

HOCHGEORDNETE STRUKTUREN IM SUB-45NM-BEREICH  
MITTELS DIBLOCKCOPOLYMER-LITHOGRAFIE-  
STRUKTURIERUNG UND FUNKTIONALISIERUNG

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Dipl.-Ing. (FH) Danilo Zschech  
geb.am 27.12.1978 in Hoyerswerda

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. H. Altenbach

Gutachter: Prof. Dr. U. Gösele  
Prof. Dr. R. Weidisch

Halle (Saale), den 24.10.2006

**urn:nbn:de:gbv:3-000010838**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3A3Agbv%3A3-000010838>]



*Meinem Opa Günter*



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Stand der Wissenschaft</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1      | Konventionelle Lithografiertechniken . . . . .                                  | 4         |
| 2.1.1    | Optische Lithografie ( <i>OL</i> ) . . . . .                                    | 5         |
| 2.1.2    | Elektronenstrahlithografie ( <i>EBL</i> ) . . . . .                             | 6         |
| 2.1.3    | Interferenzlithografie ( <i>IL</i> ) . . . . .                                  | 6         |
| 2.2      | Diblockcopolymer (DBC) - Lithografie . . . . .                                  | 8         |
| 2.2.1    | Mikrophasenseparation von DBC im Volumen . . . . .                              | 8         |
| 2.2.2    | Mikrophasenseparation von DBC in dünnen Filmen . . . . .                        | 13        |
| 2.2.2.1  | Einfluss bevorzugten Benetzens . . . . .  | 13        |
| 2.2.2.2  | Einfluss der Filmdicke . . . . .  | 15        |
| 2.2.2.3  | Einfluss des verwendeten Lösungsmittels . . . . .                               | 17        |
| 2.2.2.4  | Einfluss des Tempern nach der Schleuderbeschichtung . . . . .                   | 18        |
| 2.2.3    | DBC als Lithografiemaske . . . . .  | 18        |
| 2.3      | Musterübertragung durch Trockenätzen . . . . .                                  | 20        |
| 2.3.1    | Allgemeines . . . . .   | 20        |
| 2.3.2    | Plasmaätzen . . . . .   | 21        |
| 2.3.2.1  | Erzeugung und Bestandteile eines Plasma . . . . .                               | 21        |
| 2.3.2.2  | Wirkungsweise beim Plasmaätzen . . . . .  | 23        |
| 2.3.2.3  | Bosch-Prozess . . . . .   | 24        |
| 2.4      | Elektrochemisches Ätzen von Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) . . . . . | 25        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelles</b>  | <b>27</b> |
| 3.1      | Verwendete Substrate und deren Vorbereitung . . . . .                           | 27        |
| 3.1.1    | Si, $\text{SiO}_2$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , GaN . . . . .                    | 27        |
| 3.1.2    | Al, $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .   | 27        |
| 3.1.3    | Passivierung der Substrate . . . . .  | 28        |
| 3.2      | Geordnete strukturierte Filme aus DBC . . . . .                                 | 29        |
| 3.2.1    | Geordnete Filme mit zylindrischen Domänen aus PS- <i>b</i> -PMMA . . . . .      | 29        |
| 3.2.1.1  | Schleuderbeschichtung . . . . .   | 29        |
| 3.2.1.2  | Entwicklung der DBC-Filme . . . . .   | 29        |
| 3.2.1.3  | Herstellung von Loch-Masken . . . . .   | 30        |
| 3.2.1.4  | Herstellung von Stab-Masken . . . . .   | 30        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.2.2    | Geordnete Filme mit zylindrischen Domänen aus PS- <i>b</i> -PVP+HABA . . .   | 30        |
| 3.3      | Herstellung poröser Systeme . . . . .  | 31        |
| 3.3.1    | Strukturierung der Substrate mittels Plasmaätzen . . . . .   | 31        |
| 3.3.2    | Herstellung von vorstrukturiertem geordnetem porösem Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                            | 31        |
| 3.4      | Funktionalisierung der porösen Strukturen mit Gold (Au) durch physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .               | 32        |
| 3.5      | Herstellung eines Nickel (Ni) - Replikats durch elektrochemische Abscheidung   | 32        |
| 3.6      | Mikroskopische Charakterisierung der Strukturen . . . . .  | 33        |
| 3.6.1    | Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .   | 33        |
| 3.6.2    | Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .  | 34        |
| 3.6.3    | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .   | 35        |
| 3.7      | Bildanalyse . . . . .  | 37        |
| 3.7.1    | Fourier-basierende Methoden . . . . .  | 37        |
| 3.7.2    | Realraum-basierende Methoden . . . . .   | 37        |
| 3.7.2.1  | Paarverteilungsfunktion ( <i>PDF</i> ) . . . . .   | 38        |
| 3.7.2.2  | Winkelverteilungsfunktion ( <i>ADF</i> ) . . . . .   | 38        |
| 3.7.2.3  | Ordnungsgrad der Proben . . . . .  | 38        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse</b>  | <b>40</b> |
| 4.1      | Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS- <i>b</i> -PMMA-Lithografie . . . . .                                       | 41        |
| 4.1.1    | Geordnete mesoporöse Materialien durch PS- <i>b</i> -PMMA-Lithografie . . .  | 41        |
| 4.1.1.1  | Herstellung eines geordneten porösen PS-Filmes . . . . .   | 41        |
| 4.1.1.2  | Ordnung des PS-Filmes . . . . .  | 42        |
| 4.1.1.3  | Musterübertragung durch Trockenätzen . . . . .   | 44        |
| 4.1.2    | Temperaturstabile, hochgeordnete Goldnanopartikel-Arrays . . . . .   | 52        |
| 4.1.3    | Mesoporöses Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels PS- <i>b</i> -PMMA-Lithografie und elektrochemischen Ätzens . . . . . | 57        |
| 4.1.3.1  | Glätten der Aluminium (Al) - Oberfläche . . . . .  | 57        |
| 4.1.3.2  | Vorstrukturierung und elektrochemisches Ätzen von Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 62        |
| 4.1.3.3  | Ordnung des Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .   | 64        |
| 4.1.4    | Nanopartikel-Arrays mit Partikelabständen < 45 nm durch Replikation von porösen Strukturen . . . . .                     | 67        |
| 4.1.5    | Nanostab-Arrays mit Stababständen < 40 nm . . . . .  | 68        |
| 4.1.5.1  | Herstellung von PS-Stabarrays . . . . .  | 68        |
| 4.1.5.2  | Musterübertragung durch Trockenätzen . . . . .   | 69        |
| 4.1.5.3  | Ordnung der PS/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Stabmasken . . . . .  | 72        |
| 4.2      | Strukturen mit Sub-30nm-Abständen mittels PS- <i>b</i> -PVP + HABA-Lithografie .   | 74        |
| 4.2.1    | Geordnete zylindrische Strukturen in dünnen Filmen aus PS- <i>b</i> -PVP+HABA . . . . .                                  | 74        |
| 4.2.2    | Ordnung der PS- <i>b</i> -PVP+HABA-Filme . . . . .   | 75        |
| 4.2.3    | Musterübertragung durch Trockenätzen . . . . .   | 77        |

---

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b> | <b>79</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>           | <b>82</b> |
| <b>A Danksagung</b>                   | <b>88</b> |
| <b>B Symbole und Abkürzungen</b>      | <b>90</b> |
| <b>C Publikationsliste</b>            | <b>94</b> |
| C.1 Veröffentlichungen . . . . .      | 94        |
| C.2 Konferenzbeiträge . . . . .       | 94        |
| <b>D Tabellarischer Lebenslauf</b>    | <b>96</b> |
| <b>E Eidesstattliche Erklärung</b>    | <b>97</b> |





# 1. Einleitung

Nanotechnologie gilt als Zukunfts- und Schlüsseltechnologie. Das Anwendungspotenzial dieses Forschungsbereiches wird in vielen Studien als ähnlich bedeutend wie die Mikroelektronik eingeschätzt. Gegenstand der Nanotechnologie ist die Herstellung, Untersuchung und Anwendung von funktionalen Strukturen, deren Abmessungen im Bereich unter 100 Nanometer (nm) liegen.<sup>1</sup> Eine der Hauptforschungs- und Einsatzgebiete für die Mikro- und Nanotechnologie ist die Halbleiterindustrie. Mit der Verkleinerung der Abmessungen in den Bereich unter 100 nm versagen viele Methoden der klassischen Formgebung, was neue Strukturierungsmethoden notwendig macht. Entscheidende Technologien für die Strukturierung von Oberflächen sind die Lithografie und das Ätzen. Hier wurden in den letzten Jahren signifikante Fortschritte erzielt. Als Maßstab für die erwartete fortschreitende Verkleinerung der Strukturen soll die "International Technology Roadmap for Semiconductors" (ITRS)<sup>2</sup> von 2005 am Beispiel von DRAM-Bauelementen (engl. "Dynamic Random Access Memory") genutzt werden. Der angestrebte kleinste halbe Abstand zwischen zwei periodisch angeordneten Strukturen beträgt für 2005 80 nm, für das Jahr 2009 sind es 50 nm, für 2014 28 nm und im Jahr 2020 sollen 14 nm erreicht werden, wobei für Strukturen  $< 45$  nm, also ab 2010, noch keine eindeutige Herstellungsmethode gefunden wurde.<sup>2</sup>

In Bezug auf die Strukturgröße unterscheidet man zwei etablierte und grundsätzlich verschiedene Herangehensweisen an die Nanostrukturtechnik: Der klassische und physikalisch-mikromechanisch geprägte Top-Down-Ansatz hat das Ziel, die in der Mikrotechnik etablierten Methoden zu verbessern und lithografisch erzeugte Strukturen über den Sub-Mikrometerbereich in den mittleren und unteren Nanometerbereich ( $< 100$  nm) hinein zu verkleinern. Dies ist größtenteils noch nicht im ausreichenden Maße beherrschbar. Aufbauend auf atomaren und molekularen Bausteinen versucht der sogenannte Bottom-up-Ansatz hingegen, molekulare Architekturen zu konstruieren. Diese können von der Angström-Skala ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ ) über den Bereich großer Moleküle mit Abmessungen von mehreren Nanometern bis hin zu supramolekularen Strukturen reichen, die auch makroskopische Dimensionen annehmen können. Eine Möglichkeit, diesen Ansatz zu realisieren, bietet die kontrollierte Selbstorganisation. Sie ist bereits Grundprinzip für Strukturbildung und Wachstum in der Natur; hochgeordnete, komplexe Einheiten entstehen durch Selbstorganisation einzelner Bausteine (DNA, Kristallgitter). Sie resultieren aus lokalen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Bausteinen (Atome, Moleküle, Molekülverbände oder Partikel) und haben Umgebungsbedingungen wie z.B. Druck, Temperatur oder elektromagnetische Felder als Ursache.

Als weite Anwendungsfelder für Mikro- und Nanotechnologie bieten sich Informations- und Kommunikationstechnologien, Werkstoff- und Umwelttechnik, die Medizin sowie die Pharmazie an. Sehr dicht an der Nanoskala arbeitet heute schon die Halbleiterindustrie mit der Herstellung von Speichern und Displays, aber auch hier stößt man auf größenkritische Barrieren. Dies wurde bereits anhand der ITRS gezeigt.<sup>2</sup> Für konventionelle Lithografiertechniken wie optische Lithografie (*OL*) oder Elektronenstrahlithografie (engl. “Electron Beam Lithography“, *EBL*) lassen sich nach heutigem Stand der Technik Auflösung von 100 nm für *OL* und 50 nm für *EBL* im Strukturabstand erreichen. Neben auflösungsbegrenzenden Faktoren von physikalischer und chemischer Natur sind bei der zunehmenden Verkleinerung der Strukturen durch konventionelle Lithografiertechniken auch steigende Kosten und ein hoher technischer Aufwand unumgänglich. In Europa wird deshalb beispielsweise intensiv im europäischen Exzellenz-Netzwerk SANDiE (engl. “Self-Assembled Semiconductor Nanostructures For New Devices In Photonics And Electronics“) und innerhalb der Fördermassnahme des Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) “Technische Anwendung der Selbstorganisation“ gefördert und geforscht. Als eines von fünf Themengebiete in dieser BMBF-Fördermassnahme wird auch die “Selbstorganisation von Blockcopolymeren“ unterstützt und gefördert. Blockcopolymere sind deshalb so interessant, weil sie auf der Basis der Selbstorganisation Zugang zu Größenskalen bieten, die konventionelle Lithografiertechniken noch nicht oder nur schwer erreichen.<sup>3-5</sup> Es gibt eine Fülle an gut verstandenen und breit untersuchten Blockcopolymersystemen,<sup>6-10</sup> die sich aber nur bedingt aufgrund ihrer chemischen Natur als Lithografiemaske eignen. Bereits 1997 wurde von Park et al.<sup>11</sup> Poly(styrol-*block*-butadien) (PS-*b*-PB) als Ätzmaske zur Strukturierung von Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) verwendet. Weitere Stoffsysteme wie Poly(styrol-*block*-ferrocenylsilan) (PS-*b*-PFS),<sup>12-16</sup> Poly(styrol-*block*-isopren) (PS-*b*-PI)<sup>17</sup> oder Poly(styrol-*block*-methacrylat) (PS-*b*-PMMA)<sup>18-21</sup> wurden in der Folge als Lithografiemaske für bestimmte Substrate und Anwendungen untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Verkleinerung von Strukturgrößen verglichen mit dem Stand der Wissenschaft. Dazu sollten Möglichkeiten einer Sub-45nm-Lithografie für Substrate basierend auf Silicium (Si) und Aluminium (Al) mittels Diblockcopolymeren (DBC) aufgezeigt werden. Einerseits sollten Ein- und Mehrschichtsysteme mit halbleitenden Eigenschaften basierend auf Si mittels Loch- und Stabmasken strukturiert werden. Ein Ziel für derartig strukturierte Materialien war die Herstellung von geordneten Nanopartikeln durch Funktionalisierung von mesoporösen Substraten. Andererseits ist die Untersuchung der Möglichkeit der direkten oder indirekten Vorstrukturierung von Al im Sub-45nm-Bereich für einen anschliessenden Anodisations-schritt mittels DBC-Lithografie ein weiteres Ziel. Neben Al und Si sollte der Einsatz einer Lochmaske basierend auf DBC anwendungsabhängig für weitere Substrate untersucht werden. Insgesamt war es das Ziel, hochgeordnete Strukturen < 45 nm im Abstand reproduzierbar herzustellen. Um die Basis und Grundlagen der vorliegenden Arbeit zu vermitteln, wird in Kap. 2 auf die Grundlagen und Grenzen konventioneller Lithografiertechniken, die Selbstorganisation von Blockcopolymeren im Volumen und in dünnen Filmen sowie auf bekannte Ergebnisse von DBC als Lithografiemaske eingegangen. Abgeschlossen wird dieser Teil mit Grundlagen der Herstellung poröser Systeme durch Trocken- oder anodisches Ätzen. Es folgt in Kap.3 der experimen-

---

telle Teil mit verwendeten Methoden, Analytik sowie die zum Einsatz kommenden Substrate, Polymere, Lösungsmittel, Chemikalien und Gasen. Es werden die entsprechenden Herstellungs- und Präparationsschritte erläutert, und zum Schluß dieses Kapitels wird kurz auf die verwendete Bildauswertung Bezug genommen. Der Ergebnisteil in Kap. 4 unterteilt sich in drei Abschnitte. Zuerst werden Ergebnisse der Herstellung von Loch- und Stabmasken im Sub-45nm-Bereich basierend auf PS-*b*-PMMA vorgestellt. Strukturen mit Abständen im mesoskopischen Bereich mittels DBC-Lithografie werden gezeigt. Eine Bewertung des Ordnungsgrades der erzeugten Strukturen wird durch eine fundierte Bildauswertung vorgenommen. Als Anwendungen werden geordnete, temperaturfeste Goldnanopartikel-Arrays mit Abständen von 42 nm durch Funktionalisierung von mesoporösem Silicium/Siliciumnitrid (Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) präsentiert. Es schließt sich ein Abschnitt an, der die erfolgreiche Nutzung von DBC-Lithografie für die Vorstrukturierung von Aluminium (Al) zeigt. Weiterhin wird basierend auf dem System PS-*b*-PMMA erstmals die Herstellung einer Stab-Maske aus Polystyrol (PS) gezeigt und die Musterübertragung in Si und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> demonstriert. Als Alternative zu PS-*b*-PMMA und zur Reduzierung der Gitterkonstante von mesoporösen Lochmasken in den Sub-30nm-Bereich werden am Ende dieses Kapitels erste Ergebnisse von Poly(styrol-*block*-4vinylpyridin)+ 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure (PS-*b*-PVP+HABA) als Lochmaske präsentiert. Die vorliegende Dissertation schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

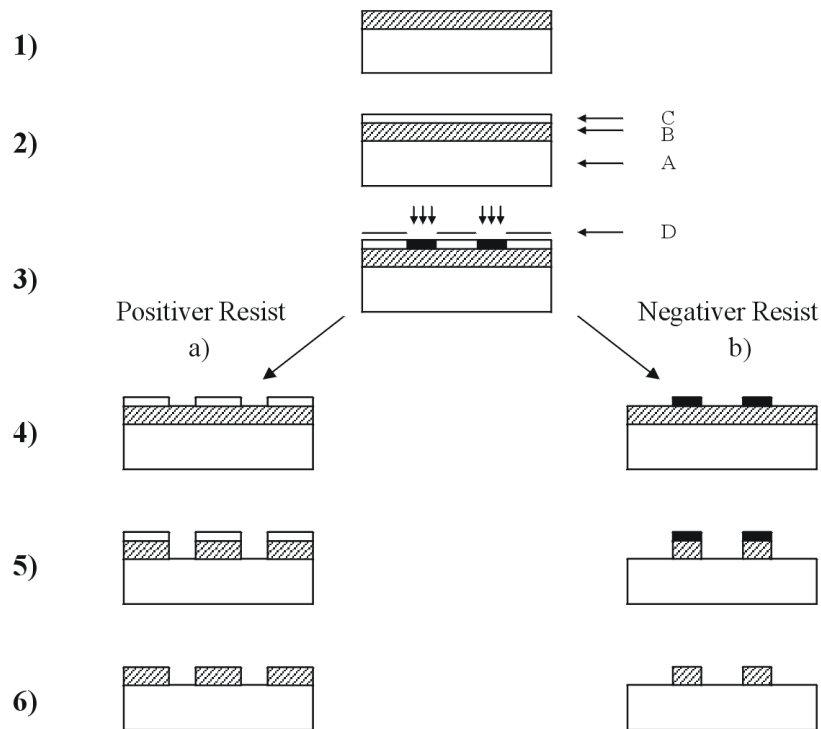
## 2. Stand der Wissenschaft

In diesem Kapitel wird auf die Grundlagen der Lithografie, auf die Selbstorganisation von Blockcopolymeren und die Herstellung poröser Systeme eingegangen. Zum einen werden konventionelle Lithografiemethoden kurz vorgestellt und ihre Einschränkungen aufgezeigt. Dabei wird mit der optische Lithografie, der Elektronenstrahlithografie und der Interferenzlithografie auf die gängigsten Methoden aus Industrie und Forschung eingegangen. Zum anderen werden die Mikrophasenseparation von DBC, ihr Verhalten in dünnen Filmen und bereits bekannte Ergebnisse der Verwendung von nanostrukturierten Filmen mittels Mikrophasenseparation als Lithografiemaske vorgestellt. Besonders die Mikrophasenseparation im Volumen und in dünnen Filmen ist wichtig für das Verständnis der mit Blockcopolymer-Lithografie erzielten und erzielbaren Morphologien sowie deren Größe und Abmessungen. Es schließt sich ein Grundlagenteil über das verwendete Plasmaätzen an, das eine Schlüsseltechnik für den Musterübertrag von Masken in die gewünschten Substrate darstellt. Zum Schluß wird die Herstellung von selbstgeordnetem, porösem Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erläutert und auf die Möglichkeiten der Vorstrukturierung mittels mikrophasenseparierten DBC-Filmen eingegangen.

### 2.1 Konventionelle Lithografietechniken

Nicht nur in der Elektronikindustrie werden Strukturen mit mikro- und mesoskopischen Abmessungen auf verschiedensten Substraten benötigt. Die Muster, die die entsprechenden Regionen festlegen, in denen Material entfernt oder abgeschieden werden soll, werden mit Hilfe eines sogenannten lithografischen Prozesses auf eine Polymerschicht (Resist) aufgezeichnet und anschließend in das Substrat mittels eines oder mehrerer Ätzprozesse übertragen (s. Abb. 2.1).<sup>22,23</sup> Da, abgesehen von Nanoprägeverfahren, mechanische Methoden im Bereich der Mikrostrukturierung versagen, wird die Darstellung präziser Muster auf dünnen Filmen aus strahlungsempfindlichen Polymeren durchgeführt, die geeigneter Strahlung mit Wellenlängen  $\lambda$  von 10 nm - 480 nm ausgesetzt werden. Durch schrittweise Behandlung mit Lösungsmitteln oder Plasma wird der Resist an den vorgegebenen Stellen entfernt. Dies wird als Entwicklung bezeichnet. Die Größe und Abstand der resultierenden Strukturen im Material können nur die Dimensionen annehmen, die die Lithografie vorgibt; sie ist diesbezüglich der am stärksten limitierende Faktor. Im Folgenden soll auf die gängigsten Lithografietechniken kurz eingegangen und deren Grenzen aufgezeigt werden.

