biology of the cell*. Fifth Edition. Garland Science, Taylor and Francis Group, New York, 2008. – ISBN 978–0–8153–4106–2
- [ALB⁺00] ANSELME, K. ; LINEZ, P. ; BIGERELLE, M. ; MAGUER, D. L. ; MAGUER, A. L. ; HARDOUIN, P. ; HILDEBRAND, H.F. ; IOST, A. ; LEROY, J.M.: The relative influence of the topography and chemistry of TiAl6V4 surfaces on osteoblastic cell behaviour. In: *Biomaterials* 21 (2000), S. 1567–1577
- [Ans00] ANSELME, K.: Osteoblast adhesion on biomaterials. In: *Biomaterials* 21 (2000), S. 667–681

- [ARM⁺04] AIMI, M.F. ; RAO, M.P. ; MACDONALD, N.C. ; ZURUZI, A.S. ; BOTHMAN, D.P.: High-aspect-ratio bulk micromachining of titanium. In: *Nature materials* 3(2) (2004), S. 103–105
- [BAD⁺02] BIGERELLE, M. ; ANSELME, K. ; DUFRESNE, E. ; HARDOUIN, P. ; IOST, A.: An unscaled parameter to measure the order of surfaces: a new surface elaboration to increase cells adhesion. In: *Biomolecular Engineering* 19 (2002), S. 79–83
- [Bar90] BARTH, P.W.: Silicon fusion bonding for fabrication of sensors, actuators and microstructures. In: *Sensors and Actuators* A21-A23 (1990), S. 919–926
- [BB09] BULTINCK, E. ; BOGAERTS, A.: Particle-in-cell/Monte Carlo collisions treatment of an Ar/O₂ magnetron discharge used for the reactive sputter deposition of TiO_x films. In: *New Journal of Physics* 11 (2009), S. 103010 (24pp)
- [Bea78] BEAN, K.E.: Anisotropic etching of silicon. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* ED-25(10) (1978), S. 1185–1193
- [BGM⁺02] BECK, M. ; GRACZYK, M. ; MAXIMOV, I. ; SARWE, E.L. ; LING, T.G.I. ; KEIL, M. ; MONTELIUS, L.: Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography. In: *Microelectronic Engineering* 61-62 (2002), S. 441–448
- [BJ95] BUTT, H.-J. ; JASCHKE, M.: Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. In: *Nanotechnology* 6 (1995), S. 1–7
- [BPR⁺04] BENDER, M. ; PLACHETKA, U. ; RAN, J. ; FUCHS, A. ; VRATZOV, B. ; KURZ, H. ; GLINSER, T. ; LINDNER, F.: High resolution lithography with PDMS molds. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 22(6) (2004), S. 3229–3232

- [BS89] BLUMENSTOCK, K. ; STEPHANI, D.: Anisotropic reactive ion etching of titanium. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 7 (1989), S. 627–632
- [BZ95] BARYCKA, I. ; ZUBEL, I.: Silicon anisotropic etching in KOH-isopropanol etchant. In: *Sensors and Actuators A* 48 (1995), S. 229–238
- [CCC⁺05] CHANG, J.-H. ; CHENG, F.-S.C. ; CHAO, C.-C. ; WENG, Y.-C. ; YANG, S.-Y. ; WANG, L.A.: Direct imprint using soft mold and gas pressure for large area and curved surfaces. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23(6) (2005), S. 1687–1690
- [CGB89] CHEHROUDI, B. ; GOULD, T.R.L. ; BRUNETTE, D.M.: Effects of a grooved titanium-coated implant surface on epithelial cell behavior in vitro and in vivo. In: *Journal of Biomedical Materials Research* 23 (1989), S. 1067–1085
- [CLC⁺08] CHO, S.-J. ; LU, H.M. ; CAULLER, L. ; ROMERO-ORTEGA, M.I. ; LEE, J.-B. ; HUGHES, G.A.: Biocompatible SU-8-based microprobes for recording neural spike signals from regenerated peripheral nerve fibers. In: *IEEE Sensors Journal* 8(11) (2008), S. 1830–1836
- [CM02] CONRADIE, E.H. ; MOORE, D.F.: SU-8 thick photoresist processing as a functional material for MEMS applications. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 12 (2002), S. 368–374
- [CNM⁺98] CLEWS, P.J. ; NELSON, G.C. ; MATLOCK, C.A. ; RESNICK, P.J. ; ADKINS, C.L.J.: Minimizing sulfur contamination and rinse water volume required following a sulfuric acid/hydrogen peroxide clean by performing a chemically basic rinse. In: *Fifth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, Proceedings, Electrochemical Society* 97-35 (1998), S. 23–30
- [Cor87] CORNING GLASS WORKS: *PYREX Glass Code 7740 - Material Properties*. 1987