## 2.1 Konventionelle Lithografiertechniken



**Abbildung 2.1:** Schematischer Ablauf eines optischen Lithografie-Prozesses: 1) Aufbau der zu strukturierenden Schicht. 2) Belackung mit Polymer-Resist. 3) Behandlung mit elektromagnetischer Strahlung. 4) Muster nach dem Entwickeln. 5) Ätzen. 6) Entfernung des Resists. A: Substrat. B: dünne Schicht. C: polymerer Resist. D: Maske.<sup>22</sup>

### 2.1.1 Optische Lithografie (OL)

Wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt wird bei der OL die Struktur einer Fotomaske mittels Schattenwurf oder Projektion in den Resist übertragen. In den Bereichen der Oberfläche, die nicht von der Fotomaske geschützt sind, wird der Resist chemisch verändert und kann entwickelt werden. Man spricht von einem Positiv-Resist, da in den Bereichen, die Strahlung ausgesetzt wurden, die Polymerketten aufgebrochen und selektiv entfernt werden können. Werden die bestrahlten Bereiche durch Strahlung vernetzt, spricht man von einem Negativ-Resist, da die unbestrahlten Bereiche anschließend selektiv entfernt werden. Die laterale Auflösung wird im wesentlichen von der verwendeten Lichtwellenlänge bestimmt. Das für die optische Lithografie genutzte Licht ist monochromatisch mit Wellenlängen von  $\lambda = 436 \text{ nm}$  und  $365 \text{ nm}$  im Ultraviolett (UV) sowie  $248 \text{ nm}$  und  $193 \text{ nm}$  im tiefen UV. Die EUV-Lithografie (engl. "Extreme Ultra Violet", EUV) ist das Fotolithografie-Verfahren, dem das meiste Potenzial bezüglich der Strukturverkleinerung zugesprochen wird.<sup>24</sup> Dabei wird Licht mit  $\lambda$  im Bereich von  $13,5 \text{ nm}$  (das entspricht ca.  $92 \text{ eV}$ ) genutzt, welches bei der Entstehung von Plasmen erzeugt wird. Die Verringerung der Wellenlänge erfordert technologische Änderungen. Aufgrund der sehr kleinen  $\lambda$  wird das Licht schon von der Atmosphäre und von den meisten Materialien stark absorbiert, was die Verwendung von Hochvakuum erfordert. Die Masken müssen ebenfalls stark reflektierende Oberflächen besitzen ( $\sim 70 \%$ ) und unterscheiden sich somit auch von den konventio-

nellen Belichtungsmasken. Des Weiteren stellt die EUV-Technologie sehr viel höhere Anforderungen an die Oberflächenrauheit ( $\pm 0,25$  nm) sowie an die Formtreue der Masken und der zu belichtenden Materialien.<sup>23,25</sup>

### 2.1.2 Elektronenstrahlithografie (*EBL*)

Bei der *EBL* wird die Struktur im Gegensatz zu den Masken- oder Spiegeltechnologien der *OL* mit Hilfe eines Elektronenstrahles in den Resist geschrieben. Das Prinzip ist mit dem eines Rasterelektronenmikroskop vergleichbar (s. Abb. 3.3). Ein Elektronenstrahl wird gezielt über ein mit Resist (hier meist PMMA) beschichtetes Substrat geführt. Der Beschuß mit Elektronen ruft eine chemische Reaktion im Resist hervor. Größtenteils innerhalb der bestrahlten Bereiche werden die Polymerketten aufgebrochen, die in einem anschließenden Entwicklungsschritt gelöst und aus dem Lack entfernt werden. Man spricht vom Arbeitsprinzip eines Positiv-Lackes. Bei der *EBL* wird im Vergleich zur optischen Lithografie immer mit einer viel größeren Anregungsenergie gearbeitet als notwendig. Um beispielsweise eine C-C-Bindung aufzubrechen sind 3,6 eV notwendig, was der Energie bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 347,8$  nm entspricht. Bei einer verwendeten Spannung von 20 kV wird dementsprechend mit mehr als dem 5000-fachen der Bindungsenergie gearbeitet. Ursache hierfür ist die angestrebte Verringerung des sogenannten Proximity-Effektes bei hohen Beschleunigungsspannungen. Die Bestrahlung mit Primärelektronen führt immer zu einer doppelten Belichtung; sowohl durch den Primärelektronenstrahl als auch durch die Rückstreuelektronen (RE), die in dem bestrahlten Material erzeugt werden. Dies wird als Proximity-Effekt bezeichnet und bewirkt, daß der wirksame Elektronensondendurchmesser durch die Größe des effektiven Wechselwirkungsvolumens und nicht durch den Durchmesser des Primärelektronenstrahles bestimmt wird. Eine Vergrößerung des Wechselwirkungsvolumens bedeutet dabei keine Zunahme der Anzahl der reflektierten RE. Die Anzahl der RE verteilt sich nur auf eine größere Fläche, wobei sich auch ihre Dosis (Anzahl der RE / Fläche) ändert. Die limitierenden Faktoren auf dem Weg zu kleineren Strukturen stellen somit das verwendete zu strukturierende Substrat (mittlere Ordnungszahl), die Größe des Wechselwirkungsvolumens und die Größe der verwendeten Resist-Moleküle dar.<sup>26</sup> Die *EBL* als serielle Methode wird meist in der Forschung eingesetzt, da sie für die Produktion zu teuer und zu langsam ist. Besonders der geringe Durchsatz macht eine direkte Verwendung bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen unattraktiv. Allerdings wird *EBL* industriell für die Herstellung von Masken für die optische Lithografie eingesetzt, wo es weniger auf den Durchsatz ankommt.

### 2.1.3 Interferenzlithografie (*IL*)

*IL* ist ein parallel arbeitender Belichtungsprozess zur Erzeugung von Mikrostrukturen. Laserstrahlung (monochromatisch) mit  $\lambda \geq 170$  nm wird großflächig aufgeweitet und durch ein Prisma in zwei Strahlen aufgeteilt, die zur Erzeugung eines Interferenzmusters überlagert wer-

## 2.1 Konventionelle Lithografiertechniken

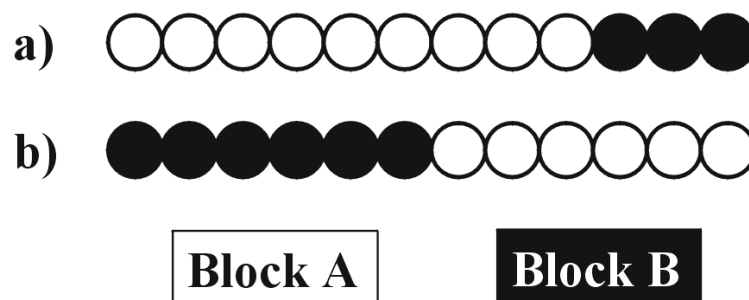
---

den. Wichtigste Limitierung stellt dabei die Kohärenzlänge des verwendeten Lasers dar, die für einen konventionell verwendeten Helium-Cadmium-Laser  $\sim 30$  cm beträgt. Die Kohärenzlänge ist der maximale Weglängenunterschied, den zwei Lichtstrahlen aus einer Quelle stammend haben dürfen, damit bei ihrer Überlagerung noch ein Interferenzmuster entsteht. Das Interferenzmuster wird mit einem fotoempfindlichen Material aufgenommen. Der Fotolack wird bei der anschließenden Entwicklung teilweise abgelöst. Der gesamte Prozess kommt ohne schreibende Verfahren und ohne Belichtungsmasken aus, jedoch werden hohe Anforderungen an die Spiegeloptiken (Prismen) gestellt, deren Eigenschaften gleichzeitig eine weitere Limitierung dieser Lithografiertechnik darstellen. Wie auch bei der *OL* ist eine Verringerung der Auflösung an die Entwicklung von Lichtquellen mit kleineren Wellenlängen sowie geeigneten Fotolacken gekoppelt. Für Strukturbreiten  $\leq 45$  nm ist langfristig Synchrotronstrahlung notwendig, die hohe Intensitäten, ein großes verfügbares Spektrum (bis zu EUV) und eine große Kohärenzlänge aufweist. Synchrotronstrahlung ist aber nur großtechnischen Laboratorien verfügbar. Die Interferenzlithografie ermöglicht die Herstellung sehr kleiner periodischer Strukturen auf großen Flächen. Die erwartete Auflösungsgrenze für Strukturdetails und Linienbreiten wird derzeit bei etwa 100 nm für achromatische *IL* prognostiziert, makroskopisch sind Strukturierungen bis mehrere 100  $\mu\text{m}$  möglich. Die Interferenzmuster lassen sich bei geeignetem Aufbau in Wafergröße von  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  erzeugen. Ein klarer Nachteil gegenüber der *OL* und *EBL* ist, daß nur periodische Muster erzeugt werden können.<sup>24,27,28</sup>

## 2.2 Diblockcopolymer (DBC) - Lithografie

### 2.2.1 Mikrophasenseparation von DBC im Volumen

Blockcopolymerere erfreuen sich schon seit vielen Jahren eines großen Interesses in der Forschung und Anwendung.<sup>5-8,29,30</sup> Im Gegensatz zu Homopolymeren, die aus nur einem Monomer synthetisiert sind, bestehen DBC aus längeren Sequenzen oder Blöcke, die jeweils aus unterschiedlichen Monomeren zusammengesetzt sind. Eine definierte Anzahl der einzelnen Blöcke läßt sich durch "lebende" Polymerisation realisieren. In der Regel werden zwei Monomere A und B zu einem DBC radikalisch oder ionisch polymerisiert. Nach dem Verbrauch von Monomer A bleiben die Kettenenden aktiv, d.h. nach Zusatz von neuem Monomer wachsen die Ketten weiter. Nach Beendigung der Polymerisation bleibt ein aktives Zentrum am Ende der Polymerkette erhalten und eine anschließende Zugabe von Monomer B führt zum Anwachsen eines Blockes B. Im Gegensatz zu anderen Polymerisationsarten weist die "lebende" Polymerisation weder Übertragungs- noch Abbruchsreaktionen auf. Voraussetzung ist ein für beide Monomere geeignetes Polymerisationsverfahren und die Reaktivität des lebenden Kettenendes (Block A) muß ausreichen, um die Polymerisation des zweiten Monomeren (Block B) zu starten. Für die Herstellung von DBC aus Styrol (S) und Methylmethacrylat (MMA) verbleibt bei kritischer Betrachtung lediglich das sequentielle Anfügen der Blöcke mittels lebender, anionischer Polymerisation als einzige erfolgsversprechende Methode. Die lebende radikalische Polymerisation erreicht bei weitem nicht die geforderten Molmassen, die kationische Polymerisation ist praktisch nicht umsetzbar und ein geeigneter Katalysator für die koordinative Polymerisation ist aufgrund der chemischen Verschiedenheit der Monomere noch nicht gefunden.<sup>8,31,32</sup> Besondere Bedeutung hat die lebende Polymerisation für die Herstellung von DBC, da so Blöcke mit enger Molekulargewichtsverteilung entstehen. Ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung ist die Polydispersität  $P$ , die über  $P = M_w/M_n$  definiert wird, wobei  $M_w$  das gewichtsmittlere Molekulargewicht und  $M_n$  das zahlenmittlere Molekulargewicht darstellt. Die Polydispersität beträgt für DBC üblicherweise  $P < 1,1$ , so können wohldefinierte DBC hergestellt werden. In Abb. 2.2a sind schematisch ein symmetrisches (gleiche Volumenbrüche) und in Abb. 2.2b ein asymmetrisches DBC dargestellt.

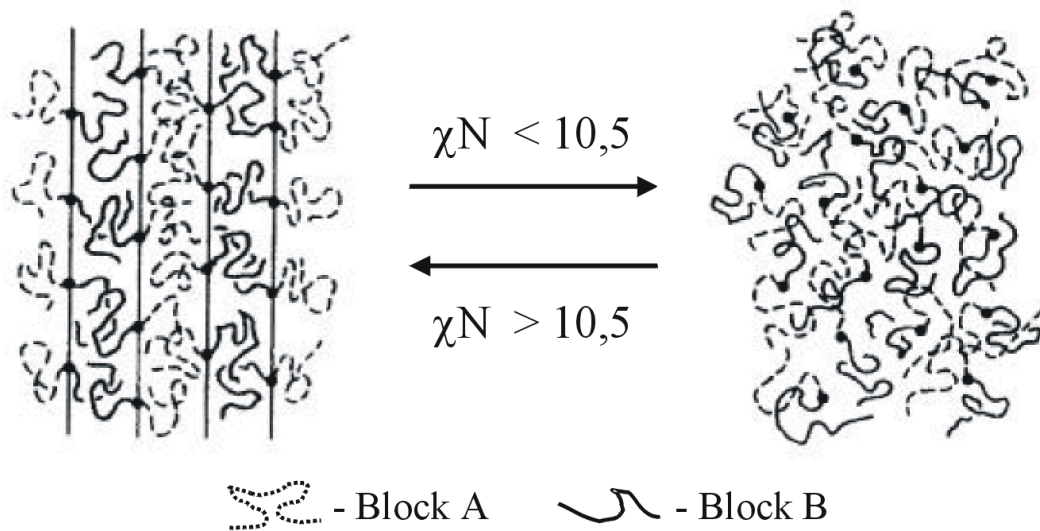


**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines DBC mit (a) asymmetrischer und (b) symmetrischer Architektur.



## 2.2 Diblockcopolymer (DBC) - Lithografie

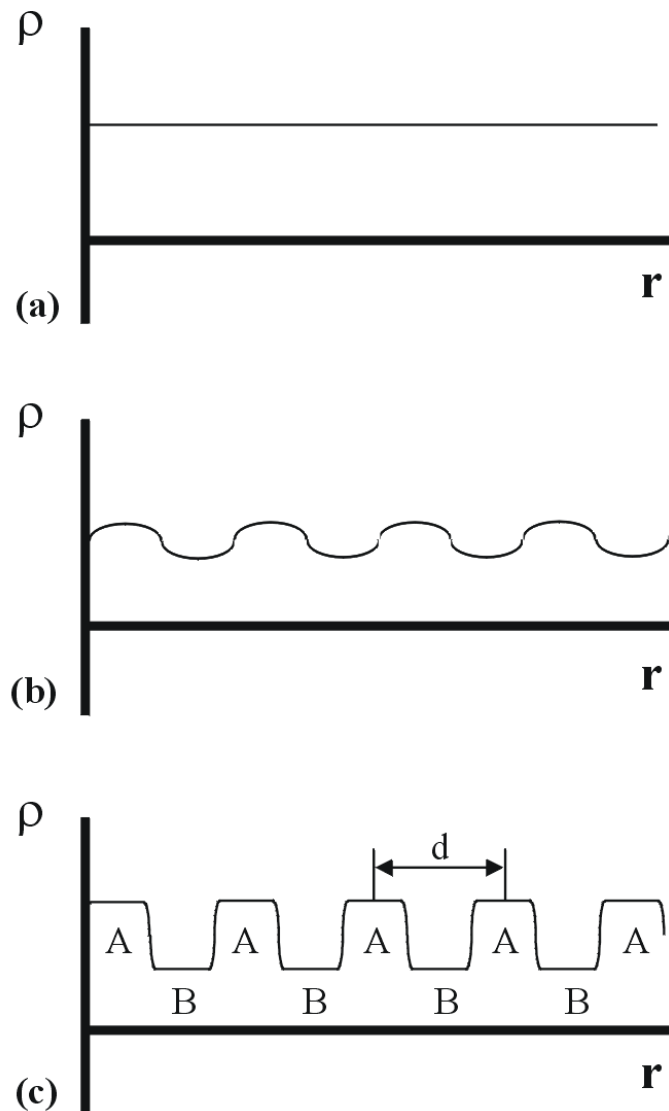
DBC sind Makromoleküle, die aus zwei, häufig thermodynamisch inkompatiblen Blöcken jeweils chemisch unterscheidbarer Wiederholungseinheiten bestehen. Anstelle einer willkürlichen Verteilung der Monomereinheiten ist eine Sequenz des Monomer A mit einer Sequenz oder einem Block des Monomer B kovalent verbunden.<sup>7</sup> Die Unverträglichkeit der Monomere verschiedener Blöcke führt zu einer kurzreichweitigen, abstoßenden Wechselwirkung. Mischt man zwei inkompatible Substanzen, die sich physikalisch deutlich unterscheiden, im Gegensatz zum DBC aber nicht miteinander verknüpft sind, kommt es zur Phasentrennung. Die verschiedenen Komponenten entmischen sich in makroskopischen Domänen. Durch den Zwang der kovalenten Bindung ist eine Trennung bei DBC aber nur auf der Längenskala des Gyrationradius  $R_G$  der Kette möglich (normalerweise 5 - 100 nm). Die Folge ist eine Entmischung der Segmente im Nanometerbereich. Dies wird Mikrophasenseparation genannt und führt zu selbstgeordneten Strukturen.<sup>7-9,29,33,34</sup> Wie auch Tenside können DBC amphiphilen Charakter haben, da sie sich spontan selbstordnen, um die Wechselwirkungen zwischen ihren unverträglichen Komponenten zu minimieren. Am Beispiel eines DBC bestehend aus Block A und Block B soll näher auf die Parameter der oben beschriebenen Mikrophasenseparation eingegangen werden.



**Abbildung 2.3:** Anordnung der Mikrostrukturen eines A-B-DBC für  $\chi N > 10,5$  (geordnet) und  $\chi N < 10,5$  (ungeordnet).<sup>7</sup>

Die wichtigsten Parameter für eine Mikrophasenseparation stellen der Gesamtpolymerisationsgrad des DBC  $N$  (Anzahl der Wiederholungseinheiten in der Kette) und die Volumenbrüche der Einzelkomponenten ( $\phi_A; \phi_B = 1 - \phi_A$ ) dar. In Abb. 2.3 ist schematisch der ungeordnete und der geordnete Zustand dargestellt. Für die Wechselwirkungen zwischen den Blöcken ist zusätzlich der Grad der Unverträglichkeit entscheidend, der durch den Flory-Huggins-Segmentwechselwirkungsparameter  $\chi$  definiert und im allgemeinen umgekehrt proportional zur Temperatur ist.<sup>6,7,35</sup> Das Produkt  $\chi N$  aus Segmentwechselwirkungsparameter  $\chi$  und Gesamtpolymerisationsgrad  $N$  diktiert das Phasenverhalten. Für eine binäre Polymermischung stellt das kritische Produkt aus Segmentwechselwirkungsparameter und Gesamtpolymerisationsgrad  $\chi N_c$  mit  $\chi N_c = 2$  den Grenzwert zwischen der ungeordneten Schmelze und einem makrophasense-

parierten System dar. Oberhalb von  $\chi N_c$  beginnt sich das System zu entmischen. Im Vergleich dazu liegt  $\chi N_c$  für ein DBC bei 10,5. Im Folgenden soll kurz auf den Verlauf der Mikrophasenseparation von einer ungeordneten Schmelze bis hin zum phasenseparierten System als Funktion von  $\chi N_c$  eingegangen werden. In Abb. 2.4 sind die drei Hauptregime der Mikrophasenseparation als  $\rho(r)$  dargestellt, auf die in der Folge näher eingegangen wird.  $\rho$  stellt dabei das Dichte- oder Konzentrationsprofil der Blöcke A und B dar,  $r$  symbolisiert das Zusammensetzungsprofil über eine definierte Länge.

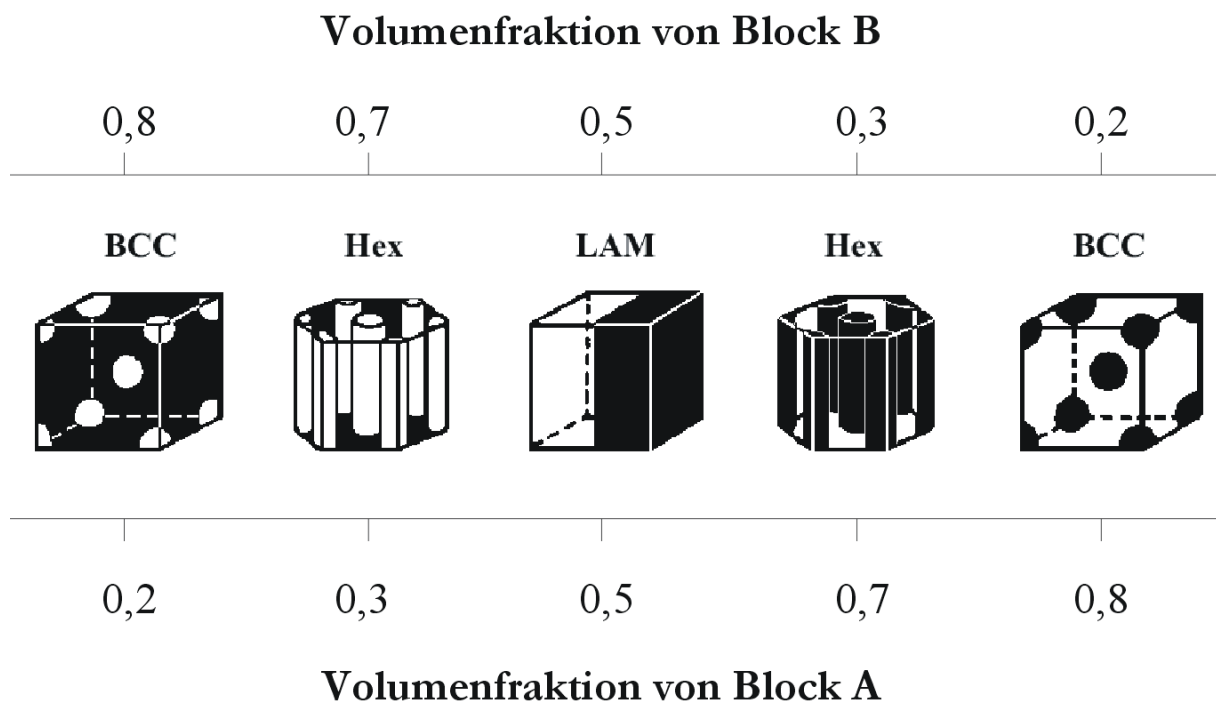


**Abbildung 2.4:** Konzentrationsprofile eines symmetrischen A-B-DBC; (a) Ungeordnete, homogene Phase, (b) Weak Segregation Limit (WSL), (c) Strong Segregation Limit (SSL).

Bei einem Produkt  $\chi N_c \ll 10,5$  liegt eine homogene, isotrope und ungeordnete Schmelze vor. Bei schwachen Wechselwirkungen sind die Ketten statistisch verteilt. Das Verhältnis des Gyrationradius  $R_G$  zum Polymerisationsgrad  $N$  entspricht dem in der Schmelze ( $R_G \sim N^{\frac{1}{2}}$ ). Es dominieren entropische Effekte, die das Mischen der beiden Komponenten unterstützen, und die Kettensegmente beider Komponenten durchdringen einander (s. Abb. 2.4a). Erhöht man das

## 2.2 Diblockcopolymer (DBC) - Lithografie

Produkt  $\chi N$  bis oberhalb des kritischen Wertes  $\chi N_c = 10,5$ , wird die Abstoßung zwischen den Blöcken so groß, daß das System die Komponenten phasensepariert. Es stellt sich ein Konzentrationsverlauf in der geordneten Phase ein, der einer Sinusfunktion gleicht und es entstehen Domänen, in denen die Konzentration der Komponente A hoch und die der Komponente B niedrig ist sowie umgekehrt. Dieses Regime wird als *Weak Segregation Limit (WSL)* bezeichnet (s. Abb. 2.4b). Die Erhöhung von  $\chi N_c$  für ein definiertes DBC kann durch Erhöhung des Molekulargewichtes (entspricht Erhöhung von  $N$ ) oder eine Erniedrigung der Temperatur (entspricht Erhöhung von  $\chi$ ) stattfinden. Der Übergang der Mikrostrukturen vom ungeordneten zum phasenseparierten Zustand wird auch als *order-disorder transition (ODT)* oder *microphase-separation transition (MST)* bezeichnet und ist in Abb. 2.4a (ungeordnet) und in Abb. 2.4b (phasensepariert) dargestellt. Bei einer weiteren Erhöhung von  $\chi N_c$  kommt es zur steigenden Unverträglichkeit und zur Verkleinerung der Grenzflächen zwischen den Blöcken. Für  $\chi N_c \geq 10,5$  nimmt die Streckung der Ketten zu, eine annähernd vollständige lokale Entmischung findet statt und es bilden sich fast reine Phasen aus A und B. Dies wird als *Strong Segregation Limit (SSL)* bezeichnet und ist in Abb. 2.4c grafisch dargestellt. Aufgrund der Ausbildung von scharfen Grenzflächen zwischen A und B kann ein Abstand zwischen zwei gleichen Phasen als Periode  $d$  eingeführt werden, die sich zum Polymerisationsgrad  $N$  gemäß der Beziehung  $d \sim N^{\frac{2}{3}}$  verhält.



**Abbildung 2.5:** SSL-Gleichgewichtsmorphologien in Abhängigkeit der Volumenfraktion für ein A-B-DBC. <sup>7</sup>

Polymermischungen aus Polymer A und B entmischen sich makroskopisch entsprechend der Volumenbrüche der einzelnen Blöcke. Wie in Kap. 2.2.1 beschrieben, verhindert die kovalente Verknüpfung der einzelnen Blöcke dies bei DBC. Die Mikrophasenseparation führt zu einer

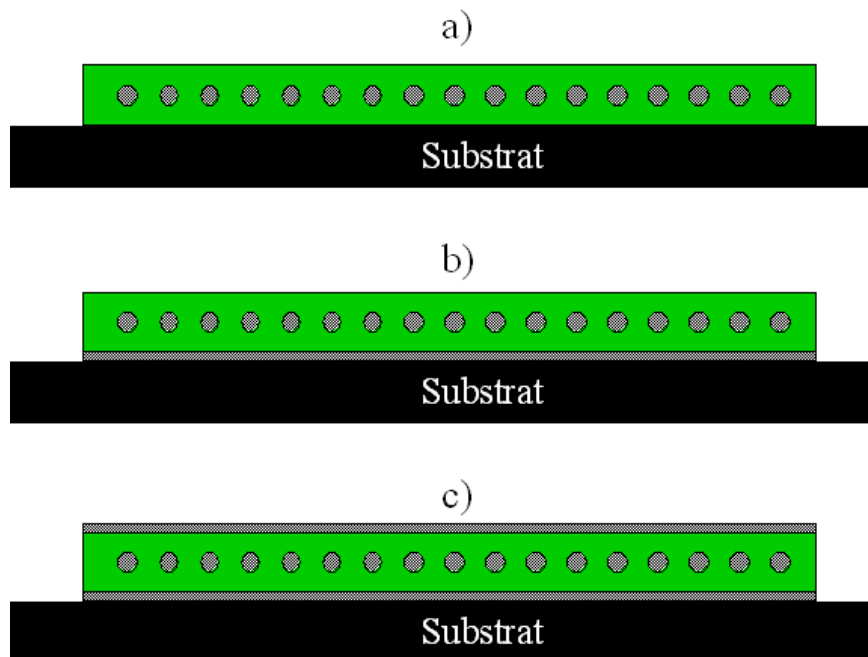
Vielzahl von Strukturen, deren Bildung im Wesentlichen vom Volumenverhältnis der einzelnen Blöcke abhängt. In Abb. 2.5 sind die klassischen Strukturen für ein A-B-DBC dargestellt. Vom symmetrischen DBC spricht man, wenn der Volumenanteil von A ( $\phi_A$ ) gleich dem Volumenanteil von B ( $\phi_B = 1 - \phi_A$ ) ist. Hierbei bilden sich Lamellen von A und B, deren Periode vom Gesamtmolekulargewicht abhängt. Bei asymmetrischer Volumenbrüchen bildet sich eine disperse Phase (Minoritätsphase) in einer Matrix (Majoritätsphase). Für  $\phi_A \ll \phi_B$  bildet sich ein kubisch-raumzentriertes Gitter (engl. "body-centered-cubic", bcc) aus Kugeln von A in einer Matrix von B. Bei weiterer Erhöhung von  $\phi_A$  auf 0,3 bilden sich hexagonal angeordnete Zylinder aus A. Darüber hinaus gibt es modulierte und perforierte Schichtphasen sowie kubisch bikontinuierliche Strukturen.<sup>8</sup> Verschiebt sich die Volumenfraktion zu  $\phi_A > \phi_B$  bilden sich entsprechend inverse Strukturen mit den oben beschriebenen Morphologien.

### 2.2.2 Mikrophasenseparation von DBC in dünnen Filmen

DBC bestehen aus zwei chemisch unterschiedlichen Polymerketten, die an einem Ende kovalent miteinander verbunden sind (siehe Kap. 2.2.1). Das Verhalten solch eines Mehrkomponentensystems an Ober- oder Grenzflächen kann sich bedeutend von dem im Volumen unterscheiden. Grund hierfür sind bevorzugte Affinitäten einer Komponente zur Grenzfläche. Die Unterschiede der Ober- und Grenzflächenenergien zwischen den koexistierenden Polymerphasen und der Grenzfläche beeinflussen die resultierende Mikrodomänenstruktur. Hinzu kommen die relativen Block-Lösungsmittel-Wechselwirkungen, da dünne Filme meist aus Lösungen hergestellt werden, sowie Parameter wie Temperatur und Filmdicke. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Herstellung von Lithografiemasken PS-*b*-PMMA und PS-*b*-PVP+HABA auf verschiedene Substrate aufgeschleudert oder per Tauchbeschichtung dünne Filme erzeugt. Das Verhalten in dünnen Filmen und gegebenenfalls Modifizierungen bezüglich verwendeter Substrate, Lösungsmittel sowie weiterer Parameter sollen im Folgenden am Beispiel PS-*b*-PMMA erläutert werden.

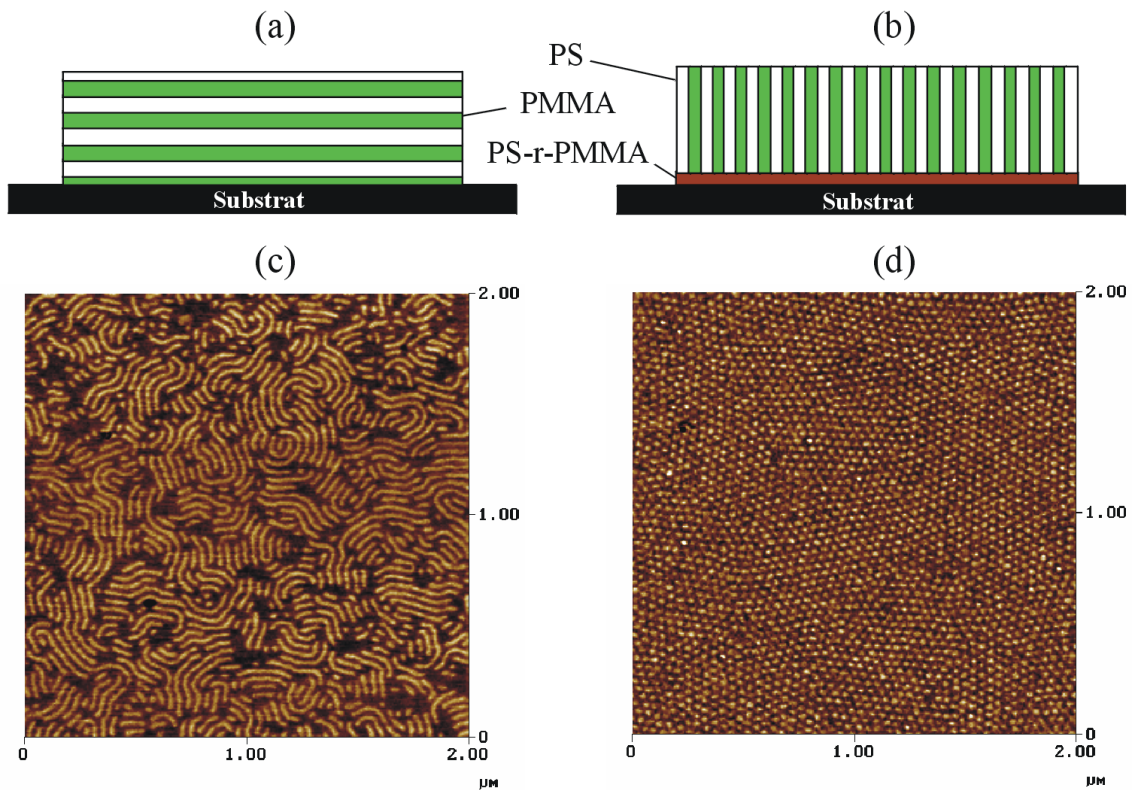
#### 2.2.2.1 Einfluss bevorzugten Benetzens

Für symmetrische DBC ( $\phi_A = \phi_B$ ) als auch für asymmetrische DBC mit Kugeln oder Zylindern als disperse Phase kommt es meist zu starken bevorzugten Wechselwirkungen der Minoritätsphase mit dem Substrat oder der Luft.<sup>36</sup> Dabei bildet sich eine Benetzungsschicht an der Grenzfläche zum Substrat und/oder zur Oberfläche. In Abb. 2.6 sind die bevorzugten Effekte der Grenzflächen-Polymer-Wechselwirkungen dargestellt.



**Abbildung 2.6:** Bevorzugte Substrat-Polymer-Wechselwirkungen: a) Majoritätsphase benetzt Ober- und Grenzfläche, b) Minoritätsphase benetzt das Substrat, c) Minoritätsphase benetzt Ober- und Grenzfläche.

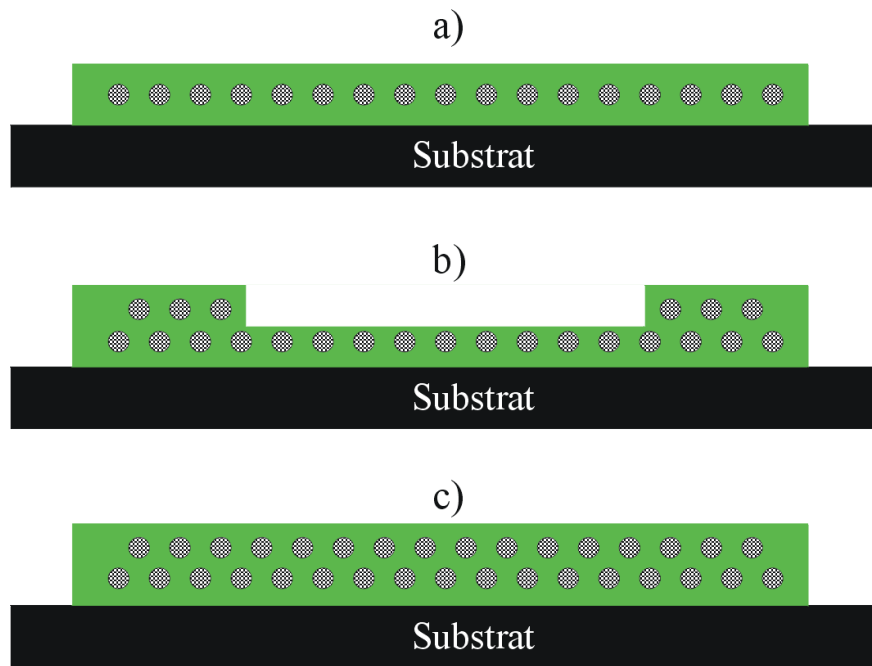
Erlaubt die Gesamtdicke eines Filmes die Ausbildung einer ganzzahligen Periode der Mikrophasenstruktur ist die freie Enthalpie minimal.<sup>37</sup> Für abweichende Filmdicken wurde die Ausbildung von Löchern oder Inseln beobachtet (s. Kap. 2.2.2.2).<sup>38</sup> Es ist für DBC-Filme mit zylindrischen oder lamellenartigen Minoritätsphasen möglich, dieses bevorzugte Benetzungsverhalten zu vermeiden. Wird ein dünner Film aus PS-*b*-PMMA ( $\phi_{PS} = 0,7$ ) gelöst in Toluol auf Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) aufgeschleudert, kommt es zur bevorzugten Benetzung der PMMA-Blöcke mit dem polaren Substrat. PS hat die niedrigere Oberflächenenergie, somit versucht das System PS an die Grenzfläche zur Luft anzuordnen, um seine freie Enthalpie zu minimieren. Das Benetzungsverhalten ist schematisch in Abb. 2.7a dargestellt, die Mikrostrukturen sind parallel zum Substrat angeordnet. Eine Möglichkeit zur Vermeidung von bevorzugter Benetzung ist die Verwendung von statistischen Copolymeren zur Modifizierung und Kontrolle von Wechselwirkungen zwischen Grenzfläche und Polymer.<sup>39-41</sup> Hierzu wurde unter anderem ein end-funktionalisiertes statistisches Poly(styrol-*ran*-methylmethacrylat) (PS-*r*-PMMA) aus einer Toluollösung schleudergeworfen und bei Temperaturen weit über der Glasübergangstemperatur  $T_G$  von PS und PMMA ( $T_{G,PS} = 100\text{ °C}$ ,  $T_{G,PMMA} = 104\text{ °C}$ )<sup>31</sup> bei ca. 165 °C getempert.<sup>39</sup> Hierbei diffundieren die endständigen OH-Gruppen zur Grenzfläche Polymer/Substrat, reagieren mit dem Oxid und binden kovalent an der Oberfläche. Nach 72 h ist eine ca. 5 nm dicke Copolymerschicht kovalent an das Oxid gebunden, ungebundenes Polymer wird nach dem Tempern mittels Lösungsmittel entfernt. Es wurde gezeigt, daß bei dem verwendeten PS-*r*-PMMA bei einem Volumenverhältnis von  $\phi_S = 0,58$  gegenüber  $\phi_{MMA} = 0,42$  die Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und dem Substrat ausgeglichen und die Grenzflächenenergien gleich sind, was für das binäre System S und MMA eine neutrale Oberfläche darstellt.<sup>39</sup> Wie in dieser Arbeit noch gezeigt wird, kann eine Vielzahl von Substraten passiviert werden (s. Kap. 4.1). Um auf Gold- oder Chromoberflächen geordnete Filme mit Domänen senkrecht zur Oberfläche erzeugen zu können, wurde ein weiteres statistisches Copolymer verwendet. Es besteht ebenfalls aus einem PS-*r*-PMMA mit einer zusätzlichen Benzocyclobutenkette (BCB) mit  $\phi_{BCB} = 0,02$ .<sup>42</sup> Im Gegensatz zu PS-*r*-PMMA, daß teilweise eine Bindung mit dem Substrat eingeht,<sup>39</sup> wird hier die Fixierung, Unlöslichkeit und Temperaturbeständigkeit über das thermische Vernetzen der BCB-Gruppen realisiert. Wie erwähnt, ergibt beim endfunktionalisierten PS-*r*-PMMA ein Anteil von  $\phi_{Styrol} = 0,58$  eine energetisch neutrale Oberfläche. Da BCB dem Styrol chemisch sehr ähnlich ist, setzt sich die Volumenfraktion aus S/BCB/MMA zu 56/2/42 zusammen. Vorteil ist die Unabhängigkeit gegenüber der Oberflächenchemie des zu passivierenden Substrat, was auch die Passivierung von Goldoberflächen erlaubt. Das Benetzungsverhalten eines PS-*b*-PMMA-Filmes auf einer passivierten Oberfläche ist schematisch in Abb. 2.7b dargestellt. Die Domänen sind jetzt senkrecht zur Oberfläche angeordnet, was für die Verwendung als Lithografiemaske essentiell ist. Xu et al. zeigten, daß für ein System mit lamellaren Domänen senkrecht zur Oberfläche die Entropie maximal ist und damit die freie Enthalpie minimiert.<sup>37,43</sup> Zur Veranschaulichung sind in Abb. 2.7 AFM-Phasenbilder eines PS-*b*-PMMA-Filmes (hell: PMMA-Domänen, dunkel: PS-Domänen) auf unpassivierten (c) und passivierten (d) Si dargestellt.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der Morphologie eines symmetrischen DBC auf einem unpassivierten (a) und einem passivierten Substrat (b); AFM-Phasenbilder eines PS-*b*-PMMA-Filmes ( $M_n = 67$  kg/mol) mit  $\phi_{\text{PS}} = 0,7$  (hell: PMMA-Domänen, dunkel: PS-Domänen) auf unpassiviertem (c) und auf passiviertem (d) Si.

### 2.2.2.2 Einfluss der Filmdicke

Für Filme ohne “neutrale“ Oberfläche ist die Bildung einer einheitlichen Filmdicke  $h$  abhängig davon, ob die Ausbildung einer vollständigen Periode der Mikrophasenstruktur normal zum Substrat möglich ist (s. Kap. 2.2.2.1). In Abb. 2.8 sind schematisch die Effekte für ein zunehmendes  $h$  dargestellt. Wird eine Filmdicke eingestellt, die mit der Ausbildung einer Periode korreliert, bilden sich glatte Filme (s. Abb. 2.8a und c). Ist dies nicht der Fall, versucht das System seine freie Enthalpie durch Erzeugung von Terrassen zu minimieren. In Abb. 2.8b ist dies grafisch dargestellt. Die mittlere Filmdicke ist zur Ausbildung einer ganzen Periode zu hoch und zur Ausbildung von zwei Perioden zu gering. Auch für die Erzeugung eines PS-*b*-PMMA-Filmes auf einem passivierten Substrat (PS-Matrix mit zylindrischen PMMA-Domänen senkrecht zur Oberfläche) ist die Filmdicke entscheidend. Guarini et al. haben dazu grundlegende Arbeiten durchgeführt.<sup>18,44</sup> Die Filmdicke wird im Wesentlichen durch die Konzentration des Polymers im Lösungsmittel sowie die Rotationsgeschwindigkeit des Spincoaters beeinflusst. Guarini et al.<sup>44</sup> zeigten, daß PS-*b*-PMMA mit  $M_n = 67$  kg/mol nur bei Filmdicken zwischen 33 nm und 42 nm PMMA-Zylinder senkrecht zur Oberfläche ausbildet. In Abb. 2.9 sind resultierende Morphologien für verschiedene Filmdicken von dünnen PS-*b*-PMMA-Filmen aufgezeigt.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung des Einflusses einer zunehmenden Filmdicke für ein asymmetrisches DBC: a) Filmdicke zur Ausbildung genau einer Mikrodomäne (Kugeln oder Zylinder), b) Lochbildung mit der Höhe einer Monolage in einem Film mit zwei Mikrostrukturen, c) Filmdicke zur Ausbildung von genau zwei Mikrostrukturen.

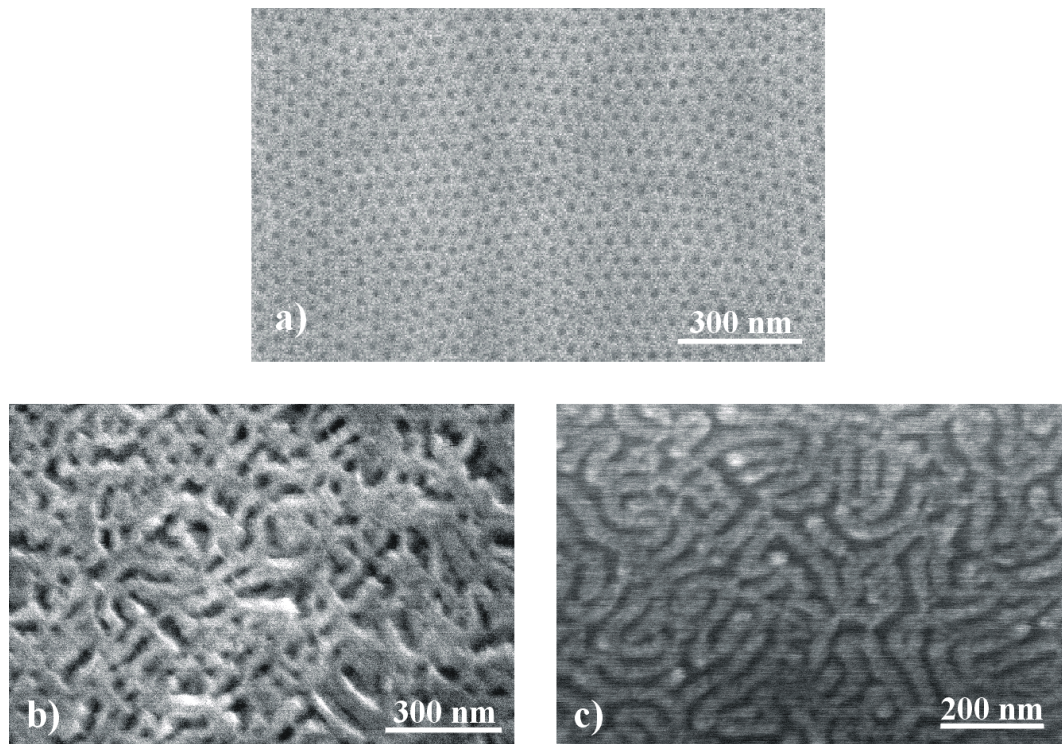
Ist der Film zu dünn ( $h < 33$  nm, s. Abb. 2.9b) oder zu dick ( $h > 42$  nm, s. Abb. 2.9c) wird keine hexagonale Anordnung der Zylinder senkrecht zur Oberfläche erzeugt. Nur bei einer Filmdicke zwischen 33 nm und 42 nm entsprechend einer Periode (s. Abb. 2.9a) werden die zylindrischen Domänen aus PMMA senkrecht zur Oberfläche angeordnet.<sup>44</sup> Russell et al. zeigten, daß mit der Zugabe von PMMA-Homopolymer die Schichtdicke bei gleichbleibender Morphologie um mehrere 10 nm erhöht werden kann.<sup>45,46</sup> Thurn-Albrecht et al. zeigten, daß auch in dicken Filmen zylindrische Domänen senkrecht zur Oberfläche mit Hilfe eines externen elektrischen Feldes erzeugt werden können.<sup>47</sup> Vorstrukturierungen bieten eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Filmmorphologie.<sup>16,48–55</sup> Der DBC-Film wird makroskopisch in ein Volumen gezwungen oder eine Oberfläche wird chemisch unterschiedlich präpariert, wodurch eine Verbesserung der langreichweitigen Ordnung bewirkt wird. Die Herstellung geordneter Filme aus DBC ist neben Substrateigenschaften, Filmdicke, Molekulargewicht oder Temperbedingungen auch an bestimmte Anforderungen der Rauigkeit eines Substrates gekoppelt. So weisen sämtliche Si-basierende Substrate (Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>) eine Rauigkeit von  $< 1$  nm auf und sind somit ohne weitere Behandlung sehr gut für die Herstellung dünner Filme geeignet. Anders dagegen verhält es sich mit Al. Wie in Kap. 4.1.3.1 noch gezeigt wird, beträgt die lokale Rauigkeit nach einer Elektropolitur  $\sim 7$  nm. Für die Erzeugung dünner, geordneter Filme ist dies aber noch zu rau; es wurde gezeigt, daß im Vergleich zu einem Si-Substrat die Qualität der Filmmorphologie schlechter und eine erhöhte Defektanzahl zu beobachten ist. Zur Verwendung von Al als Substrat für einen dünnen, geordneten PS-*b*-PMMA-Film bedarf es einer weiteren Vorbehandlungen zur Reduzierung der lokalen Rauigkeit durch anodisches Oxidieren



## 2.2 Diblockcopolymer (DBC) - Lithografie

---

einer elektropolierten Al-Oberfläche. Im Laufe der Arbeit wird darauf noch näher eingegangen (s. Kap. 4.1.3).