- [CVWW85] CLAASSEN, W.A.P. ; VALKENBURG, W.G.J.N. ; WILLEMSEN, M.F.C. ; WIJGERT, W.M. v.d.: Influence of deposition temperature, gas pressure, gas phase composition and RF-frequency on composition and mechanical stress of plasma silicon nitride layers. In: *Journal of The Electrochemical Society* 132(4) (1985), S. 893–898
- [CW98] CURTIS, A.S.G. ; WILKINSON, C.D.W.: Reactions of cells to topography. In: *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition* 9 (1998), S. 1313–1329
- [DCG02] DENTINGER, P.M. ; CLIFT, W.M. ; GOODS, S.H.: Removal of SU-8 photoresist for thick film applications. In: *Microelectronic Engineering* 61-62 (2002), S. 993–1000
- [DLF⁺97] DESPONT, M. ; LORENZ, H. ; FAHRNI, N. ; BRUGGER, J. ; RENAUD, P. ; VETTIGER, P.: High-aspect-ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist for MEMS applications. In: *Tenth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, Proceedings, IEEE* (1997), S. 518–522
- [Dow08] DOW CORNING USA: *Sylgard 184 Silicone Elastomere*. 2008
- [FD81] FLAMM, D.L. ; DONNELLY, V.M.: The design of plasma etchants. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 1(4) (1981), S. 317–363
- [Fd92] FRACASSI, F. ; D'AGOSTINO, R.: Chemistry of titanium dry etching in fluorinated and chlorinated gases. In: *Pure & Applied Chemistry* 64(5) (1992), S. 703–707
- [Fuj07] FUJIWARA: *Spectroscopic Ellipsometry*. John Wiley & Sons, Chichester, 2007. – ISBN 978–0–470–01608–4
- [GL11] GHODSSI ; LIN: *MEMS Materials and Processes Handbook*. Springer Science+Business Media, New York, 2011. – ISBN 978–0–387–47316–1
- [GPGK91] GLEMOCKI, O.J. ; PALIK, E.D. ; GUEL, G.R. de ; KENDALL, D.L.: Hydration model for the molarity dependence