**Abbildung 2.9:** REM-Aufnahmen von PS-*b*-PMMA-Filmen nach dem selektiven Entfernen von PMMA mit verschiedenen Morphologien bei unterschiedlichen Filmdicken  $h$ : a)  $h = 33 \text{ nm} - 42 \text{ nm}$ , b)  $h < 33 \text{ nm}$ , c)  $h > 42 \text{ nm}$ .

### 2.2.2.3 Einfluss des verwendeten Lösungsmittels

Aufgrund der chemischen Unterschiedlichkeit und der thermodynamischen Inkompatibilität der A- und B-Blockkomponenten ist es wahrscheinlich, daß die Wechselwirkungen zwischen den Blöcken und dem Lösungsmittel unterschiedlich sind. Die Affinitäten der einzelnen Blöcke weichen voneinander ab, was eine Änderung der Volumenbrüche und somit auch der Mikrodomänenstruktur zur Folge haben kann. Abhängig von den Block/Lösungsmittel - Wechselwirkungen unterscheidet man zwischen selektiven und nichtselektiven (oder neutralen) Lösungsmitteln. Neutrale Lösungsmittel sind im Idealfall thermodynamisch gleich gute oder schlechte Lösungsmittel für beide Blockkomponenten und quellen diese gleich stark auf. In mäßig bis hochkonzentrierten Lösungen sind mit steigendem Volumenbruch der Minoritätskomponenten zuerst kugelförmige, dann zylindrische und später lamellare Strukturen zu erwarten (s. Abb. 2.5). Selektive Lösungsmittel sind bessere Lösungsmittel für den einen Block und schlechtere Lösungsmittel oder Nichtlösungsmittel für den anderen Block. Die beiden Blöcke werden somit unterschiedlich stark aufgeweitet. Das kann von einer Änderung der entsprechenden Mikrodomänenmorphologie begleitet werden. Beim selektiven Lösungsmittel ändert sich je

nach Volumenbruch die Abfolge, in der die einzelnen Morphologien auftreten.<sup>38</sup> In der Vergangenheit wurden Toluol und Propylenglycolmonomethyletheracetat (PGMEA) als Lösungsmittel zur Herstellung dünner Filme aus PS-*b*-PMMA verwendet. Mit beiden Lösungsmitteln ließen sich aufgrund der hohen Siedepunkte ( $T_{S, \text{Toluol}} = 111 \text{ °C}$ ,  $T_{S, \text{PGMEA}} = 150 \text{ °C}$ ) gute Beschichtungsqualitäten erzielen. Toluol stellte dabei ein besseres Lösungsmittel für PS dar,<sup>18</sup> PGMEA ist ein neutrales Lösungsmittel für PS und PMMA.<sup>56</sup> Ein gutes Lösungsmittel für PS-*b*-PVP+HABA stellt 1,4-Dioxan dar, wobei PS und HABA darin gut löslich sind und PVP nur gequollen wird.<sup>57</sup>

### 2.2.2.4 Einfluss des Tempern nach der Schleuderbeschichtung

Wird ein Film aus einer Lösung aufgeschleudert, hängt die Qualität der Morphologie und Ordnung u.a. von einem zusätzlichen Tempersschritt ab. Mikrophasenseparierte DBC zeigen normalerweise zwei Glasübergänge, die entsprechend in der Nähe der jeweiligen Homopolymere liegen. Bei entsprechend langem Tempern oberhalb von  $T_G$  wird die Mobilität der Ketten gesteigert und eine signifikante Erhöhung der Ordnung erzielt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ist durch die thermische Stabilität der Polymere begrenzt. Thermodynamisch betrachtet ist ein DBC-Film mit z.B.  $\phi_A = 0,7$  aus einer Lösung geschleudert weit entfernt von seinem Gleichgewichtszustand. Die Zylinder sind chaotisch relativ zur Oberfläche angeordnet,<sup>58</sup> was einen zusätzlichen Tempersschritt bei Temperaturen weit über  $T_G$  der einzelnen Polymerblöcke notwendig macht. Guarini et al. fanden für das Tempern ein Optimum in Bezug auf Porenanordnung und Porendurchmesser-Verteilung für PS-*b*-PMMA mit  $M_n = 67 \text{ kg/mol}$  und  $\phi_{PS} = 0,7$  bei  $T = 165 \text{ °C}$  für 40 h in inerter Atmosphäre.<sup>44</sup>

### 2.2.3 DBC als Lithografiemaske

Selbstorganisation und Selbstordnung ermöglichen eine parallele Realisierung einer Maske zur Herstellung einer großen Zahl verschiedener Halbleiterstrukturen.<sup>59</sup> Im Gegensatz zu konventionellen Lithografieverfahren werden in diesem “Bottom-Up“-Ansatz Atome oder Moleküle zu typischerweise 10 bis 50 nm großen Übereinheiten durch Selbstorganisationsprozesse zusammengefügt. Diesem Ansatz folgt auch die Selbstorganisation von Blockcopolymeren. Aufgrund ihrer Fähigkeit sowohl im Volumen als auch in dünnen Filmen, im mesoskopischen Größenbereich, regelmässige Strukturen zu bilden stellen Blockcopolymeren eine interessante Alternative zu herkömmlichen Lithografiemethoden dar.<sup>3-5</sup> Im Speziellen bieten Blockcopolymeren Zugang zu Grössenskalen unter 45 nm, die mit herkömmlichen Lithografiemethoden nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.<sup>5,13,56</sup> Eine sich unter definierten Bedingungen bildende Mikrophase wird dazu selektiv entfernt. Das jeweils zurückbleibende Polymer dient nun als Maske für die Strukturierung oder Abscheidung. Park et al. demonstrierten als Erste den Gebrauch von DBC-Filmen als Lithografiemasken. PS-*b*-PB und PS-*b*-PI wurden dabei erfolgreich zur Strukturierung verwendet.<sup>11,17,60</sup> Aufgrund des hohen Ätzkontrastes von Polyferrocenylsilan

## 2.2 Diblockcopolymer (DBC) - Lithografie

---

im Vergleich zu Polystyrol stellt auch PS-*b*-PFS ein interessantes DBC-System für die Lithografie dar und wurde in der Vergangenheit erfolgreich als Stab-Maske untersucht.<sup>12-16</sup> Ein weiteres interessantes DBC-System für Lithografie zwecke ist PS-*b*-PMMA. Grundlegende Arbeiten für dieses System wurden von Russell et al.<sup>44,46,61,62</sup> durchgeführt. Der Vorteil ist die schnelle Herstellung durch Schleuderbeschichtung und das einfache, selektive Entfernen von PMMA. PS-*b*-PMMA mit  $\phi_{PS} = 0,8$  (d.h. PMMA-Kugeln in einer PS-Matrix) als Lithografiemaske wurde von Asakawa et al.<sup>56</sup> und Choi et al.<sup>63</sup> verwendet. Wie auch bei den bereits erwähnten Systemen PS-*b*-PB oder PS-*b*-PI bedarf es für DBC-Systeme mit kubisch-raumzentrierten Anordnung (bcc) von sphärischen Strukturen als Minoritätsstruktur (PB, PI, PMMA) in einer PS-Matrix keinerlei Substratpassivierung, das System kann sich jeweils energetisch bevorzugt zwischen den Grenzflächen Substrat/Polymer und Polymer/Luft platzieren (s. Kap. 2.2.2). Anders verhält sich das bei PS-*b*-PMMA mit  $\phi_{PS} = 0,7$ . Das bevorzugte Benetzen der jeweiligen Blöcke führt zu zylindrischen PMMA-Domänen parallel zur Substratoberfläche (s. Kap. 2.2.2.1). Guarini et al. untersuchten und nutzen PS-*b*-PMMA mit zylindrischen Domänen senkrecht zu einer passivierten Oberfläche (s. Kap. 2.2.2.1) als Ätzmaske für SiO<sub>2</sub>.<sup>18-21</sup>

## 2.3 Musterübertragung durch Trockenätzen

### 2.3.1 Allgemeines

Trocken- und nasschemische Ätzverfahren haben sich in der Mikro- und Nanotechnologie vor allem bei immer weiter voranschreitender Miniaturisierung bewährt. Im Gegensatz zu mechanischen Abtrageverfahren werden hier Moleküle und Atome einzeln von der Festkörperoberfläche abgetrennt und abtransportiert, was diesen Ätztechniken einen hochauflösenden Charakter verleiht. Beim Ätzen handelt es sich um ein substraktives Strukturierungsverfahren, welches physikalisch (Sputterätzen), chemisch (Nassätzen) oder physikalisch-chemisch (Trockenätzen) ablaufen kann. Grundsätzlich wichtige Parameter beim Ätzen sind die (An)Isotropie, Transportprozesse (Antransport des ätzenden Mediums, Wechselwirkung mit Material, Abtransport in mobiler Phase), Ätzrate (Materialabtrag pro Zeit, abhängig von Struktur und Morphologie des Materials) und Selektivität (Verhältnis Ätzrate des zu ätzenden Materials zu Ätzrate der Maske).<sup>22</sup> Die Richtungsabhängigkeit von unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der (kristallinen) Materie wird als Anisotropie bezeichnet. Allgemein kann eine Anisotropie bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der thermischen Ausdehnung, der Wärmeleitung oder der optischen Eigenschaften von Kristallen beobachtet werden. Im Fall der Strukturierung versteht man darunter die Richtungsabhängigkeit chemischer und/oder physikalischer Eigenschaften eines Materials oder eines Vorgangs. Es wird entlang einer Raumrichtung bevorzugt geätzt. Diese kann durch eine Maske, eine bevorzugte Kristallrichtung des zu ätzenden Materials oder durch eine Kombination aus beiden vorgegeben werden (z.B. beim anisotropen Ätzen von Si mit Kalilauge (KOH) wirken die (111)-Ebenen als Ätzstopp).

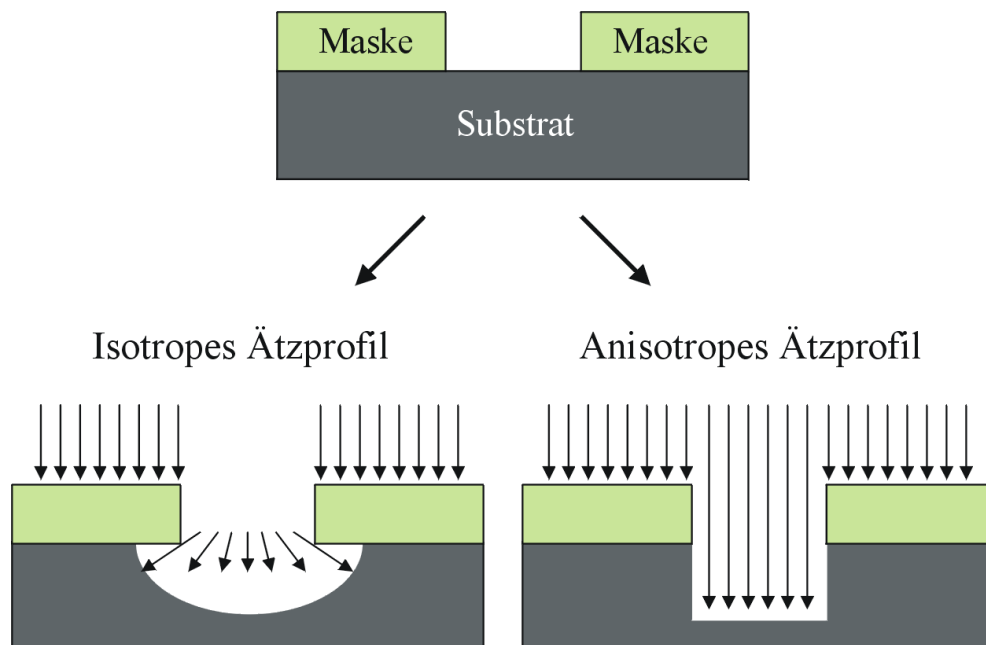


Abbildung 2.10: Isotropes und anisotropes Ätzprofil.

## 2.3 Musterübertragung durch Trockenätzen

---

Das Gegenteil nennt man Isotropie, d.h. die Ätzrate ist in allen Raumrichtungen gleich groß (typisches Profil: Halbkreis). Material wird nicht nur in vertikaler sondern auch in lateraler Richtung abgetragen. Dies wird in der Regel beim nasschemischen Ätzen und chemisch wirkenden Plasmaätzverfahren erzeugt. Beide Ätzprofile sind schematisch in Abb. 2.10 dargestellt.

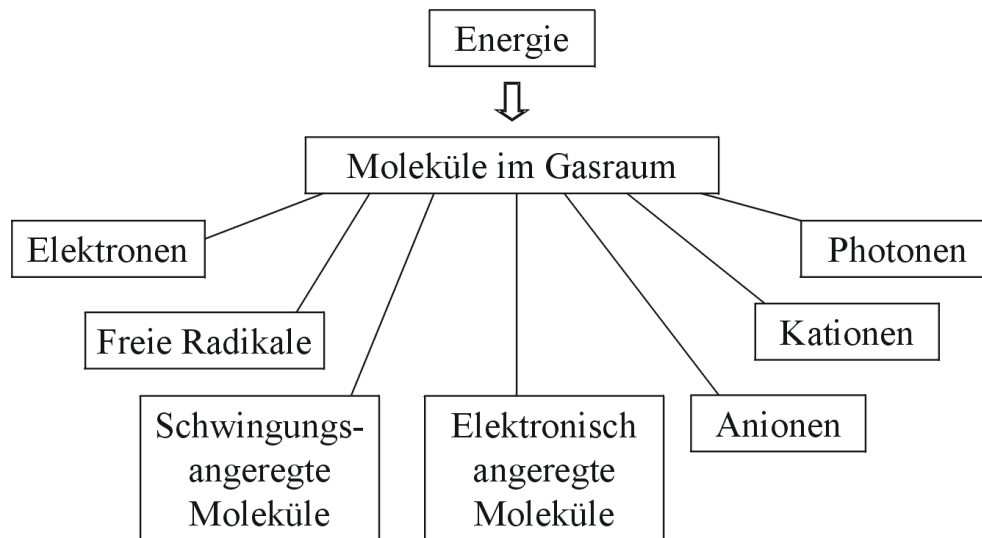
Während des nasschemischen Ätzens wird das feste Material einer Schicht mittels einer ätzenden Flüssigkeit gelöst. Die Selektivität kann für manche Schichtsysteme sehr hoch sein (bis zu 100:1), doch aufgrund des meist isotropen Ätzprofils wird das Nassätzen kaum zur Strukturierung verwendet. Für Strukturen mit Gitterkonstanten unterhalb von 100 nm wird meist ein anisotropes Ätzprofil gewünscht, wofür Trockenätzprozesse gut geeignet sind. Trockenätzen umfaßt alle Verfahren, die den Materialabtrag durch ein gasförmiges Ätzmedium erzielen. Beispiele für Trockenätzprozesse sind das Plasmaätzen oder das Ionen-Strahl-Ätzen, die sich in verschiedenen Parametern unterscheiden und je nach Anwendung gewählt werden (Material, Ätzprofil, Selektivität). Ähnlich wie beim nasschemischen Ätzen muss das abzutragende Material durch chemische Umwandlung oder physikalische Prozesse in Einzelatome, Moleküle oder Radikale "umgewandelt" werden, die dann wiederum durch Desorption von der Oberfläche abtransportiert werden. Ein Vorteil gegenüber dem nasschemischen Ätzen besteht in den effizienteren Transportmechanismen in der Gasphase; im Gegensatz zum Diffusionsschritt beim Nassätzen sind hier gerichtete Bewegungen der Teilchen auf die Oberfläche möglich. Ein weiterer Vorteil bietet die Möglichkeit der Beschleunigung geladener Teilchen im Vakuum. Hierbei werden kinetische Energien erreicht, die die Energie chemischer Bindungen weit übertreffen (s. Kap. 2.1.2). Außerdem kann die Erzeugung von Plasmen durch Energieeinkopplung als Vorteil genannt werden, wobei ein hoher Anteil extrem reaktiver Spezies gebildet wird. Bei vielen Trockenätzverfahren sind zwei verschiedene Mechanismen gleichzeitig für den Abtrag an der Grenzfläche fest/gasförmig verantwortlich. Einerseits werden Teilchen durch mechanischen Impulsübertragung aus dem Festkörper in den Gasraum übertragen (Sputtereffekt). Zum anderen können Teilchen in den Gasraum übertreten, indem sie durch chemische Reaktion in flüchtige Spezies umgewandelt werden. Da in der vorliegenden Arbeit weitestgehend mit einem induktiv gekoppelten Plasmaätzverfahren gearbeitet wurde, soll im nächsten Kapitel näher darauf eingegangen werden.<sup>22,64</sup>

### 2.3.2 Plasmaätzen

#### 2.3.2.1 Erzeugung und Bestandteile eines Plasma

Während des Plasmaätzens verwendete Plasmen werden auch als "kalte Plasmen" bezeichnet, da zu ihrer Bildung Ionen und Elektronen elektronisch angeregt werden, und keine thermische Energie (mind. 4000 °C) zugeführt wird. Dies zeigt sich auch signifikant in der unterschiedlichen Zusammensetzung. Ein Plasma kann als gasartiges Medium bezeichnet werden, daß aus neutralen Gasatomen oder Molekülen, Ionen (geladene Atome oder Moleküle) oder freie Radikale (hochreaktiver Bestandteil von Molekülen) besteht. Alle Teilchen innerhalb des Plasmas sind in ständiger Wechselwirkung miteinander, die wiederum von Druck und Temperatur

zusätzlich beeinflusst werden kann. In Abb. 2.11 ist eine schematische Übersicht von Teilchen, die in einem Plasma vorkommen können, dargestellt.



**Abbildung 2.11:** Schematische Übersicht von Teilchen im Plasma. <sup>22</sup>

Mit Hilfe einer Gasentladung (Anregung von Gasen mittels hochfrequenter Wechselfelder) werden freie Elektronen beschleunigt und kollidieren mit den neutral geladenen Gasmolekülen. Dabei kommt es zur Dissoziation, Ionisation oder Anregung der Teilchen. Die entstehenden reaktiven geladenen Teilchen werden in Richtung der Oberfläche beschleunigt. Zur Erhöhung der Gleichmäßigkeit des Plasmas kann zusätzlich durch eine Spule ein magnetisches Feld erzeugt werden. Dadurch wird eine bessere Kontrolle der Ionenenergie sowie eine erhöhte Anzahl an reaktiven Teilchen im Plasma (durch erhöhte Plasmadichte) erzielt. Die relative Anzahl an geladenen Teilchen im Plasma im Vergleich zu neutralen Teilchen ist sehr gering (1.000.000 neutrale Teilchen pro geladenes Teilchen) und die Gesamtladung ist Null (gleiche Anzahl an positiv und negativ geladenen Teilchen). Die Erzeugung von kalten Plasmen setzt Drücke zwischen 10 und 100 mTorr voraus, da erst dann deutlich größere mittlere freie Weglängen (wenige Millimeter bis Zentimeter, bei gleicher Leistung) der Teilchen erreicht werden als beim Nassätzen. Zur Aufrechterhaltung des Plasma muß ständig neue Energie in das System eingekoppelt werden, was über Hochfrequenzgeneratoren realisiert wird. In Abb. 2.12 ist der schematische Aufbau des induktiv gekoppelten Plasmaätzers dargestellt, der in dieser Arbeit verwendet wurde. Über ein Mischventil (nicht dargestellt) wurde das entsprechende Gasgemisch (s. Tab. 3.1) zusammengestellt und über die Gasversorgung in den Plasmaätzter eingeleitet. Über das Vakuumsystem wurden die Druckparameter eingestellt und reguliert, da es nach der Erzeugung des Plasma durch die elektronische Anregung mittels hochfrequenter Wechselfelder zu einem Druckanstieg kommt. Innerhalb von Sekunden entsteht ein Gleichstrom zwischen dem Plasma innerhalb der Induktionsspule und der Arbeitselektrode, auf der die zu ätzende Probe platziert ist und der Ätzprozeß beginnt.<sup>64</sup> Auf die Wirkungsweise des Ätzprozesses wird anschließend im Kap. 2.3.2.2 näher eingegangen.

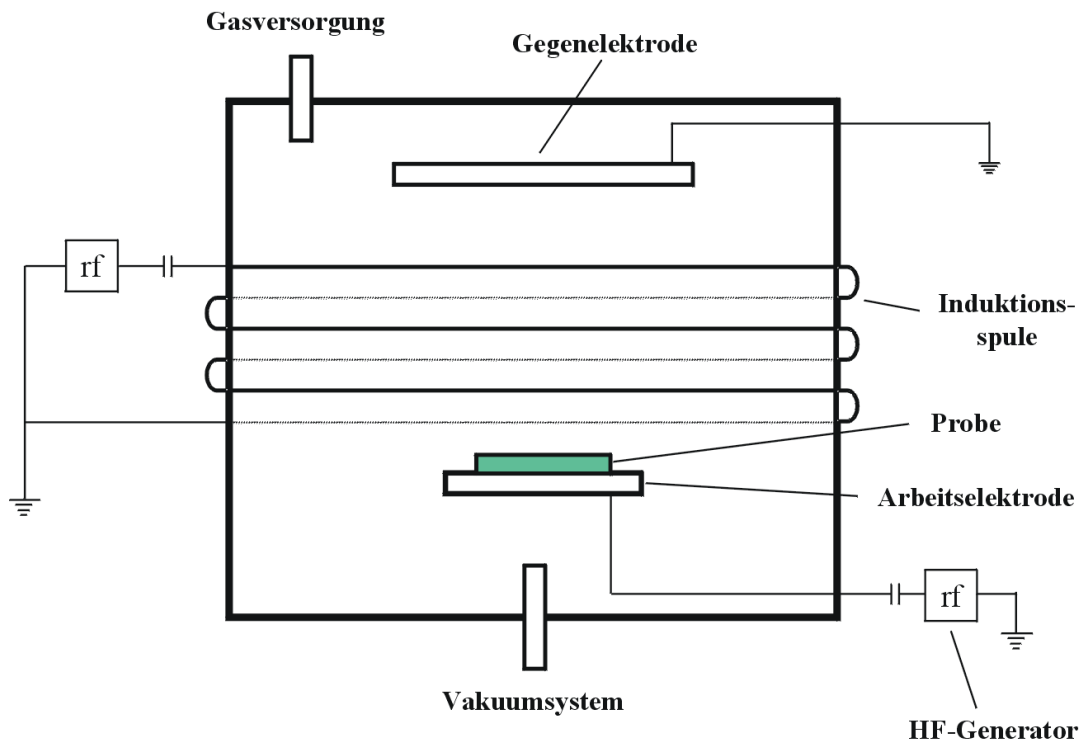


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau des verwendeten Plasmareaktors.

### 2.3.2.2 Wirkungsweise beim Plasmaätzen

Freie Elektronen sind in der Lage den Schwankungen des angelegten elektrischen Wechsel-feldes bei Frequenzen zwischen 1 MHz und 100 MHz zu folgen. Dabei können sie Energien erreichen, die abhängig von der eingebrachten Leistung mehrere 100 eV betragen. Im Ver-gleich dazu bleiben “schwere“ Ionen von diesem elektrischen Feld fast unbeeinflusst. Anfangs beziehen sie ihre Energie ( $\sim 10$  meV) komplett aus der thermischen Energie ihrer Umgebung. Durch die Beschleunigung der Elektronen kommt es zur erhöhten Kollision dieser mit der Re-aktorwand und den Elektroden, die dabei negativ geladen werden. Zusätzlich dazu kommt es zu einem erhöhten Spannungabfall an der kleineren Arbeitselektrode<sup>64</sup> und ein Gleichstrom-feld zwischen Plasma und Arbeitselektrode mit der zu ätzenden Probe entsteht (s. Abb. 2.12). Abhängig von der Gleichstromspannung wird die Energie der positiv geladenen Ionen erhöht und sie werden senkrecht zur Arbeitselektrode beschleunigt.

Von geätzten Strukturen wird eine möglichst hohe Anisotropie meist in Form von senkrech-ten Kanten gewünscht. Dafür werden Ätzgase verwendet, die, abhängig von den eingestellten Prozessparametern und dem zu ätzenden Material, sowohl passivierend als auch ätzend wir-ken können. In den meisten Fällen wirken “Passivieren“ und “Ätzen“ gleichzeitig, sie können aber auch separat, z.B. wie beim “Bosch-Prozess“ eingesetzt werden (s. Kap. 2.3.2.3). Durch Passivierung wird auf der Oberfläche eine Schutzschicht erzeugt. Gleichzeitig zerstören die senkrecht zum Substrat gerichteten Ionen die flachliegenden Schutzschichten. Dadurch wird der chemischen, isotropen Ätzreaktion ein anisotroper Ätzcharakter verliehen.

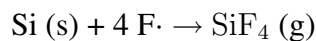
Als anorganische Ätzgase werden insbesondere fluorhaltige (z.B. SF<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) und chlorhaltige Gase (z.B. BCl<sub>3</sub>) sowie Bromwasserstoff (HBr) und Sauerstoff verwendet. Wie bereits erwähnt, ist das Plasmaätzen ein komplexer Prozess, bei dem sowohl physikalisch als auch chemisch geätzt wird. Der rein physikalische Beitrag kann in den meisten Fällen aber vernachlässigt werden. Die Hauptschritte eines Ätzprozesses im Plasma sind nachfolgend schematisch am Beispiel der Reaktion von Si und Fluor (F) dargestellt.

1) Bildung reaktiver Teilchen



2) Transport bzw. Adsorption reaktiver Teilchen zur  
bzw. an die zu ätzende Oberfläche

3) Chemisorption reaktiver Teilchen an der Oberfläche,  
Bildung und Desorption von gasförmigen, flüchtigen Molekülen



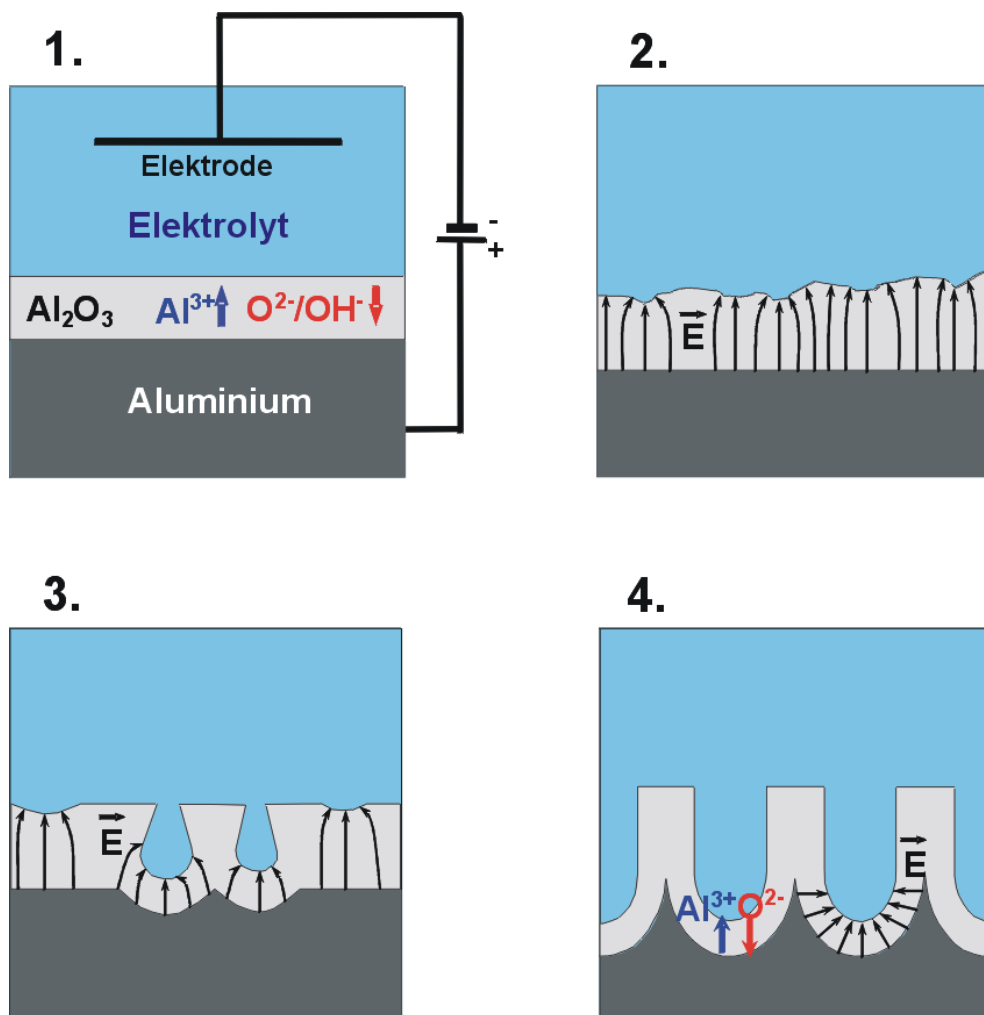
### 2.3.2.3 Bosch-Prozess

Für das Tiefätzen von Si gibt es zwei Ansätze. Zum einen werden Ätzverfahren bei sehr tiefen Temperaturen verwendet (Kryo-Ätzen, -100 bis -200 °C), wobei eine Temperaturänderung Einfluß auf die Reaktivität hat. Eine Erhöhung der Selektivität wiederum führt mit der entsprechenden Seitenwandpassivierung zu einer sehr hohen Anisotropie. Alternativ dazu wurde von der Bosch GmbH ein Verfahren entwickelt, welches ein Aspektverhältnis (Verhältnis der Höhe oder Tiefe einer Struktur zu ihrer Breite) bis 30 erlaubt und sehr hohe Ätzraten aufweist. Der sogenannte "Bosch-Prozess"<sup>65,66</sup> verhindert das seitliche Ätzen durch die Einführung von zwei Ätzschritten. Zuerst wird mit einem auf C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-basierenden Plasma eine Polymerschicht auf dem Substrat und der verwendeten Maske erzeugt. Die anisotrop beschleunigten Ionen entfernen dabei nur die Polymerschicht am Boden. Nachfolgend wird mit einem auf SF<sub>6</sub>-basierenden Plasma geätzt und die Fluor-Radikale können das ungeschützte Si entfernen. Da es sich beim Ätzen mit SF<sub>6</sub> um einen isotropen Ätzschritt handelt, entstehen abhängig von der Dauer dieses Schrittes halbkugelförmige Ätzprofile. Der anschließende Beschuß mit Ionen öffnet wieder einen Teil des zuvor mit Polymer beschichteten Bodens dieser Halbkugel. Die hohen Aspektverhältnisse werden durch alternierende Ätz- (SF<sub>6</sub>) und Passivierungszyklen (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) erzielt und Ätzraten zwischen 2 und 20 μm/min lassen sich erreichen. Auf diesem Wege entstehen z.B. Poren oder Stäbe mit modulierten Wänden, deren Größe und Rauigkeit hauptsächlich von der Zeit eines Ätzpulses abhängen.



## 2.4 Elektrochemisches Ätzen von Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ein vielseitig genutztes Templat zur Herstellung von Nanostäben und Nanoröhren, die Anwendung in vielen wissenschaftlichen und technischen Bereichen finden.<sup>67-71</sup> Die Herstellung von porösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch anodische Oxidation von Al wurde intensiv studiert. Basierend auf einem Zwei-Schritt Anodisationsprozess wurde 1995 eine selbstgeordnete poröse  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran von Masuda und Fukuda hergestellt. Die Methode basiert auf der Selbstordnung von Poren während eines ersten Anodisationsschrittes.<sup>72,73</sup> Der Porenbildungsprozess ist schematisch in Abb. 2.13 dargestellt.



**Abbildung 2.13:** Schematische Ablauf der Bildung von geordnetem porösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (1) Wachstum des Bariereoxides; (2) Fokussierung der Feldlinien; (3) Beginn des Porenwachstums; (4) stabiles Porenwachstum.<sup>74</sup>

Zu Beginn des elektrochemischen Ätzens bildet sich ein homogenes planares Bariereoxid, das die gesamte Probenoberfläche bedeckt (s. Abb. 2.13-1). Die durch die Anlegung einer externen Spannung erzeugten elektrischen Feldlinien werden an Rauigkeiten und Fluktuationen an der Oberfläche fokussiert (s. Abb. 2.13-2). Dies führt zu einer feldunterstützten Auflösung des ge-

bildeten Oxides und das ‐Porenwachstum‐ beginnt (s. Abb. 2.13-3). Das Porenwachstum ist gekennzeichnet durch ein Gleichgewicht zwischen feldunterst tzter Auflösung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an den Porenb den und der Oxidbildung an der halbkugelförmigen Grenzschicht zwischen Oxid und Al (s. Abb. 2.13-4). Die treibende Kraft für die Selbstordnung ist die mechanische Spannung, die durch eine Volumenaufweitung bei der Oxidationsreaktion hervorgerufen wird. Dadurch entstehen abstoßende Kräfte zwischen Nachbarporen, was die Einstellung einer hexagonalen Anordnung der Poren begünstigt.<sup>75</sup> Während der ersten Oxidation beginnt das Wachstum der Poren an der Oberfläche zunächst völlig ungeordnet, d.h. die Poren sind nicht hexagonal angeordnet und die Porendurchmesser variieren über einen großen Bereich. Erst mit zunehmender Tiefe steigt der Ordnungsgrad der Poren an. Nach Einstellung einer hexagonalen Anordnung der Poren wird der erste Anodisierungsschritt gestoppt und das entstandene Oxid selektiv aufgelöst.<sup>72</sup> Die Al-Oberfläche behält jedoch den ‐Abdruck‐ der hexagonal angeordneten, halbkugelförmigen Porenb den, die als Nukleationskeime für die zweite Oxidation dienen. Jetzt wachsen die Poren in einem hexagonalen Gitter und nahezu identischem Durchmesser sofort senkrecht zur Aluminiumoberfläche.<sup>74,76</sup> Dabei entstehen perfekt geordnete Domänen im Mikrometerbereich (20 × 20 Poren).<sup>74</sup> Eine Übersicht zu den wichtigsten Parametern beim elektrochemischen  tzen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die erzielbaren Porenabstände sind in Tab. 2.1 dargestellt.

| Elektrolyt    | Konzentration [M] | Anodisationspotenzial [V] | Porenabstand [nm] |
|---------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
| Phosphorsäure | 0,1 – 0,3         | 195                       | 500               |
| Phosphorsäure | 2                 | 160                       | 420               |
| Oxalsäure     | 0,3               | 40                        | 100               |
| Schwefelsäure | 0,3               | 25                        | 65                |

**Tabelle 2.1:** Übersicht der wichtigsten Parameter zur Herstellung von selbstgeordnetem porösem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ein Ansatz zur Verbesserung der Ordnung ist die Vorstrukturierung des Al vor der Anodisation. Ein positiver Effekt der Vorgabe einer Struktur ist die Reduzierung des elektrochemischen Ätzprozesses auf einen Anodisationsschritt. Zu beachten ist hier, daß die Vorstrukturierung mit den Anodisationsparametern korrelieren muß. Selbstgeordnetes poröses Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann nur mit bestimmten Gitterkonstanten unter jeweils definierten Anodisationsspannungen und Elektrolyten hergestellt werden (s. Tab. 2.1). Verschiedene Methoden wie Imprint-Lithografie,<sup>76,77</sup> EBL<sup>78</sup> oder Focused-Ion-Beam-Lithografie (FIB)<sup>79</sup> wurden dazu in der Vergangenheit verwendet, die mit selbstgeordnetem Porenwachstum erzielbaren Strukturabst nde (≥ 65 nm) konnten damit aber nicht unterschritten werden. Nachteilig bei den bisher verwendeten Lithografiemethoden sind neben der Begrenzung des Auflösungsvermögen die kleinen, strukturierbaren Bereiche (s. Kap. 2.1).

## 3. Experimentelles

Im vorliegenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Substrate und Polymere, die Probenvorbereitung, die Musterübertrag durch Trockenätzen sowie Möglichkeiten der Funktionalisierung und Charakterisierung von porösen Strukturen vorgestellt. Zunächst wird dabei auf die verwendeten Materialien und deren Präparation eingegangen. Es folgt eine kurze Beschreibung der Herstellung von dünnen Filmen mit geordneten zylindrischen Strukturen senkrecht zur Substratoberfläche für die Systeme PS-*b*-PMMA und PS-*b*-PVP+HABA. Anschließend wird auf die Strukturierung der Substrate durch Trockenätzen und elektrochemisches Ätzen eingegangen. Abschließend wird die Abscheidung von Gold (Au) und Nickel (Ni) in poröse Systeme behandelt, inklusive der verwendeten Mikroskopie sowie der Methoden der Bildauswertung.

### 3.1 Verwendete Substrate und deren Vorbereitung

#### 3.1.1 Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, GaN

Si-Wafer mit unterschiedlicher Kristallorientierung ((100), (110), (111)) wurden mit einem Durchmesser von 100 mm verwendet. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurde zusätzlich auf (100)-orientierte Si-Wafer mittels "Low Pressure Chemical Vapour Deposition" (LPCVD) abgeschieden, wobei Schichtdicken von 35 nm bis 80 nm erzeugt wurden. SiO<sub>2</sub> mit Schichtdicken von 10 nm bis 50 nm wurde durch thermische Oxidation in Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Galliumnitrid (GaN) mit Schichtdicken von 1 μm wurde durch "Metalorganic Chemical Vapor Deposition" (MOCVD) auf Si abgeschieden. Weiterhin wurde Si mit dünnen Schichten (10 nm) aus Chrom (Cr) und Au mittels physikalischer Gasphasenabscheidung versehen. Die erzeugten Schichtdicken wurden mit Ellipsometrie und transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen überprüft. Die Wafer wurden in Probenstücke von 2 cm × 2 cm gebrochen und vor dem Gebrauch mit Isopropanol und Aceton gereinigt. Für die Herstellung von dünnen Filmen aus PS-*b*-PVP+HABA wurden Si-Wafer im Ultraschallbad in Dichlormethan für 15 min und einem Bad aus 30 % Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und 70 % Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) für 40 min bei 82 °C gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült.

#### 3.1.2 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Für Al als Ausgangssubstrat wurden hochreine polykristalline Aluminiumscheiben (99,999 %, Advent) mit einem Durchmesser von 22 mm und einer Dicke von 0,5 mm verwendet. Nach

dem Reinigen mit Aceton, Ethanol und destilliertem Wasser sowie einem zusätzlichen Tempereschritt bei 500 °C wurde die Probenoberfläche in einer Mischung aus Perchlorsäure und Ethanol ( $\text{HClO}_4$  (60 %):  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  = 75 : 25) bei einer Spannung von 25 V für 4 min elektroliert und unter destilliertem Wasser gespült. Danach wurde die polierte Probe in einer wässrigen Lösung aus Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,5 mol/l) und Natriumborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0,05 mol/l) bei einer konstanten Stromdichte von  $5 \text{ A/m}^2$  und 80 V für 20 min anodisch oxidiert. Das entstandene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde durch eine Mischung aus Chromoxid und Phosphorsäure (0,2 M  $\text{CrO}_3$  : 0,6 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = 20 : 80) entfernt. Einkristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Saphir) mit einer Fläche von  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  wurde mit Isopropanol und Aceton gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült.

#### 3.1.3 Passivierung der Substrate

Zur Vermeidung bevorzugter Benetzung durch eine DBC-Komponente (s. Kap. 2.2.2) wurden alle Substrate für die PS-*b*-PMMA-Lithografie (außer Au und Cr) mit einem endfunktionalisierten PS-*r*-PMMA passiviert (s. Kap. 2.2.2.1).<sup>39</sup> Eine 1%-ige Lösung in Toluol wurde hergestellt und mit Hilfe eines Spincoaters auf das Substrat aufgeschleudert. Bei einer Drehzahl von 500 rpm (engl. “*rotation per minute*“) wurde somit eine Filmdicke von ca. 80 nm erreicht. Das polymerbeschichtete Substrat wurde für 72 h bei 165 °C, also  $\sim 60 \text{ K}$  über der Glasübergangstemperatur von PS und PMMA,<sup>31</sup> und in inerter Atmosphäre getempert. Nach 72 h stellte sich eine konstante Schichtdicke von 5 nm ein, die an die Oberfläche kovalent gebunden ist.<sup>39</sup> Überschüssiges und nicht an das Substrat gebundenes Material wurde mit Toluol entfernt. Für die Passivierung von Au- und Cr-Oberflächen wurde aus einem statistischen Copolymer aus Styrol (s) und Methylmethacrylat (MMA) mit einem reaktiven Benzocyclobuten (P(S-*r*-BCB-*r*-MMA), gebunden entlang des Polymerrückgrates) eine 0,3 %-ige Lösung in Benzen hergestellt und bei 3000 rpm aufgeschleudert. Der resultierende Film von ca. 11 nm Dicke wurde danach für 10 min bei 250 °C oder für 4 h bei 200 °C unter inerter Atmosphäre getempert. Unvernetztes Material wurde mit Toluol und Benzol entfernt.<sup>42</sup>

## 3.2 Geordnete strukturierte Filme aus DBC

Wie schon in Kapitel 2.2.1 gezeigt, können DBC in Form der jeweiligen dispersen Phase von Kugeln über Zylinder bis zu Lamellen verschiedene Morphologien in einer Majoritätsphase bilden. Für diese Arbeit wurden verschiedene asymmetrische DBC bestehend aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA) sowie Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-PVP) der Fa. Polymer Source Inc. in Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (Gruppe von Prof. Stamm) verwendet. Für das Stoffsystem PS-*b*-PVP wurde zusätzlich mit dem Additiv HABA der Fa. Aldrich gearbeitet. In Abb. 3.1 sind die Valenzstrichformeln von PS-*b*-PMMA und PS-*b*-PVP+HABA dargestellt.

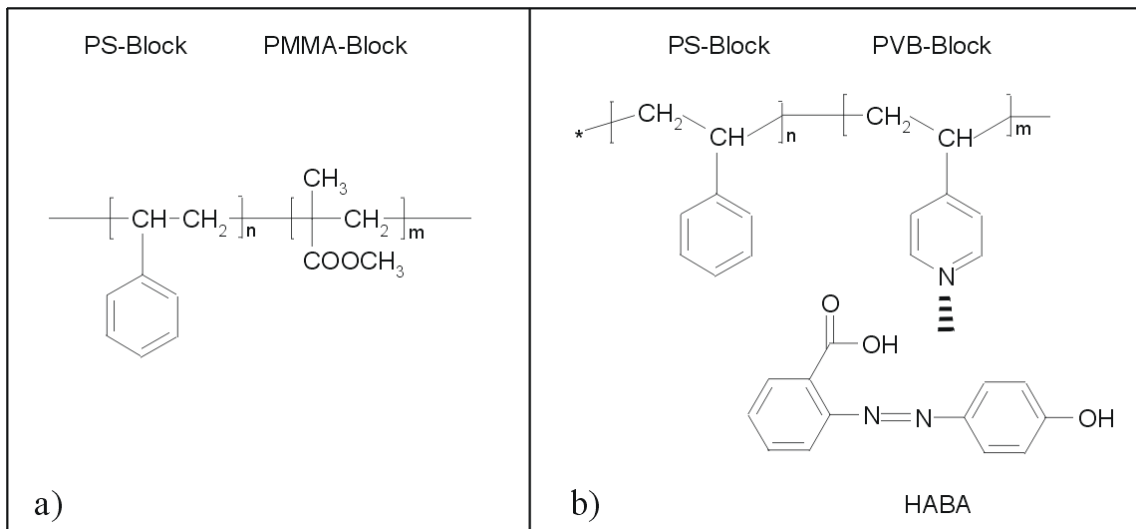


Abbildung 3.1: Valenzstrichformeln von (a) PS-*b*-PMMA und (b) PS-*b*-PVP+HABA.