- of the etch rate of Si in aqueous alkali hydroxides. In: *Journal of The Electrochemical Society* 138(4) (1991), S. 1055–1063
- [Grä96] GRÄBEL, Wolfgang: *Herstellung von dielektrischen Schichten mittels 'plasma enhanced chemical vapour deposition' und deren Charakterisierung*, Eberhard Karls Universität Tübingen, Diplomarbeit, 1996
- [GR05] GARCIA, A.J. ; REYES, C.D.: Bio-adhesive surfaces to promote osteoblast differentiation and bone formation. In: *Journal of Dental Research* 84(5) (2005), S. 407–413
- [Har12] HARRISON, R.G.: The cultivation of tissues in extraneous media as a method of morphogenetic study. In: *The Anatomical Record* 6(4) (1912), S. 181–193
- [HBW+06] HEEREN, A. ; BURKHARDT, C. ; WOLBURG, H. ; HENSCHHEL, W. ; NISCH, W. ; KERN, D.P.: Preparation of nanostructured titanium surfaces for investigations of the interface between cell monolayers and titanium. In: *Microelectronic Engineering* 83(4-9) (2006), S. 1602–1604
- [HC04] HUGHEY, M.P. ; COOK, R.F.: Massive stress changes in plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride films on thermal cycling. In: *Thin Solid Films* 460 (2004), S. 7–16
- [HDF+97] H. LORENZ ; DESPONT, M ; FAHRNI, N. ; LABIANCA, N. ; RENAUD, P. ; VETTIGER, P.: SU-8: a low-cost negative resist for MEMS. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 7 (1997), S. 121–124
- [Hec02] HECHT, E.: *Optics*. Addison Wesley, San Francisco, 2002. – ISBN 0–321–18878–0
- [Her13] HERTEN, G.: *Experimentalphysik I*. 2013. – Vorlesungsskript Universität Freiburg
- [Hil06] HILLERINGMANN, U.: *Mikrosystemtechnik*. Teubner-Verlag, Wiesbaden, 2006. – ISBN 3–8351–0003–3

- [HMAK09] HAATAINEN, T. ; MÄKELÄ, T. ; AHOPELTO, J. ; KAWAGUCHI, Y.: Imprinted polymer stamps for UV-NIL. In: *Microelectronic Engineering* 86 (2009), S. 2293–2296
- [HYC⁺12] HUANG, M.-J. ; YANG, C.-R. ; CHANG, C.-M. ; CHU, N.-N. ; SHIAO, M.-H.: Silicon vertical microstructure fabrication by catalytic etching. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 22(8) (2012), S. 085002
- [Ile79] ILER, R.K.: *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*. John Wiley & Sons, New York, 1979. – ISBN 0–471–02404–X
- [IMP80] IVANOV, I. ; MAZUR, A. ; POLLMANN, J.: The ideal (111), (110) and (100) surfaces of Si, Ge and GaAs; A comparison of their electronic structure. In: *Surface Science* 92(2-3) (1980), S. 365–384
- [Isr11] ISRAELACHVILI, J.N.: *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, Burlington, 2011. – ISBN 978–0–12–375182–9
- [JBLE95] JANSEN, H.V. ; BOER, M. de ; LEGTENBERG, R. ; ELWENSPOEK, M.: The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 5 (1995), S. 115–120
- [JGBMEF96] JANSEN, H.V. ; GARDENIERS, J.G.E. ; BOERAND M. ELWENSPOEK, M. de ; FLUITMAN, J.: A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 6 (1996), S. 14–28
- [JGE⁺94] JANSEN, H.V. ; GARDENIERS, J.G.E. ; ELDERS, J. ; TILMANS, H.A.C. ; ELWENSPOEK, M.: Applications of fluorocarbon polymers in micromechanics and micromachining. In: *Sensors and Actuators A* 41-42 (1994), S. 136–140

- [JH92] JU, C. ; HESKETH, P.J.: Measurements of the anisotropic etching of a single-crystal silicon sphere in aqueous cesium hydroxide. In: *Sensors and Actuators A* 33 (1992), S. 191–196
- [Kar84] KARL SUSS: *Operator's Reference Manual*. Februar 1984
- [Ken90] KENDALL, D.L.: A new theory for the anisotropic etching of silicon and some underdeveloped chemical micromachining concepts. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 8(4) (1990), S. 3598–3605
- [KGP⁺11] KABASO, D. ; GONGADZE, E. ; PERUTKOVA, S. ; MATSCHEGEWSKI, C. ; KRALJ-IGLIC, V. ; BECK, U. ; RIENEN, U. van ; IGLIC, A.: Mechanics and electrostatics of the interactions between osteoblasts and titanium surface. In: *Computational Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering* 14(5) (2011), S. 469–482
- [Knu16] KNUDSEN, M.: Das Cosinusetz in der kinetischen Gastheorie. In: *Annalen der Physik* 353(24) (1916), S. 1113–1121
- [KOH92] KOBAYASHI, I. ; OGAWA, T. ; HOTTA, S.: Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 31 (1992), S. 336–342
- [KPN⁺96] KLAASSEN, E.H. ; PETERSEN, K. ; NOWOROLSKI, M. ; LOGAN, J. ; MALUF, N.I. ; BROWN, J. ; STORMENT, C. ; MCCULLEY, W. ; KOVACS, G.T.A.: Silicon fusion bonding and deep reactive ion etching: a new technology for microstructures. In: *Sensors and Actuators A* 52 (1996), S. 132–139
- [Las86] LASKY, J.B.: Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies. In: *Applied Physics Letters* 48 (1986), S. 78–80
- [LDVR98] LORENZ, H. ; DESPONT, M. ; VETTIGER, P. ; RENAUD, P.: Fabrication of photoplastic high-aspect ratio microparts and micromolds using SU-8 UV resist. In: *Microsystem Technologies* 4(3) (1998), S. 143–146

- [LFK⁺12] LÖFFLER, R. ; FLEISCHER, M. ; KERN, D.P. ; MATSCHEGEWSKI, C. ; STÄHLKE, S. ; NEBE, B. ; LANGE, R.: Pyramid array substrates for biomedical studies. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 30 (2012), S. 06F901
- [LG95] LABIANCA, N.C. ; GELORME, J.D.: High-aspect-ratio resist for thick-film applications. In: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* (1995), S. 846–852
- [Lid09] LIDE, D.R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CD-Rom Version)*. 90th Edition. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, 2009. – ISBN 1–4200–9084–4
- [LJBE95] LEGTENBERG, R. ; JANSEN, H. ; BOER, M. de ; ELWENSPOEK, M.: Anisotropic reactive ion etching of silicon using SF₆/O₂/CHF₃ gas mixtures. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142(6) (1995), S. 2020–2028
- [LL86] LANDAU, L.D. ; LIFSHITZ, E.M.: *Theory of Elasticity*. Third Edition. Pergamon Press, New York, 1986. – ISBN 0–08–033917–4
- [LLB⁺05] LUETHEN, F. ; LANGE, R. ; BECKER, P. ; RYCHLY, J. ; BECK, U. ; NEBE, B.J.: The influence of surface roughness of titanium on b1- and b3-integrin adhesion and the organization of fibronectin in human osteoblastic cells. In: *Biomaterials* 26 (2005), S. 2423–2440
- [LS94] LAERMER, F.D. ; SCHILP, A.: *Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium*. 1994. – DE Patent 4,241,045
- [LV92] LEONARD, E.F. ; VROMAN, L.: Is the Vroman effect of importance in the interaction of blood with artificial materials? In: *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 3(1) (1992), S. 95–107
- [MES02] MAKSOU, E.S. G. a. ; ELEWA, I.M. ; SOLIMAN, H.H.: Roughness parameters. In: *Journal of Materials Processing Technology* 123(1) (2002), S. 133–145