### 3.2.1 Geordnete Filme mit zylindrischen Domänen aus PS-*b*-PMMA

#### 3.2.1.1 Schleuderbeschichtung

Dünne Filme aus PS-*b*-PMMA wurden aus hochverdünnten Polymerlösungen durch Schleuderbeschichtung auf verschiedenen passivierten Substraten hergestellt (s. Kap. 3.1). Abhängig von Konzentration der Lösung und Rotationsgeschwindigkeit des Spincoaters wurde eine Filmdicke von 35 - 45 nm erreicht und mit Ellipsometrie bestimmt. Die Filme wurden dann für 48 h bei 165 °C im Vakuum oder unter Stickstoff getempert.<sup>44</sup>

#### 3.2.1.2 Entwicklung der DBC-Filme

Zur selektiven Entfernung von PMMA wurden die Filme für 5 min ultravioletter Strahlung ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $\sim 10 \text{ mW/cm}^2$ ) ausgesetzt, für 15 min in Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) gelegt und anschliessend mit destilliertem Wasser gespült. Dabei werden die PMMA-Ketten durch die

hochenergetische UV-Strahlung aufgebrochen und mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  als selektives Lösungsmittel für PMMA extrahiert. Abhängig vom Volumenbruch  $\phi_{\text{PS}}$  bildet PS die Minoritäts- oder Majoritätsphase und es werden poröse Filme (Lochmasken, s. Kap. 3.2.1.3) oder Nanostab-Arrays (Stabmasken, s. Kap. 3.2.1.4), beide aus PS, erzeugt. Um den Ätzkontrast der Loch- oder Stabmasken aus PS zu erhöhen wurden diese mit Rutheniumtetroxid ( $\text{RuO}_4$ ) angefärbt, welches als Kontrastmittel in der Transmissionselektronenmikroskopie dient.<sup>80</sup>  $\text{RuO}_4$  diffundiert durch die Gasphase und reagiert mit dem PS. Dazu wurden 0,2 g Rutheniumtrichloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) in 10 ml 10 %- Natriumhypochlorid ( $\text{NaOCl}$ , Aldrich) gelöst. PS wurde dem Dampf dieser Lösung für 15 min ausgesetzt.

### 3.2.1.3 Herstellung von Loch-Masken

Bei einem Volumenanteil von  $\phi = 0,7$  an PS beträgt  $M_W = 73$  kg/mol und  $M_n = 67$  kg/mol. Es wurde eine 1%-ige Lösung hergestellt und diese bei 3800 rpm auf ein passiviertes Substrat aufgeschleudert. Als Lösungsmittel wurden Toluol und PGMEA verwendet. Es entsteht ein dünner Film aus einer PS-Matrix, in dem PMMA-Zylinder senkrecht zur Oberfläche orientiert als disperse Phase vorliegen.

### 3.2.1.4 Herstellung von Stab-Masken

Der Volumenanteil beträgt für dieses PS-*b*-PMMA-System  $\phi_{\text{PS}} = 0,3$ , wobei  $M_W = 75,6$  kg/mol und  $M_n = 70,7$  kg/mol beträgt. Es wurde eine 1%-ige Lösung in PGMEA hergestellt und diese bei 3500 rpm auf ein passiviertes Substrat aufgeschleudert. Es entsteht ein dünner Film aus einer PMMA-Matrix, in dem PS-Zylinder senkrecht zur Oberfläche orientiert als disperse Phase vorliegen.

## 3.2.2 Geordnete Filme mit zylindrischen Domänen aus PS-*b*-PVP+HABA

Zur Herstellung einer Lochmaske wurde PS-*b*-PVP mit einem Molekulargewicht von  $M_{n,PS} = 35,5$  kg/mol und  $M_{n,PVP} = 3,68$  kg/mol sowie HABA ( $M = 242,3$  g/mol) verwendet. Als Lösungsmittel wurde 1,4-Dioxan eingesetzt und PS-*b*-PVP und HABA getrennt voneinander gelöst. Die PS-*b*-PVP-Lösung wurde langsam in die HABA-Lösung getropft und das Lösungsmittel im Ultraschallbad nahe dem Siedepunkt erhitzt. Die entstandene Lösung (Gesamtkonzentration an PS-*b*-PVP + HABA = 1 w-%, der Anteil an HABA = 17,8 w-%) wurde über Nacht zur vollständigen Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Pyridin im PVP und dem HABA gelagert.<sup>57,81,82</sup> Dünne Filme konnten durch Tauchbeschichtung bei Geschwindigkeiten von 0,1 - 1 mm/s direkt auf Si erzeugt werden. Zur Verbesserung der Ordnung wurde Tempern in Lösungsmittelatmosphäre für 10 - 20 min in 1,4-Dioxan durchgeführt und die dünnen Filme durch selektive Extraktion von HABA in Methanol entwickelt.<sup>57,81-83</sup>

## 3.3 Herstellung poröser Systeme

### 3.3.1 Strukturierung der Substrate mittels Plasmaätzen

Das Trockenätzen (s. Kap.2.3) wurde mit Hilfe von induktiv gekoppelten Plasmaätzern (engl. "Inductiv Coupled Plasma", ICP) der Fa. Oxford durchgeführt. Es wurde ein PlasmaLab System 100/380 (ICP-Generator: 2.1 MHz, 5 kW) und ein PlasmaLab System 100/180 (ICP-Generator: 13.56 MHz, 3 kW) mit jeweils wassergekühlter Substratelektrode (13.56 MHz) verwendet. PlasmaLab System 100/380 wurde mit Fluor-basierenden Gasen beschickt und zum Ätzen von Si-basierenden Substraten verwendet. PlasmaLab System 100/180 war mit Chlor- bzw. Brom-basierenden Gasen ausgestattet. Für den Übertrag der Struktur der DBC-Masken in Si-basierende Substrate (Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) wurden Ar-Plasmen mit fluorhaltiger chemischer Komponente (z.B. C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, 90 vol-% Ar) oder mit reinem HBr gewählt. Für die Strukturierung von Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und GaN wurden Ar-Plasmen mit chlorhaltiger chemischer Komponente (BCl<sub>3</sub>, 25 vol-% Ar) verwendet. Eine Übersicht der gewählten Parameter ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

| Substrat         | Si  | SiO <sub>2</sub>                  | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | GaN                  |
|------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Chemie           | SF <sub>6</sub> /C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /Ar, HBr | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /Ar | CHF <sub>3</sub> /Ar           | BCl <sub>3</sub> /Ar               | BCl <sub>3</sub> /Ar |
| Ätzzeit [s]      | 30 - 50   | 40                                | 40-100                         | 30-40                              | 50                   |
| ICP-Leistung [W] | 1200-1500, 300  | ~1500                             | ~1500                          | ~500                               | ~400                 |
| DC-Spannung [V]  | 20-100  | 90-100                            | 90-100                         | 30-70                              | 30-70                |

**Tabelle 3.1:** Verwendete Parameter beim Trockenätzen.

Mit Ätzzeiten zwischen 30 s – 50 s konnten material- und prozessabhängig geordnete Strukturen mit kleinen Aspektverhältnissen (Verhältnis Höhe/Tiefe zur Breite  $\leq 2$ ) realisiert werden. Zur Herstellung geordneter Strukturen mit größerem Aspektverhältnis von  $> 2$  wurde der PS-Film mit RuO<sub>4</sub> angefärbt und somit der Ätzkontrast von PS gegenüber dem Ätzmedium erhöht (s. Kap. 3.2.1). Zusätzlich wurde der "Bosch-Prozess" verwendet, welcher mit gepulsten Ätzschritten bestehend aus einem Polymerisations- und einem Ätzschritt, die Realisierung hoher Aspektverhältnisse ermöglicht (s. Kap. 2.3.2.3).

### 3.3.2 Herstellung von vorstrukturiertem geordnetem porösem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hochreines Al wurde wie in Kap.3.1 beschrieben gereinigt, poliert und mit einer Passivierungsschicht versehen. Ein geordneter poröser Film aus PS wurde hergestellt (s. Kap.3.2.1) und die Strukturen, wie in Kap.3.3 beschrieben, mittels Trockenätzen in das Aluminium übertragen. Der PS-Film konnte nach dem Ätzen durch Toluol oder PGMEA im Ultraschallbad entfernt werden. Anschließend wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 16 V für 20 h anodisiert. Die verwendete Spannung konnte aus Tab. 2.1 berechnet werden. Für die Anodisation wurde eine elektrochemische Zelle

### 3.5 Herstellung eines Nickel (Ni) - Replikats durch elektrochemische Abscheidung

---

verwendet.<sup>63,74</sup> Das vorstrukturierte Al wurde zwischen einem Teflonbecher und einer Kupfergrundplatte befestigt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist eine starke Säure, ein kräftiges Oxidationsmittel und greift Al bereits ohne angelegte Spannung an. Die verwendete Lösung (0,3 M) konnte deshalb vorgekühlt erst unmittelbar vor dem Start der Anodisation in die elektrochemische Zelle gegeben werden. Während des gesamten Anodisationsprozesses wurde kontinuierlich gerührt und der gesamte Aufbau dabei gekühlt (1-2 °C). Während der Oxidation bildete das Aluminiumsubstrat die Anode und ein im Teflonbecher befestigtes Gitter aus Platindraht die Gegenelektrode.<sup>63,74</sup>

### 3.4 Funktionalisierung der porösen Strukturen mit Gold (Au) durch physikalische Gasphasenabscheidung

Mesoporöses Si und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konnte mittels physikalischer Gasphasenabscheidung mit Au funktionalisiert werden. Dazu wurde auf die strukturierten Substrate mit dem verbliebenen PS-Film Au entsprechend einer Filmdicke von 10 nm auf einem flachen Substrat abgeschieden. Verwendet dafür wurde ein Edwards 306 System mit einer Abscheidungsrate von 1 nm/min. Nach der Abscheidung konnte der PS-Film mit dem darauf befindlichen Au in Toluol oder PGMEA im Ultraschallbad für 5 min entfernt werden. Im Fall des mit  $\text{RuO}_4$  angefärbten, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen PS wurde der Au/PS-Film durch ein Skalpell entfernt. Zur Visualisierung wurden einzelne Wafer mit einer zusätzlichen, ca. 10 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht zwischen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Si versehen. Derart präparierte Proben gaben nach dem Musterübertrag durch eine PS-Loch-Maske und die Abscheidung von Au die Möglichkeit, mit Hilfe eines einminütigen Tauchen in Flusssäure (HF) partielle Bereiche vom  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu entfernen (s. Abb. 4.5). Durch HF wurde  $\text{SiO}_2$  aufgelöst und somit die darüberliegenden Schichten (Au/PS/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) mit entfernt. Somit konnte Au in den Si-Kavitäten freigelegt und eine Verbesserung der Analytik mit dem Rasterelektronenmikroskop erzielt werden.

### 3.5 Herstellung eines Nickel (Ni) - Replikats durch elektrochemische Abscheidung

Für die Herstellung eines Ni-Replikates wurden poröse Filme aus PS auf Si hergestellt (s. Kap. 3.2.1). Ein Goldfilm von 5 nm konnte mit Hilfe physikalischer Gasphasenabscheidung zur Verbesserung der Kontaktierung auf die PS-Loch-Maske aufgebracht werden. Es wurde Ni in einem sogenannten "Watts-Bad"<sup>84</sup> auf Sulphatbasis ( $8,41 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; 1,59 M  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; 0,33 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) bei konstanter Stromdichte von 2-7  $\text{mA/cm}^2$  abgeschieden.<sup>85</sup> Bei einer Rate von 5  $\mu\text{m/h}$  konnten Schichtdicken von  $\sim 10 \mu\text{m}$  abgeschieden werden. Die dünnen Filme wurden mit einer Pinzette von der PS-Loch-Maske entfernt.



## 3.6 Mikroskopische Charakterisierung der Strukturen

### 3.6.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (engl. „Atomic Force Microscope“, AFM) ermöglicht die mechanische Abtastung von Oberflächen zwischen einigen  $100 \mu\text{m}$  und  $0,1 \text{ nm}$ .<sup>86</sup> Wechselwirkungen zwischen einer an einem Federbalken (Cantilever) angebrachten scharfen Spitze ( $\sim 10 \text{ nm}$  im Durchmesser) und einer Oberfläche erlauben die Untersuchung der Topographie einer Oberfläche oder die Erstellung von Reibungsbildern. Durch Struktur und mechanische Eigenschaften der Oberfläche wird der Cantilever ausgelenkt, was mit einem auf der Rückseite des Cantilevers fokussierten Laserstrahls detektiert wird, der nach der Reflexion auf einen Vierfeld-Detektor trifft (s. Abb. 3.2).

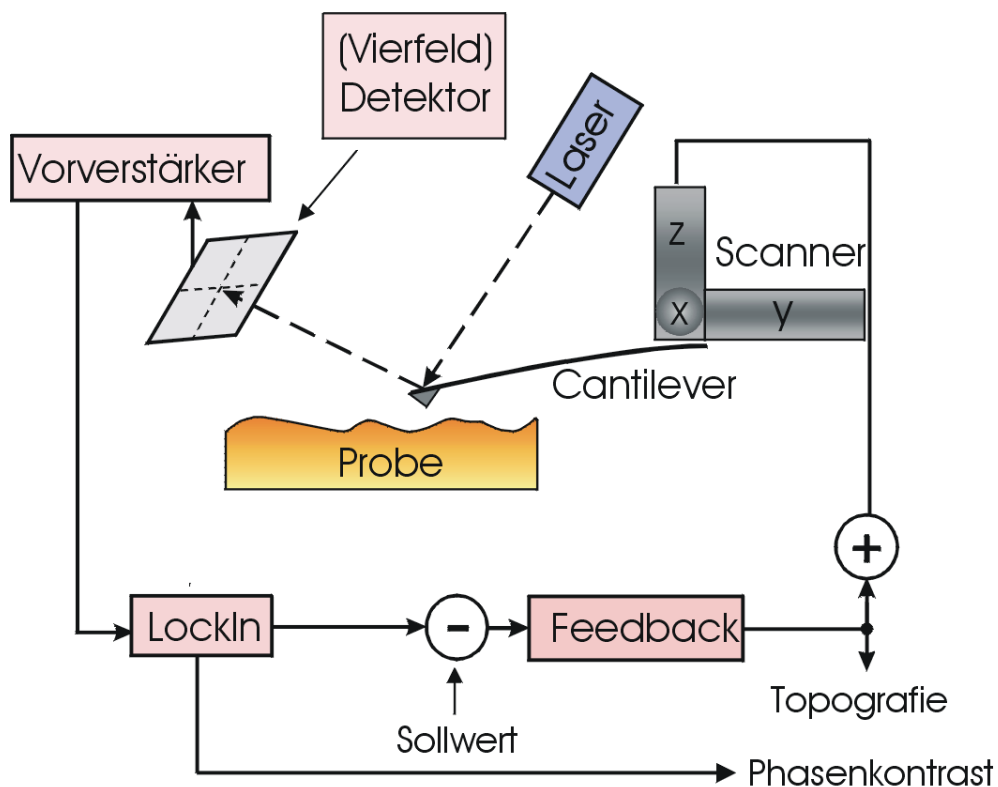


Abbildung 3.2: Funktionsprinzip eines AFM.

Die Abstände zwischen der Spitze und der zu untersuchenden Probe sind dabei, je nach Aufnahmemethode, nicht größer als einige Nanometer bis hin zum nanomechanischen Kontakt. Der Cantilever wird mit der Spitze zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Die Möglichkeit der kontrollierten Positionierung der Probenoberfläche unter der Spitze mit einer Genauigkeit im Sub-Nanometerbereich wird durch den Einsatz von Stellelementen aus einer piezoelektrischen Keramik erreicht. Der Vorteil gegenüber anderen Mikroskopiearten ist, daß keine speziellen Anforderungen wie elektrischer Leitfähigkeit (Voraussetzung bei Rasterelektronenmikroskopie) oder Durchstrahlbarkeit (Voraussetzung bei Transmissionselektronenmikroskopie) an

die Probe gestellt werden müssen. Außerdem sind keine besonderen Umgebungsbedingungen wie Hochvakuum (grundsätzlich notwendig für REM und TEM) oder Tieftemperatur erforderlich. Zusätzlich erlauben die geringen Auflagekräfte (ca.  $10^{-8} - 10^{-9}$  N) eine zerstörungsfreie Abbildung und eine hohe vertikale Auflösung bis zu 0,1 nm.

In der Rasterkraftmikroskopie kann mit verschiedenen Aufnahmemethoden gearbeitet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem „Tapping-Modus“ gearbeitet, bei dem die Spitze nur in zeitweiligem Kontakt mit der Probenoberfläche ist.<sup>86</sup> Der Cantilever mit einer Federkonstante (40 N/m) wird nahe seiner Resonanzfrequenz (325 kHz) zu Schwingungen angeregt. Eine Schwingungsamplitude bis zu 100 nm führt zu einer Berührung der Probe durch die Spitze während eines jeden Schwingungszyklus. Bei der Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche kommt es zu molekularen Wechselwirkungen (van der Waals, elektrostatisch) zwischen beiden. Gemessen wird die Amplitudenänderung, die von den Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche resultiert. Es werden sowohl Informationen über die Oberflächentopografie als auch über den Phasenkontrast zugänglich. Phasenkontrast bedeutet in diesem Zusammenhang die Abbildung der Unterschiede von Oberflächeneigenschaften wie Adhäsion oder Elastizitäts-Modul. Es wird die Phase der Schwingung bei Anregung mit der Phase des mit der Probe wechselwirkenden Cantilevers verglichen. Die ermittelte Phasenverschiebung ist charakteristisch für das Material einer Probe, besonders für seine viskoelastische Eigenschaften.<sup>86</sup> Die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen sämtlicher DBC-Filme sowie die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit von Al und Saphir wurde mit einem Digital Instruments Inc. 5000-1 durchgeführt. Als Cantilever wurden Spitzen der Fa. Mikromasch (NSC15/AIBS) verwendet. Alle Untersuchungen wurden mit WsXM 4.0 (Nanotec Electronica) und Nanoscope IIIa (Veeco Systems) ausgewertet.

#### 3.6.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In der REM werden zwei Elektronenstrahlen synchron von einem Rastergenerator gesteuert, was in Abb. 3.3 schematisch dargestellt ist. Ein Elektronenstrahl wird in der Mikroskopsäule punktweise, Zeile für Zeile, in einem bestimmten Muster über die zu untersuchende Probenoberfläche geführt und Wechselwirkungsprodukte der Elektronen mit den Atomen in der Probe werden zur Erzeugung eines Bildes von der Probe genutzt. Die Mindestanzahl der erzeugten Bildpunkte beeinflusst das erzielbare Auflösungsvermögen. Die Untersuchung der Probe findet normalerweise im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden. Der zweite Elektronenstrahl wird synchron über den Leuchtschirm einer Fernröhre geführt, wodurch der Bildschirm eine Grundhelligkeit erhält (s. Abb. 3.3). Die von den Primärelektronen angeregten Elektronen aus der Probe, z.B. Sekundärelektronen (SE), werden in ein geeignetes elektrisches Signal umgewandelt und zur Steuerung der Helligkeit des zweiten Elektronenstrahls genutzt. Auf diese Weise wird eine Abbildung erzeugt, die im Fall von SE einen Eindruck von der Oberflächentopographie vermittelt. Alle rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit den Rasterelektronenmikroskopen JEOL JSM 6300F

### 3.6 Mikroskopische Charakterisierung der Strukturen

und JEOL JSM 6340F angefertigt. Alle Proben wurden auf einen REM-Probenhalter, entweder mit selbstklebenden Kohlenstoffpads oder mit leitfähigem, kohlenstoffhaltigem Klebstoff aufgeklebt. Um Aufladungsartefakte zu vermeiden wurde teilweise Gold-Palladium aufgesputtert. Es wurde mit Beschleunigungsspannungen von 5 kV bis 15 kV gearbeitet.

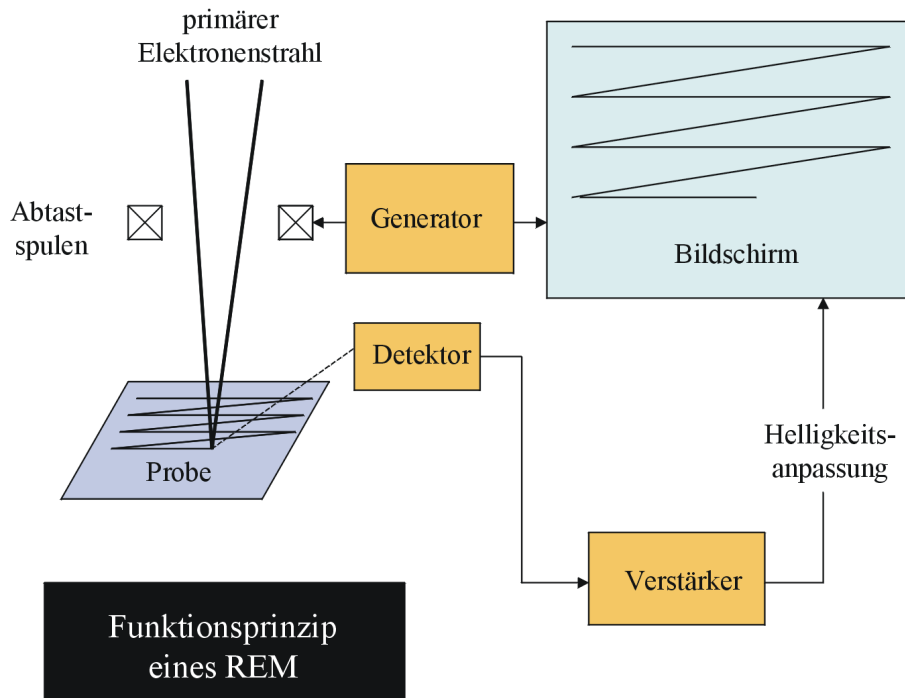
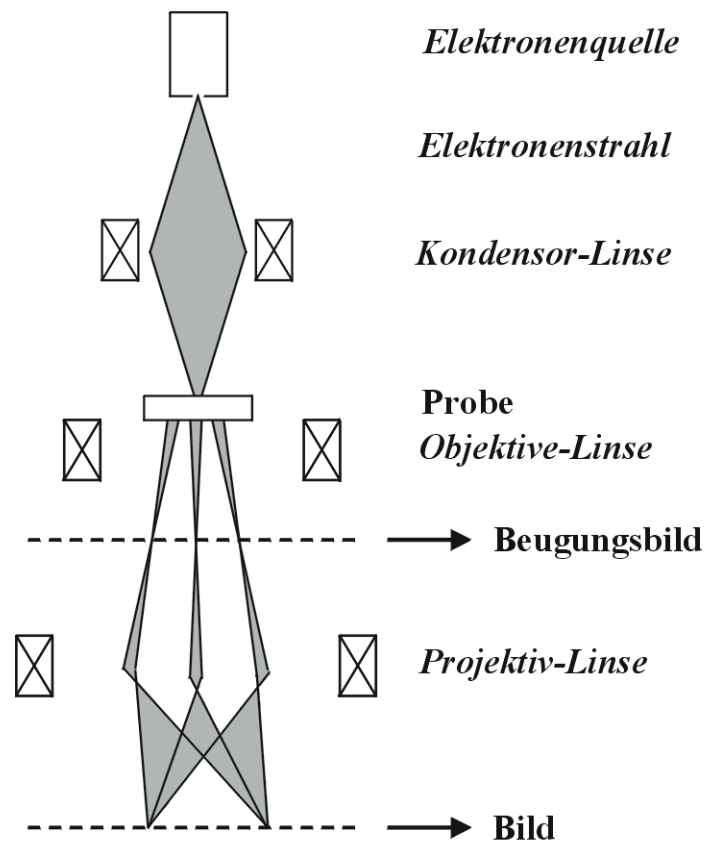


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip eines REM.

#### 3.6.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht die Abbildung von Mikro- und Nanostrukturen mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Die zu untersuchenden Substrate müssen zu diesem Zweck entsprechend dünn präpariert werden, wobei sinnvolle Schichtdicken im Bereich von einigen Nanometern bis hin zu einem Mikrometer liegen. Typische Beschleunigungsspannungen eines TEM liegen zwischen 80 kV und 400 kV, wobei die höchste nutzbare Beschleunigungsspannung als wesentliches Leistungsmerkmal gilt. Die von der Elektronenquelle emittierten Elektronen werden zu einer Anode hin beschleunigt und von einem Kondensoren-Linsensystem zur Bestrahlung der Probe fokussiert (s. Abb. 3.4). Je nach Beschaffenheit der Probe werden die Elektronen mehr oder weniger stark gestreut bzw. gebeugt. Durch die Wirkung der Objektivlinse wird in deren hinterer Brennebene das Beugungsbild des bestrahlten Probenbereiches erzeugt. Die vergrößerte Abbildung der Probe oder des Elektronenbeugungsbildes erfolgt durch nachgeschaltete Elektronenlinsen (Zwischenlinsen und Projektiv) auf einem Leuchtschirm bzw. auf entsprechenden Fotomaterial oder einer Digitalkamera. Bei der Standard-Hellfeldabbildung wird mittels einer kleinen Aperturblende in der Beugungsebene nur der direkte, nicht abgelenkte Elektronenstrahl zur Abbildung ausgewählt. In der Abbildung

fehlen dann die Intensitäten der in der Probe abgelenkten Elektronen, wodurch die Kontraste in der Abbildung wesentlich bedingt sind. Da dickere Probenbereiche oder solche mit höherer Atomordnungszahl die Elektronen stärker streuen, erscheinen diese in der Abbildung dunkler (Massendickenkontrast). Der Kontrast kristalliner Materialien folgt komplizierteren Gesetzmäßigkeiten und wird als Beugungskontrast bezeichnet. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden an einen Philips CM20T bei 200 kV und an einem JEOL 1010 bei 100 kV durchgeführt. Zur Abbildung der erzeugten Oberflächenstrukturen auf den Wafer substraten im TEM war die Herstellung von Querschnittsproben erforderlich. Dazu werden Waferstücke mit Abmessungen von wenigen Millimetern mit den interessierenden Oberflächen gegeneinander oder gegen eine Referenzprobe geklebt, dann mit einer Fadensäge dünne Querschnitte erzeugt und aus den Schnitten Scheiben von ca. 3 mm Durchmesser mittels Ultraschallbohrer hergestellt. Danach werden die Scheiben weiter mechanisch dünner geschliffen, eine zentrale Mulde in die Scheiben poliert und schließlich in einer Ionenstrahl-Abdünnapparatur mittels Argon-Ionen bis zur beginnenden Perforation abgedünnt.



**Abbildung 3.4:** Funktionsprinzip eines TEM.

### 3.7 Bildanalyse

#### 3.7.1 Fourier-basierende Methoden

Für diese Form der Bildauswertung wurde eine Transformation von Mikroskopieaufnahmen in den Fourierraum vorgenommen. Dazu wurden quadratische Bildausschnitte von REM- und AFM-Aufnahmen verwendet. In der Folge wird die daraus resultierende Fouriertransformierte als *FFT* bezeichnet, was die Abkürzung für die Bezeichnung "Fast Fourier Transformation" ist. Es werden als Ergebnisse im reziproken Raum Abstände und Richtungen erhalten, woraus sich der Grad der Ordnung, die Variation der Winkel und auch Gitterabstände ableiten lassen. In der vorliegenden Arbeit wurde *FFT* für die Bestimmung des Ordnungsgrades poröser Systeme (s. Kap. 4.1.1 und 4.1.3), von Stab-Arrays (s. Kap. 4.1.5.3) und zur Abstandsermittlung von temperaturstabilen, geordneten Goldnanopartikel-Arrays (s. Kap. 4.1.2) herangezogen. Dabei dienten die *FFT* der qualitativen Bewertung der Ordnung und Orientierung der Poren und Stäbe. Für die Ermittlung der Abstände der Goldpartikel wurde der Betrag der *FFT* im Beugungsbild azimuthal gemittelt. Es konnte ein Raumfrequenzprofil durch das Zentrum des Beugungsbildes gewonnen und aus dem Betragsmaximum der mittlere Abstand zum nächsten Nachbarn bestimmt werden.<sup>87</sup> Als Software für die Fourier-basierende Auswertung wurden WsXM 4.0 (Nanotec Electronica), ImageJ (NIH v1.32j) und Digital Micrograph 2.5 (Gatan Inc.) verwendet.

#### 3.7.2 Realraum-basierende Methoden

Eine weitere Möglichkeit der Bildauswertung basiert auf der Analyse von Bildern im Realraum. Sie befaßt sich mit der statistisch-morphometrischen Erfassung von Bildinhalten, wie der Bestimmung der Anzahl von Poren in einem Bild, deren Flächen oder Umfänge. Die Auswertung basiert auf einer sorgfältiger Bestimmung eines Schwellenwertes und unter Umständen einer Bildvorverarbeitung. Verschiedene Parameter für die statistische Auswertung sind wichtig. Es handelt sich hierbei vor allem um die Anzahl der Objekte im Bild (Poren, Stäbe), die Helligkeit der Objekte in Bezug auf den Hintergrund sowie die Position, Größe und Form. In dieser Arbeit wurde zuerst ein Schritt zur automatischen Erkennung des Bildinhaltes durchgeführt. Das Problem der Realraumauswertung liegt in der objektiven und vor allem fehlerfreien Definition der Grenzen der Objekte. Dazu wurden Bilder von REM und AFM mit einem Schwellenwert versehen, der über einen schwarz-weiß-Kontrast Poren oder Stäbe eindeutig von der Umgebung trennt. Daraus konnten die Zentren der Poren/Stäbe bestimmt werden, die die Grundlage für die Erstellung von Paar- und Winkelverteilungsfunktionen darstellten. Die Verteilung der relativen Häufigkeiten wurden ermittelt, indem die absoluten Häufigkeitswerte durch die Anzahl der bei der Auswertung erfassten Poren geteilt wurde. In den grafischen Darstellungen wird die relative Häufigkeit als "Counts/Pores" bezeichnet. Die derart normierten Datensätzen werden über dem Abstand der Poren oder dem Winkel, den eine Pore zwischen zwei Nachbarn aufspannt, aufgetragen. Aus dem Verlauf und der Form der resultierenden Verteilungskurven können zu-

verlässige Aussagen zur Güte des Ordnungsgrades einer Probe getroffen werden. Als Software für die Bildauswertung im Realraum diente innerhalb dieser Arbeit ImageJ (NIH v1.32j).

### 3.7.2.1 Paarverteilungsfunktion (*PDF*)

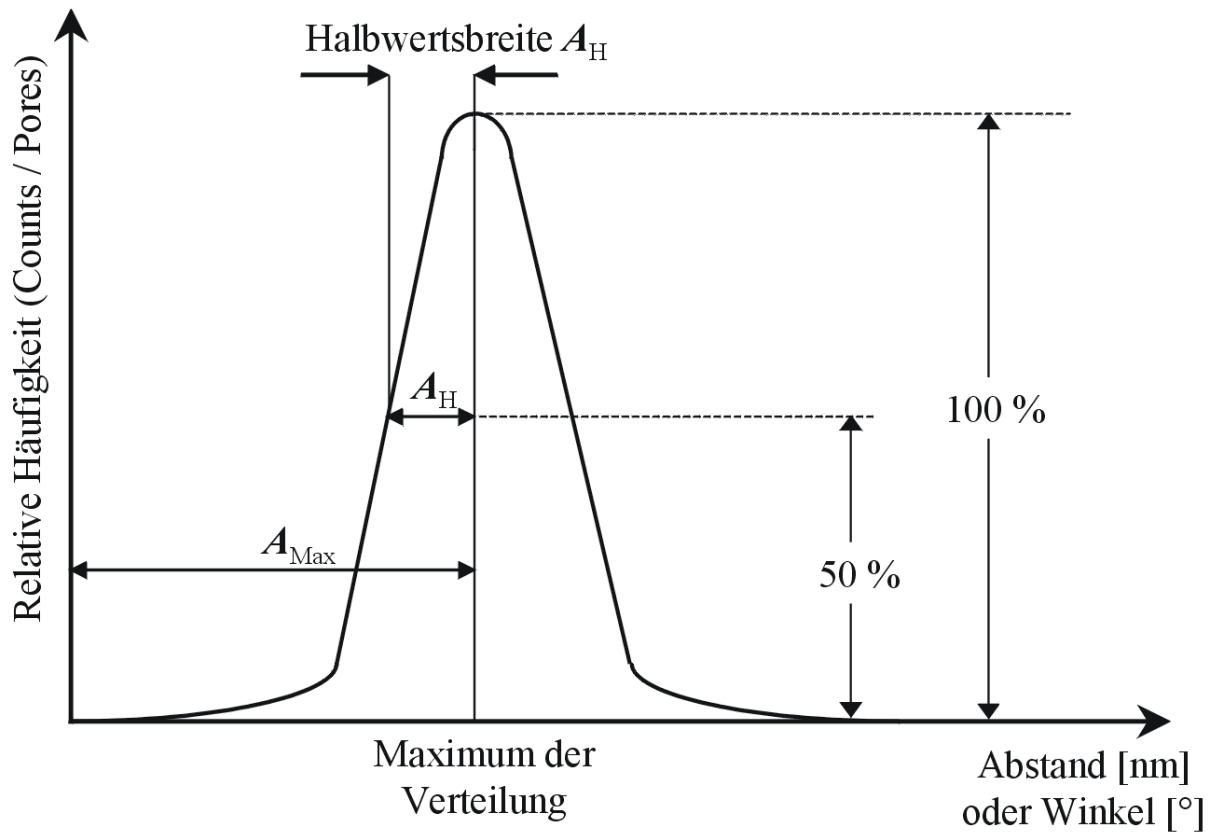
Mit den resultierenden Datensätzen lassen sich Verteilungen von Poren- und Stababständen erstellen. Die Paarverteilungsfunktion (engl. "Pair Distribution Function", *PDF*) bietet die Möglichkeit, Aussagen über den mittleren Abstand zwischen zwei Poren und die Korrelation von Porenabständen über den ersten Nachbarn hinaus zu treffen. Die Skalierung der Bilder mit entsprechenden Größenskalen in Verbindung mit einer bekannten Vergrößerung ermöglicht die Bestimmung der Abstände von Poren oder Stäben. Dazu wurden die Häufigkeit der errechneten Abstände gegen den Abstand aufgetragen. Als Software wurde ein von Herrn Dr. Hillebrand am MPI Halle entwickeltes und zu Verfügung gestelltes Programm verwendet.<sup>87</sup>

### 3.7.2.2 Winkelverteilungsfunktion (*ADF*)

Neben der quantitativen Bestimmung von Poren- und Stababständen wurden auch die Winkel zu den benachbarten Poren/Stäben bestimmt. In Form einer Winkelverteilung (engl. "Angular Distribution Function", *ADF*) wurden analog zu *PDF* aus den generierten Daten eine Verteilungskurve ermittelt. Hierbei wurde der Winkel ermittelt, den eine Pore/Stab zu zwei direkten Nachbarn aufspannt. Die Häufigkeit der ermittelten Winkel aufgetragen über dem Wert des Winkel ergibt die *ADF*, woraus sich der häufigste Winkel der Poren/Stäbe zueinander und somit ein Maß für die Orientierung ermitteln läßt. Als Software wurde ein von Herrn Dr. Hillebrand am MPI Halle entwickeltes und zu Verfügung gestelltes Programm verwendet.<sup>87</sup>

### 3.7.2.3 Ordnungsgrad der Proben

Ein Maß für die Qualität und Güte von *PDF* und *ADF* basiert auf der Bestimmung von der Halbwertsbreite  $A_H$ . In Bild 3.5 ist am Beispiel einer Gauß'schen Glockenkurve die Bestimmung von  $A_H$  innerhalb dieser Arbeit dargestellt. Die Auswertung der Breite der Maxima in den Verteilungen der relativen Häufigkeiten erlaubte die quantitative Untersuchung der Ordnungsgrade der Proben. Dazu wurde als Gütefaktor der Verteilungen die relative Halbwertsbreite  $\varepsilon$  definiert.  $A_H$  der relativen Häufigkeitsverteilung wurde dazu durch den Abstand bzw. Winkel mit der größten maximalen Häufigkeit  $A_{Max}$  dividiert (s. Abb. 3.5). Somit konnte ein qualitativer und vergleichbarer Wert geschaffen werden, der in der Folge als relative Halbwertsbreite  $\varepsilon$  bezeichnet wird und über  $\varepsilon = (A_H/A_{Max}) \cdot 100$  in Prozent (%) definiert ist.



**Abbildung 3.5:** Grafische Darstellung zur Bestimmung der Halbwertsbreite  $A_H$  und der größten maximalen Häufigkeit  $A_{Max}$  aus einer Gauß'schen Glockenkurve.

## 4. Ergebnisse

Wie bereits in Kap. 2.1 gezeigt, sind konventionelle Lithografiemethoden für die Erzeugung von Strukturen mit Abständen  $< 100$  nm ungeeignet, extrem teuer oder befinden sich noch in der Entwicklung.<sup>2</sup> So ist beispielsweise die erzielbare Auflösung mittels *EBL* u.a. von dem Substrat begrenzt, auf dem sich der zu strukturierende Resist befindet (s. Kap. 2.1.2). Weitere Limitierungen beruhen auf den physikalischen Grenzen der *OL* (s. Kap. 2.1.1) oder der chemischen Natur des Resist. Zusätzlich sind hoher technischer und finanzieller Aufwand zu betrachten. DBC bieten Zugang zu Größenskalen  $< 45$  nm, die Realisierung von dünnen geordneten Filmen ist weitgehend unabhängig von der chemischen Natur des Substrates. In dieser Arbeit wird die Herstellung von lateral weitgehend geordneten Loch- und Stabmasken mit Gitterabständen zwischen zwei Strukturen  $< 45$  nm gezeigt. Mit Hilfe von Plasmaätzen wurden die Strukturen der Loch- und Stab-Masken in eine Vielzahl von Substraten übertragen sowie erste Anwendungen präsentiert. Als Alternative zu konventionellen Lithografiertechniken wurden schnell und günstig Poren- und Stab-Arrays erzeugt, die sich durch Gitterkonstanten von 42 nm (Poren) und 36 nm (Stäbe) und einen hohen Ordnungsgrad auszeichnen. Dies ist zur Zeit mit konventionellen Methoden gar nicht oder nur mit hohem technischem und zeitlichen Aufwand realisierbar. Zuerst wird in diesem Kapitel auf die Präparation eines porösen PS-Filmes aus dem Stoffsystem PS-*b*-PMMA und dessen Einsatz als Loch-Maske zur Strukturierung von verschiedenen Substraten Bezug genommen. Als Anwendungen für die erzielten mesoporösen Materialien wird die Herstellung von geordneten, temperaturstabilen Goldnanopartikel-Arrays und die Vorstrukturierung von Al für eine anschließende anodische Oxidation gezeigt. Abschließend für dieses Kapitel wird die Herstellung eines Ni-Replikates basierend auf einem geordneten, porösen PS-Film gezeigt. Im zweiten Teil wird erstmalig die Herstellung von geordneten PS-Stäben als Stab-Maske gezeigt und die Strukturierung von ersten Substraten mittels Plasmaätzen demonstriert. Diese beiden ersten Abschnitte haben das System PS-*b*-PMMA als Grundlage und bilden im Sub-45nm-Bereich eine attraktive Alternative zu konventionellen Lithografiertechniken. Wie gezeigt werden wird, ist eine weitere Verringerung der Gitterabstände und Porendurchmesser der DBC-Lithografiemasken mit dem System PS-*b*-PMMA nicht möglich. Im dritten Teil dieses Abschnittes wird die Erzeugung und von dünnen geordneten PS-*b*-PVP+HABA-Filmen als Loch-Maske für Gitterabstände  $< 30$  nm gezeigt und erstmals Ergebnisse mit dem Materialsystem PS-*b*-PVP+HABA als Lithografiemaske präsentiert.

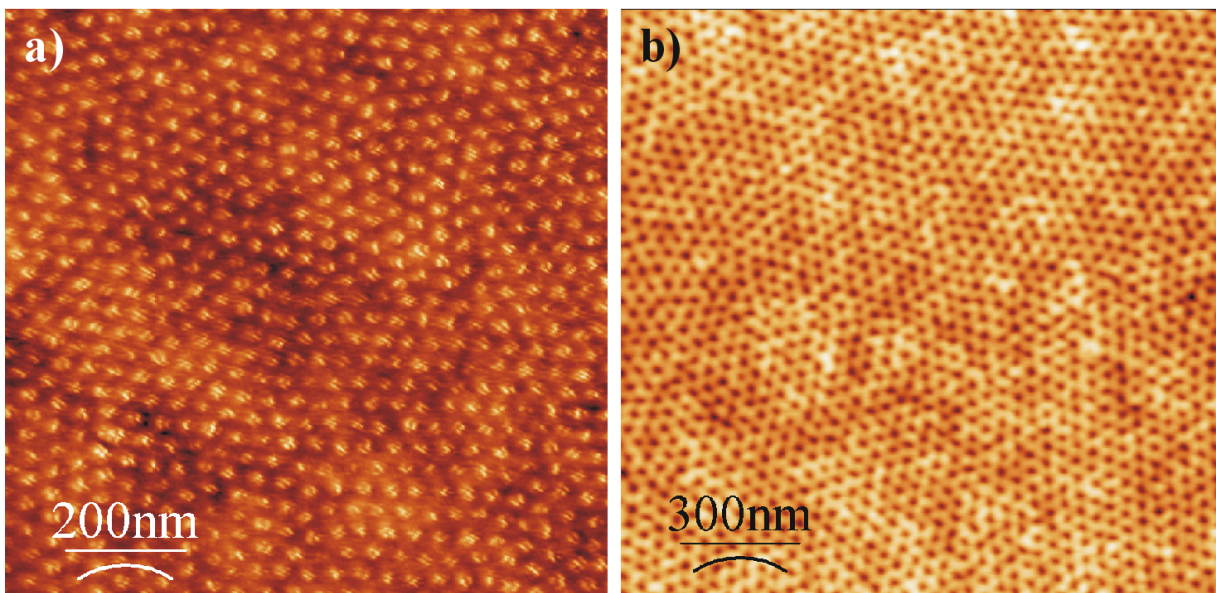


### 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

#### 4.1.1 Geordnete mesoporöse Materialien durch PS-*b*-PMMA-Lithografie

##### 4.1.1.1 Herstellung eines geordneten porösen PS-Filmes

Hochgeordnete Strukturen aus DBC als dünne Filme sind hinreichend erforscht und verstanden (s. Kap. 2.2). Die früheren Ergebnisse von Guarini et al. für das System PS-*b*-PMMA als dünner Film auf SiO<sub>2</sub> konnten bestätigt werden.<sup>18–20,44</sup> Die in diesen Arbeiten verwendeten Parameter wie Passivierung, Temperatur und Filmdicke für die Herstellung geordneter Filme wurden nur geringfügig modifiziert (s. Kap. 3.2.1).<sup>18</sup> Eine hochverdünnte Lösung von PS-*b*-PMMA wurde auf einem passivierten Substrat unter definierten Bedingungen aufgeschleudert und anschliessend getempert (s. Kap. 3.1). Es konnten Filme erzeugt werden, deren zylindrischen Domänen aus PMMA senkrecht zur Substratoberfläche in einer Matrix aus PS orientiert sind. In Abb. 4.1 ist eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Filmes aus PS-*b*-PMMA vor der Entwicklung im Phasenkontrast (a) und nach dem selektiven Entfernen von PMMA im Topografiekontrast (b) dargestellt.