- [Mic13a] MICRO CHEM CORP: *NANO SU-8, Negative Tone Photoresist Formulations 50-100*. http://www.microresist.de/produkte/mcc/pdf/50_100.pdf. Version: Dezember 2013
- [Mic13b] MICRO CHEM CORP: *SU-8 Permanent Photoresists*. <http://www.microchem.com/pdf/SU-8-table-of-properties.pdf>. Version: Dezember 2013
- [MSL⁺10] MATSCHEGEWSKI, C. ; STAEHLKE, S. ; LOEFFLER, R. ; LANGE, R. ; CHAI, F. ; KERN, D.P. ; BECK, U. ; NEBE, B.J.: Cell architecture-cell function dependencies on titanium arrays with regular geometry. In: *Biomaterials* 31 (2010), S. 5729–5740
- [Nil13] NILL, P.: *Methoden und Strukturen zur Untersuchung der Zell-Material-Wechselwirkung*, Eberhard Karls Universität Tübingen, Diss., 2013
- [NLL⁺05] NEBE, B.J. ; LUETHEN, F. ; LANGE, R. ; BULNHEIM, UL. ; MUELLER, P. ; NEUMANN, H.-G. ; RYCHLY, J. ; BECK, U.: Grenzflächenwechselwirkung von Osteoblasten mit strukturierten Titanoberflächen. In: *Biomaterialien* 6(1) (2005), S. 35–41
- [NLLB07] NEBE, J.G.B. ; LUETHEN, F. ; LANGE, R. ; BECK, U.: Interface interactions of osteoblasts with structured titanium and the correlation between physicochemical characteristics and cell biological parameters. In: *Macromolecular Bioscience* 7 (2007), S. 567–578
- [PAT⁺04] PARKER, E.R. ; AIMI, M.F. ; THIBEAULT, B.J. ; RAO, M.P. ; MACDONALD, N.C.: High-aspect-ratio inductively coupled plasma etching of bulk titanium for MEMS applications. In: *206th Meeting of The Electrochemical Society, Proceedings* (2004), S. 2580
- [PELT98] PLAZA, J.A. ; ESTEVE, J. ; LORA-TAMAYO, E.: Effect of silicon oxide, silicon nitride and polysilicon layers on the

- electrostatic pressure during anodic bonding. In: *Sensors and Actuators A* 67 (1998), S. 181–184
- [PG13] PEGASUS-GLASS: *PYREX Technical Information - Properties of Borosilicate (PYREX 7740) Glass.* http://www.pegasus-glass.com/Portals/0/technical_infopyrex.pdf. Version: Dezember 2013
- [Pop09] POPOV, V.L.: *Kontaktmechanik und Reibung*. Springer-Verlag, Berlin, 2009. – ISBN 978-3-540-88836-9
- [PS60] PROCTOR, T.M. ; SUTTON, P.M.: Space-charge development in glass. In: *Journal of the American Ceramic Society* 43(4) (1960), S. 173–179
- [PTA⁺05] PARKER, E.R. ; THIBEAULT, B.J. ; AIMI, M.F. ; RAO, M.P. ; MACDONALD, N.C.: Inductively coupled plasma etching of bulk titanium for MEMS applications. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152(10) (2005), S. C675–C683
- [RBCF00] RICCARDI, C. ; BARNI, R. ; COLLE, F. D. ; FONTANESI, M.: Modeling and diagnostic of an SF₆ RF plasma at low pressure. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 28(1) (2000), S. 278–287
- [RJBL12] ROSS, A.M. ; JIANG, Z. ; BASTMEYER, M. ; LAHANN, J.: Physical aspects of cell culture substrates: topography, roughness, and elasticity. In: *small* 8(3) (2012), S. 336–355
- [Rob81] ROBERTS, R.B.: Thermal expansion reference data: silicon 300–850 K. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 14 (1981), S. L163–L166
- [RS80] RETAJCZYK, T.F. ; SINHA, A.K.: Elastic stiffness and thermal expansion coefficients of various refractory silicides and silicon nitride films. In: *Thin Solid Films* 70 (1980), S. 241–247
- [RSO⁺06] RUPP, F. ; SCHEIDELER, L. ; OLSHANSKA, N. ; WILD, M. de ; WIELAND, M. ; GEIS-GERSTORFER, J.: Enhancing

- surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. In: *Journal of Biomedical Materials Research A* 76 (2006), S. 323–334
- [RSPM99] ROHRER, M.D. ; SOBCZAK, R.R. ; PRASAD, H.S. ; MORRIS, H.F.: Postmortem histologic evaluation of mandibular titanium and maxillary hydroxyapatite-coated implants from 1 patient. In: *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* 14 (1999), S. 579–586
- [RVJ14] ROBIN, C.J. ; VISHNOI, A. ; JONNALAGADDA, K.N.: Mechanical behavior and anisotropy of spin-coated SU-8 thin films for MEMS. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 23(1) (2014), S. 168–180
- [SCHB90] SEIDEL, H. ; CSEPREGI, L. ; HEUBERGER, A. ; BAUMGAERTEL, H.: Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. In: *Journal of Electrochemical Society* 137 (1990), S. 3612–3626
- [SJP⁺02] SUL, Y.-T. ; JOHANSSONA, C.B. ; PETRONISC, S. ; KROZERD, A. ; JEONGE, Y. ; WENNERBERGA, A. ; ALBREKTS-SONA, T.: Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. In: *Biomaterials* 23 (2002), S. 491–501
- [Son90] SONNTAG, D.: Important new values of the physical constants of 1986, vapour pressure formulations based on the ITS-90 and psychrometer formulae. In: *Zeitschrift für Meteorologie* 40(5) (1990), S. 340–344
- [SS08] SCHLIEPHAKE, H. ; SCHARNWEBER, D.: Chemical and biological functionalization of titanium for dental implants. In: *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008), S. 2404–2414

- [SSPU00] STRNAD, Z. ; STRNAD, J. ; POVYSIL, C. ; URBAN, K.: Effect of plasma sprayed hydroxyapatite coating on osteoconductivity of commercially pure titanium implants. In: *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* 15(4) (2000), S. 483–490
- [SSY⁺99] SATO, K. ; SHIKIDA, M. ; YAMASHIRO, T. ; ASAUMI, K. ; IRIYE, Y. ; YAMAMOTO, M.: Anisotropic etching rates of single-crystal silicon for TMAH water solution as a function of crystallographic orientation. In: *Sensors and Actuators* 73 (1999), S. 131–137
- [STG89] STENGL, R. ; TAN, T. ; GÖSELE, U.: A model for the silicon wafer bonding process. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 28(10) (1989), S. 1735–1741
- [TAF⁺92] TABATA, O. ; ASAH, R. ; FUNABASHI, H. ; SHIMAOKA, K. ; SUGIYAMA, S.: Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions. In: *Sensors and Actuators A* 34 (1992), S. 51–57
- [TL92] TENGVALL, P. ; LUNDSTROEM, I.: Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. In: *Clinical Materials* 9 (1992), S. 115–134
- [VSS⁺03] VOSKERICIAN, G. ; SHIVE, M.S. ; SHAWGO, R.S. ; RECUM, H. von ; ANDERSON, J.M. ; CIMA, M.J. ; LANGER, R.: Biocompatibility and biofouling of MEMS drug delivery devices. In: *Biomaterials* 24 (2003), S. 1959–1967
- [Wei45] WEISS, P.: Experiments on cell and axon orientation in vitro: The role of colloidal exudates in tissue organization. In: *Journal of Experimental Zoology* 100(3) (1945), S. 353–386
- [WHF⁺04] WALBOOMERS, X.F. ; HABRAKEN, W.J.E.M. ; FEDDES, B. ; WINTER, L.C. ; BUMGARDNER, J.D. ; JANSEN, J.A.: Stretch-mediated responses of osteoblast-like cells cultured on titanium-coated substrates in vitro. In: *Journal of Biomedical Materials Research A* 69 (2004), S. 131–139

- [WM96] WILLIAMS, K.R. ; MULLER, R.S.: Etch-rates for micromachining processing. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 5 (1996), S. 256–269
- [WSH94] WANG, T. ; SURVE, S. ; HESKETH, P.J.: Anisotropic etching of silicon in rubidium hydroxid. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141(9) (1994), S. 2493–2497
- [YBL⁺04] YU, H. ; BALOGUN, O. ; LI, B. ; MURRAY, T. ; ZHANG, X.: Building embedded microchannels using a single layered SU-8, and determining Young's modulus using a laser acoustic technique. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14 (2004), S. 1576–1584
- [ZEO09] ZEON CORPORATION: *Technical Report ZEP7000 v1.07*. <http://www.zeonchemicals.com/ElectronicMaterials/>. Version: April 2009
- [Zhu00] ZHU, C.: Kinetics and mechanics of cell adhesion. In: *Journal of Biomechanics* 33 (2000), S. 23–33
- [ZTH⁺01] ZHANG, J. ; TAN, K.L. ; HONG, G.D. ; YANG, L.J. ; GONG, H.Q.: Polymerization optimization of SU-8 photoresist and its applications in microfluidic systems and MEMS. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 11 (2001), S. 20–26
- [Zub98] ZUBEL, I.: Silicon anisotropic etching in alkaline solutions II: On the influence of anisotropy on the smoothness of etched surfaces. In: *Sensors and Actuators A* 70 (1998), S. 260–268

Publikationsliste

1. M. Häffner, M. Kemmler, R. Löffler, B. Vega Gómez, M. Fleischer, R. Kleiner, D. Kölle, and D.P. Kern
Controlling superconducting properties via vortex pinning by regular arrays of vertical carbon nanotubes
Microelectron. Eng. **86**, 895 (2009)
2. R. Lange, P. Elter, K. Biala, C. Matschegewski, S. Stählke, R. Löffler, M. Fleischer, J.B. Nebe, D.P. Kern, and U. Beck
Titanium surfaces structured with regular geometry - material investigations and cell morphology
Surf. Interface Anal. **42**, 497 (2010)
3. C. Matschegewski, S. Stählke, R. Löffler, R. Lange, F. Chai, D.P. Kern, U. Beck, and J.B. Nebe
Cell architecture-cell function dependencies on titanium arrays with regular geometry
Biomaterials **31**, 5729 (2010)
4. R. Löffler, M. Häffner, G. Visanescu, H. Weigand, X. Wang, D. Zhang, M. Fleischer, A.J. Meixner, J. Fortágh, and D.P. Kern
Optimization of plasma-enhanced chemical vapour deposition parameters for the growth of individual vertical carbon nanotubes as field emitters
Carbon **49**, 4197 (2011)

5. P. Nill, N. Göhring, R. Löffler, A. Peschel, and D.P. Kern
Studying bacterial adhesion forces: Staphylococcus aureus on elastic poly(dimethyl)siloxane substrates
Microelectron. Eng. **88**, 1825 (2011)

6. C. Matschegewski, H. Birkholz, S. Stähle, R. Löffler, D.P. Kern, K. Engel, and J.B. Nebe
Quantitative Analysis of the Cellular Actin Cytoskeleton on Geometrically Designed Surface Topography
Materials Science Forum **706-709**, 543 (2012)

7. R. Löffler, M. Fleischer, and D.P. Kern
A dry etch process with fluorine chemistry to create well-defined titanium surfaces for biomedical studies
Microelectron. Eng. **97**, 361 (2012)

8. R. Löffler, M. Fleischer, D.P. Kern, C. Matschegewski, S. Stähle, B. Nebe, and R. Lange
Pyramid array substrates for biomedical studies
J. Vac. Sci. Technol. B **30**, 06F901 (2012)

9. S. Stähle, F. Kunz, R. Löffler, C. Matschegewski, M. Fleischer, D.P. Kern, and J.B. Nebe
Regulation of T-type calcium channels in osteoblasts on microstructured surface topography
Advanced Materials Research **647**, 476 (2013)

Lebenslauf

Persönliches:

Ronny Löffler
geboren am 11. Februar 1981 in Hechingen
Eltern: Walter und Gisela Löffler, geb. Haiß
ledig, deutsche Staatsangehörigkeit

Ausbildung:

Sept. 1987 – Juli 1991 Grundschule Bisingen,
Sept. 1991 – Juli 2000 Gymnasium Hechingen,
Zeugnis der Allg. Hochschulreife im Juli 2000
Okt. 2001 – Apr. 2008 Physikstudium, Eberhard Karls Universität Tübingen
(Vordiplom Physik am 27. August 2004)
Diplomarbeit bei Prof. Dr. D. Kern
mit dem Thema: „Kohlenstoff-Nanoröhren als Feldemitter“
(Diplom am 01. August 2008)
Sept. 2008 – März 2013 Anfertigung der Dissertation am
Institut für Angewandte Physik
der Eberhard Karls Universität zu Tübingen unter der
Anleitung von Prof. Dr. D. Kern und Prof. Dr. U. Beck
mit dem Thema: “Strukturierungsmethoden von
Titanoberflächen für biomedizinische Untersuchungen“

Praktische Tätigkeiten:

Aug. 1999 – Sept. 1999 Vorpraktikum Feinmechaniker
Gambro Dialysatoren GmbH & Co KG, Hechingen
Aug. 2000 – Okt. 2000 Aushilfskraft
AVAT Automation GmbH, Tübingen
Nov. 2000 – Aug. 2001 Grundwehrdienst
1. Feldartilleriebataillon 295, Immendingen
Sept. 2001 – Juli. 2008 Studentische Aushilfskraft
AVAT Automation GmbH, Tübingen

Akademische Lehrer:

R. Alkofer, G. Christ, H. Clement, O. Eibl, J. Fortagh, C. Fuchs, P. Grabmayr, T. Hehl, D. Kern, R. Kleiner, D. Kölle, R. Loos, H. Mütter, F. Nüsslin, E. Plies, M. Quandt, H. Reinhardt, U. Schlotterbeck, N. Schopohl, G. Wagner, D. Wharam, M. Weitz, M. Wolff, C. Zimmermann

Danksagung

Mit der Anfertigung dieser Arbeit endet für mich ein sehr interessanter und prägender Lebensabschnitt. Jedoch wäre der Weg bis hier her ohne die vielen Kontakte, die ich im Rahmen dieser Arbeit knüpfen konnte, nur halb so spannend und unterhaltsam gewesen. Mein herzlichster Dank für eine tolle Zeit geht daher an...

...Herrn Prof. Dr. Dieter Kern für die Möglichkeit mich mit diesem Thema auseinanderzusetzen, das Vertrauen und all die Freiheiten mich mit den verschiedensten Prozessen beschäftigen zu können, die vielen lehrreichen Gespräche und die Unterstützung beim Betrieb und der Instandhaltung der vielfältigen Geräte.

...meine Projektpartner der Universität Rostock PD Dr. Ulrich Beck, Regina Lange, Claudia Matschegewski, Prof. Dr. Barbara Nebe und Susanne Stähle für die angenehme Kooperation, die zur Verfügung gestellten Abbildungen und die vielen Ergebnisse, die das Bearbeiten dieses Themas erst so interessant machten.

...Peter Nill (AG Kern) für die vielen freundschaftlichen Zusammenarbeiten und Gespräche rund um die Strukturierung von Substraten für die Zell- bzw. Bakterien-Material-Wechselwirkung.

...Jan Seifert (AG Schäffer) für seine Unterstützung am Rasterkraftmikroskop.

...Bertram Herzog und Ralf Stiefel für Ihre Hilfsbereitschaft und tatkräftige Unterstützung bei der Entwicklung neuer Prozesse und dem Betrieb der Gerätschaften.

...all die anderen Kollegen, Techniker, Sekretärinnen und Professoren, die zum tollen Arbeitsklima am Institut für Angewandte Physik beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank geht jedoch an...

...meine Familie, die mich all die Jahre bedingungslos unterstützt hat und mir mit Ihrem Rückhalt das Studium der Physik und die darauffolgenden Arbeiten erst ermöglicht haben.

...meine Freundin Evelyn, die mir in Ihrem unerschütterlichen Glauben an die Fertigstellung und ein Leben nach dieser Arbeit leichtsinnigerweise noch vor deren Vollendung Ihr Ja-Wort gab!