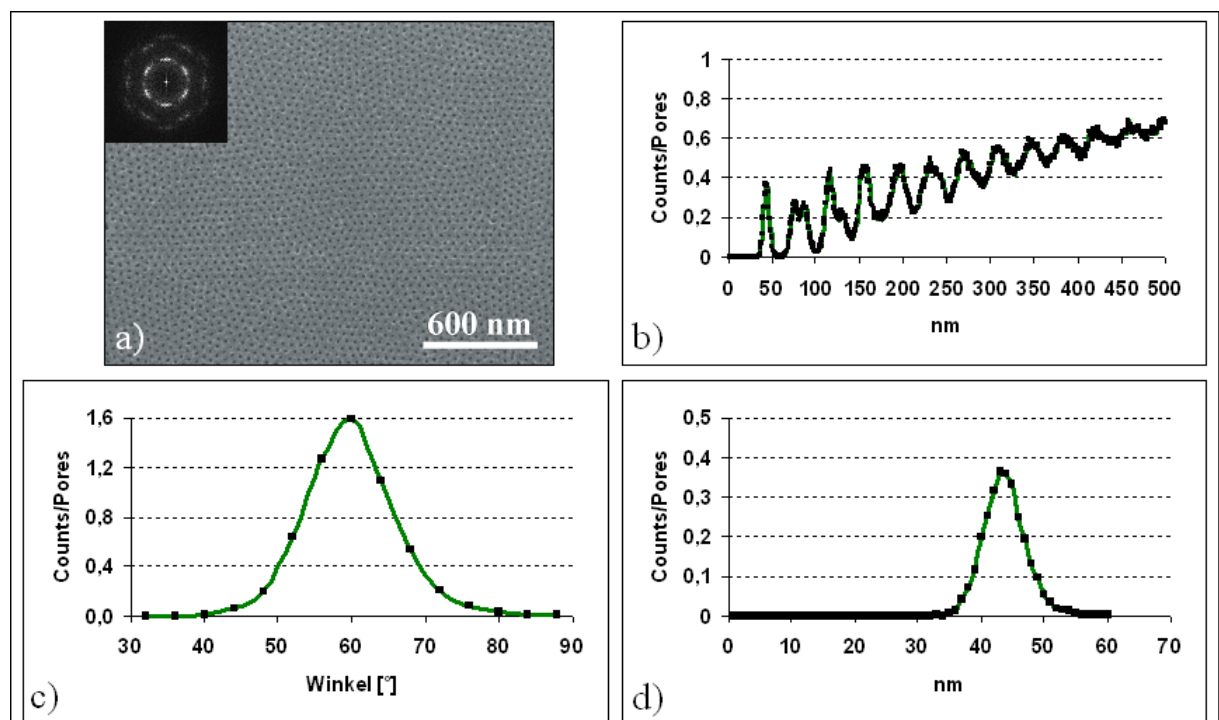
**Abbildung 4.1:** AFM-Aufnahme eines Filmes aus PS-*b*-PMMA ( $\phi_{\text{PS}} = 0.7$ ); als Phasenbild vor der Entwicklung (a) und nach der Entwicklung im Topografiekontrast (b).

Aufgrund der Phasenverschiebung der Cantileverauslenkung bei AFM-Untersuchungen wird ein Materialkontrast zwischen PS und PMMA erzeugt (s. Kap. 3.6.1). Die abgebildeten PMMA-Domänen erscheinen deshalb heller in einer Matrix aus PS. Nach dem selektiven Entfernen von PMMA (s. Kap. 3.2.1) entstehen dort, wo vorher PMMA angeordnet war, Löcher. Diese ergeben während einer AFM-Topografieaufnahme eine höhere Auslenkung des Cantilever und

die PS-Matrix erscheint dunkler. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten mit PS-*b*-PMMA<sup>18–20,44</sup> wurden oben beschriebene Filme nicht nur auf SiO<sub>2</sub> erfolgreich hergestellt (s. Abb. 4.3). Anwendungsbezogen wurden PS-Loch-Masken mit annähernd gleicher Qualität und Ordnung z.B. auf Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, kristallinen und amorphen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder GaAs erzeugt. Unter Verwendung einer neuartigen Passivierung (s. Kap. 2.2.2.1 und 3.1)<sup>42</sup> konnten zusätzlich auch Gold- und Chromoberflächen mit geordneten Filmen versehen werden.

### 4.1.1.2 Ordnung des PS-Filmes

Neben dem Bestreben nach immer kleineren Strukturen ist auch die Qualität der Ordnung der erzielten Strukturen ein entscheidendes Kriterium für bestimmte Anwendungen. Im Folgenden wird anhand der REM-Aufnahme eines PS-Filmes die Ordnung mittels *PDF*, *ADF* und *FFT* charakterisiert sowie durch Bestimmung der relativen Halbwertsbreite  $\varepsilon$  aus *PDF* und *ADF* ein Maß für die Güte dieser Probe definiert (s. Kap. 3.7.2). Im Verlauf dieser Arbeit werden die Daten zu Vergleichen mit anderen Strukturen herangezogen und diskutiert. In Abb. 4.2 sind eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und die auf dieser Aufnahme basierenden Ergebnisse der Bildauswertung dargestellt. In den Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3 sind die wichtigsten im Verlauf dieser Arbeit errechneten Werte der Bildauswertung zusammengefasst.



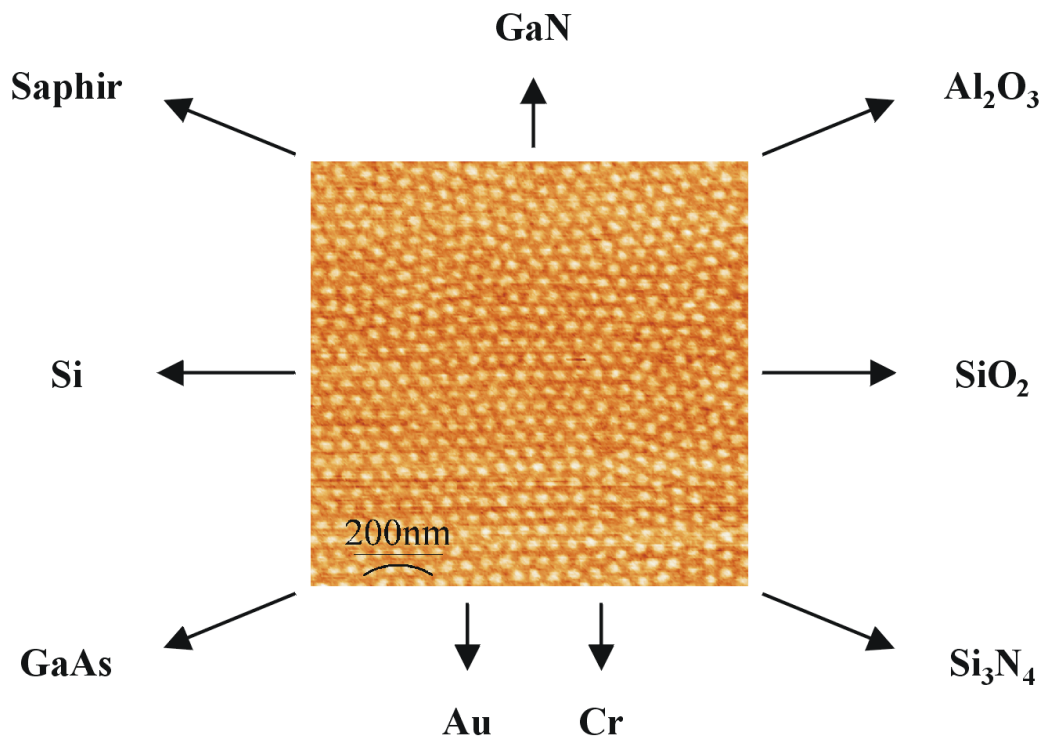
**Abbildung 4.2:** REM-Aufnahme eines porösen PS-Filmes mit dazugehörigem *FFT* (a) und der grafischen Darstellung der mittels Bildauswertung errechneten Daten (*PDF* (b+d) und *ADF* (c)).

In Abb. 4.2a ist eine REM-Aufnahme eines porösen PS-Filmes mit dazugehörigem *FFT* zu sehen. Zur Erstellung der *FFT* wurde ein quadratischer Bildausschnitt ( $1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$ ) aus

## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

Abb. 4.2a verwendet. Die Reflexe erster Ordnung zeigen, daß eine Fernordnung vorhanden ist, auch über die nächsten Nachbarn hinaus. Außerdem weisen diese Reflexe auf eine hexagonale Orientierung der Poren hin. Die Anwesenheit von Reflexen zweiter Ordnung kann als Indiz für einen insgesamt hohen Ordnungsgrad gesehen werden. In Abb. 4.2b ist als Übersicht die Abstandsverteilung für nächste Nachbarn bis zu Porenabständen von 500 nm dargestellt. Es ist eine Korrelation bis zu Abständen von 500 nm und damit eine langreichweitige Abstandsordnung zu erkennen. In Abb. 4.2d ist die entsprechende *PDF* für vorhandene Nachbarn bis 60 nm dargestellt. Es wurde ein mittlerer Abstand zum nächsten Nachbarn von 43 nm bestimmt, was die Ergebnisse von Guarini et al. bestätigt.<sup>18,44</sup> Die relative Halbwertsbreite für diese Verteilung liegt bei  $\varepsilon = 7,4 \%$ . In Abb. 4.2c ist die *ADF* dargestellt. Hier ist ebenfalls eine enge Verteilung der Kurve zu sehen, die ihr Maximum bei  $60^\circ$  hat und ein  $\varepsilon$  von  $11,7 \%$  aufweist.

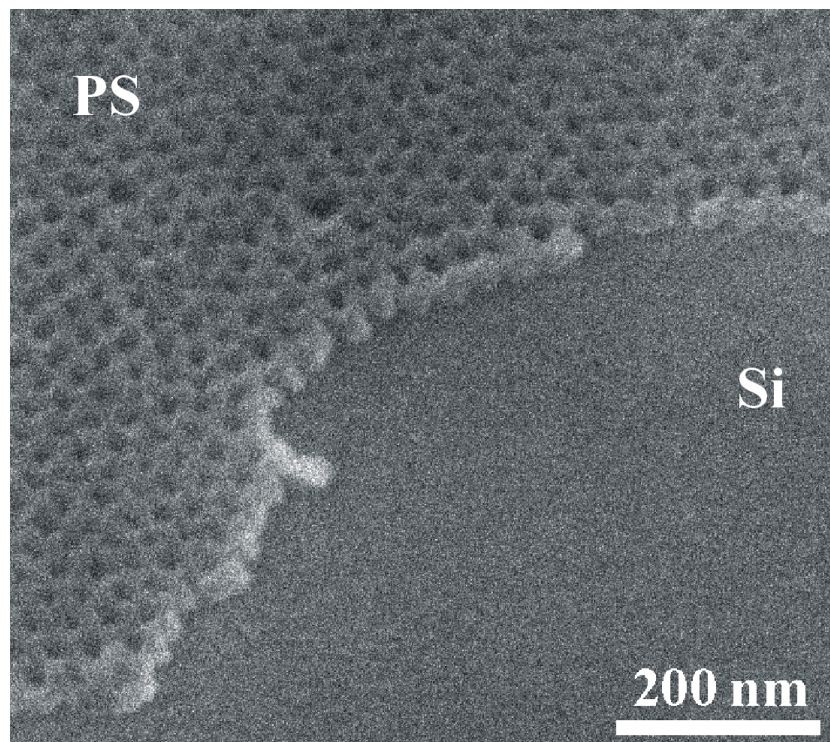
Wie in Kap. 3.1 und 4.1.1 gezeigt, wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Substraten verwendet, auf denen PS-Filmen mit senkrecht angeordneten zylindrischen Domänen aus PMMA erzeugt wurden. In Abb. 4.3 sind alle Substrate aufgeführt, auf denen innerhalb der vorliegenden Arbeit erfolgreich geordnete Filme aus PS-*b*-PMMA ( $\phi_{\text{PS}} = 0.7$ ) in vergleichbarer Qualität und Ordnung präpariert werden konnte. Für einzelne Substrate wird innerhalb dieser Arbeit z.T. noch genauer auf die Probenpräparation und die Musterübertragung durch Trockenätzen eingegangen.



**Abbildung 4.3:** Übersicht der Substrate, auf denen erfolgreich hochgeordnete Filme aus PS-*b*-PMMA ( $\phi_{\text{PS}} = 0.7$ ) hergestellt wurden.

### 4.1.1.3 Musterübertragung durch Trockenätzen

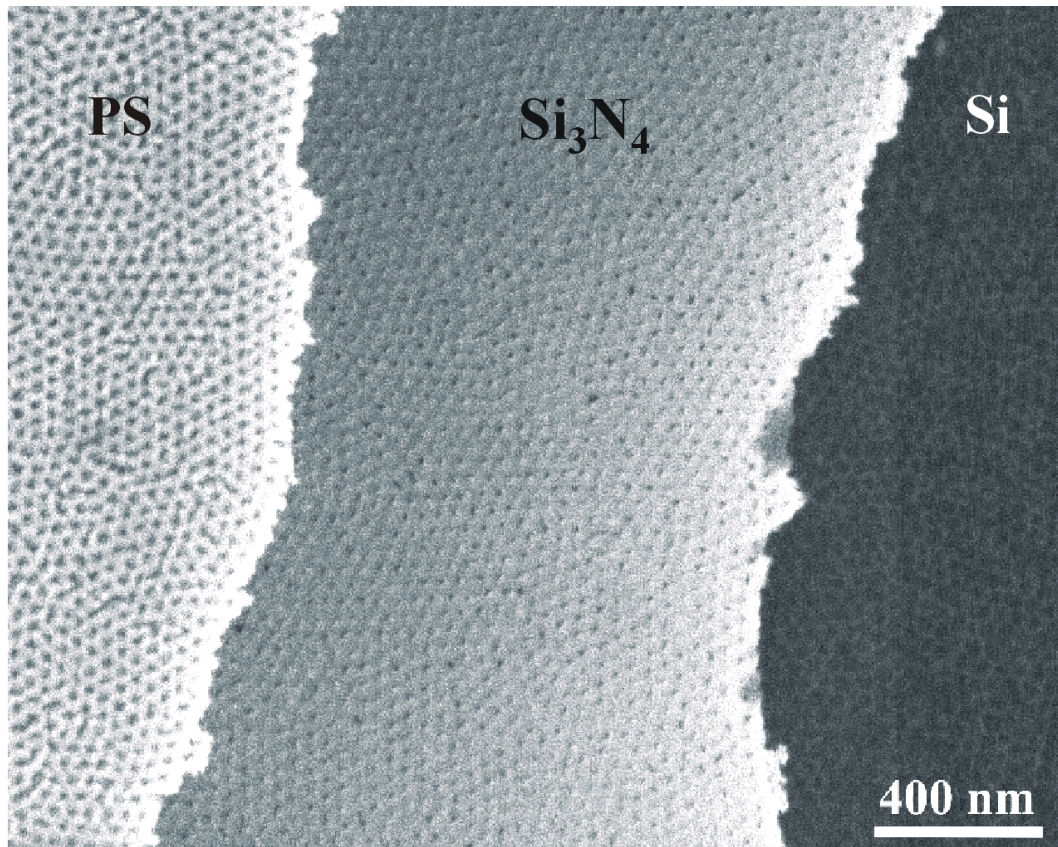
Wie bereits eingehend beschrieben, bilden DBC eine interessante Alternative zu herkömmlichen Lithografiertechniken.<sup>3-5,18-21</sup> Die innerhalb der vorliegenden Arbeit strukturierten Substrate stellen einen Ausschnitt möglicher Materialien dar. Die in Kap. 2.2.2 und 3.1 beschriebenen Passivierungsmöglichkeiten in Kombination mit der Strukturierung von Opferschichten erlauben eine Vielzahl an strukturierbaren Substraten. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien handelt es sich um Si-Wafer, die anwendungsbezogen mit verschiedenen anorganischen Verbindungen ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , GaN) beschichtet wurden. Weiterhin wurden kristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Saphir) und Al-Wafer mit natürlichem Oxid (s. Kap. 4.1.3) durch DBC-Lithografie vorstrukturiert. Als Lithografiemaske wurde eine Lochmaske aus PS (Gitterkonstante von 43 nm, Porendurchmesser von  $\sim 25$  nm)<sup>18</sup> verwendet, die direkt als Ätzmaske oder zur Vorstrukturierung von Opferschichten ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ) diente. Nach der Herstellung und Entwicklung der DBC-Filme wurde die Morphologie der resultierenden porösen PS-Filme in das darunterliegende Substrat mittels Plasmaätzen übertragen. Der limitierende Faktor ist neben den Ätzparametern die Dicke des PS-Filmes, die für geordnete Strukturen mit PMMA-Domänen senkrecht zur Oberfläche zwischen 33 nm und 42 nm liegt (s. Kap. 2.2.2.2).<sup>44</sup> Der Ätzkontrast des PS läßt sich durch Einbringen von "schweren" Fremdatomen erhöhen. Hierfür wurde mit dem Anfärben mit  $\text{RuO}_4$  eine gängige Methode aus der Probenpräparation der TEM verwendet.<sup>80</sup> Konkret wurden PS-Filme nur zur Strukturierung von  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -Systemen angefärbt, da hier der Ätzkontrast von reinem PS nicht ausreichte. In Abb. 4.4 ist ein poröser PS-Film auf Si direkt nach dem selektiven Herauslösen von PMMA-Zylinder im REM dargestellt (um  $45^\circ$  verkippter Probe).



**Abbildung 4.4:** REM-Aufnahme eines porösen PS-Filmes auf Si (um  $45^\circ$  verkippte Probe).

## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

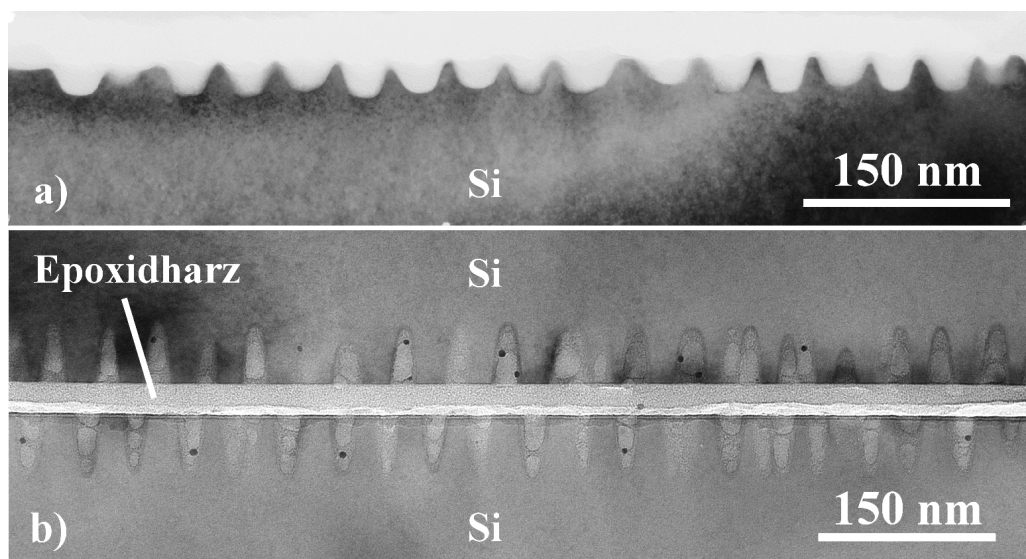
Zu erkennen sind die Löcher im Film, in denen ursprünglich die PMMA-Domänen angeordnet waren. Die Matrix aus PS stellt die Maske dar, die beim Ätzen diese Substratbereiche schützt. In Abb. 4.5 ist ein mesoporöses PS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-System dargestellt. Dafür wurde ein Si-Wafer zuerst mit einer SiO<sub>2</sub>-Schicht (~ 10 nm, in Bild nicht dargestellt) und danach mit einer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (~ 60 nm) versehen (s. Kap. 3.1). Auf diesem Mehrschichtsystem diente ein PS-Loch-Film als Ätzmaske. Zur Erhöhung des Ätzkontrastes des PS-Films wurde dieser angefärbt (s. Kap. 3.2.1). Nach dem Musterübertrag durch Trockenätzen (s. Kap. 3.3) konnte die PS-Loch-Maske mit einem Skalpell teilweise entfernt werden. Durch Extraktion in HF wurde SiO<sub>2</sub> chemisch gelöst, damit teilweise das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entfernt und dadurch das Si freigelegt. Auf der linken Seite in Abb. 4.5 ist die PS-Lochmaske zu sehen. Die Poren sind abhängig von Ätzmedium und Ätzzeit leicht geweitet. Die charakteristische, hexagonal geordnete Struktur bleibt aber erhalten. In der Mitte ist die auf dem Si aufgebrachte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht zu erkennen. Die Kavitäten im Si-Wafer sind in diesem Bild rechts gezeigt. Man erkennt deutlich Struktur und Ordnung des ursprünglichen PS-Films wieder. Die Poren haben einen Durchmesser von ca. 20 nm.



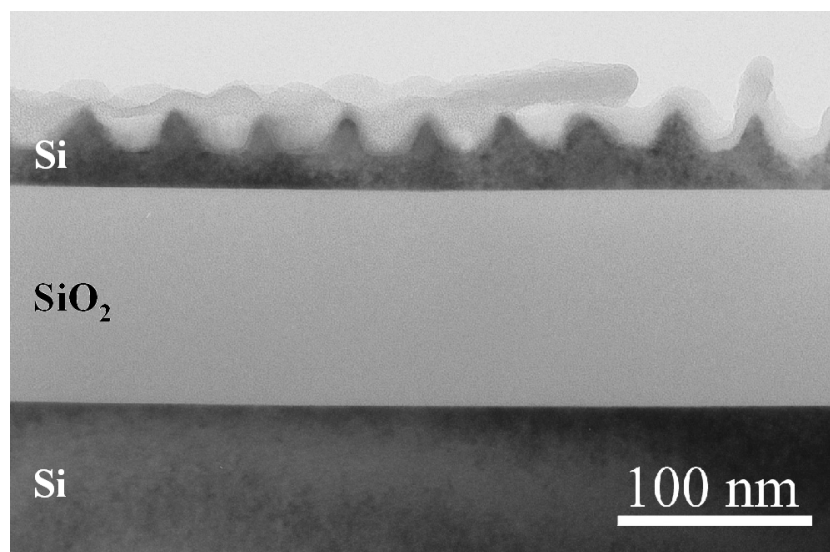
**Abbildung 4.5:** REM-Aufnahme einer porösen Struktur mit dem porösen PS-Film (links), der dazwischenliegenden porösen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht (Mitte) und Kavitäten im Si-Wafer (rechts).

### Mesoporöses Si

In Abb. 4.6 sind TEM-Querschnittsaufnahmen von mesoporösem Si dargestellt. Unter Verwendung eines Plasmaätzschrittes ( $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8$ , 90 vol-%/10 vol-%) für 40 s wurden Kavitäten im Si erzeugt. Das erzielte Aspektverhältnis ist eins, d.h. Porendurchmesser und -tiefe sind in etwa gleich ( $\sim 20$  nm). Um das Aspektverhältnis zu erhöhen wurde HBr als Ätzgas gewählt (s. Abb. 4.6b). Ätzzeiten von 60 s lieferten Porentiefen von 75 nm. Der Epoxidharz in Abb. 4.6b stammt von der TEM-Präparation (s. Kap. 3.6.3). Innerhalb dieser Arbeit wird eine direkte Anwendung für derartig geätztes Si aufgezeigt. In Kap. 4.1.2 wird auf die Herstellung von temperaturstabilen, geordneten Goldnanopartikeln durch Immobilisierung von Au in mesoporösem Si eingegangen.



**Abbildung 4.6:** TEM-Querschnittsaufnahmen von mesoporösem Si mit einem Aspektverhältnis von eins (a) und drei (b).



**Abbildung 4.7:** TEM-Aufnahme eines mesoporösen ‘Silicon-On-Insulator’ (SOI)-Wafers.

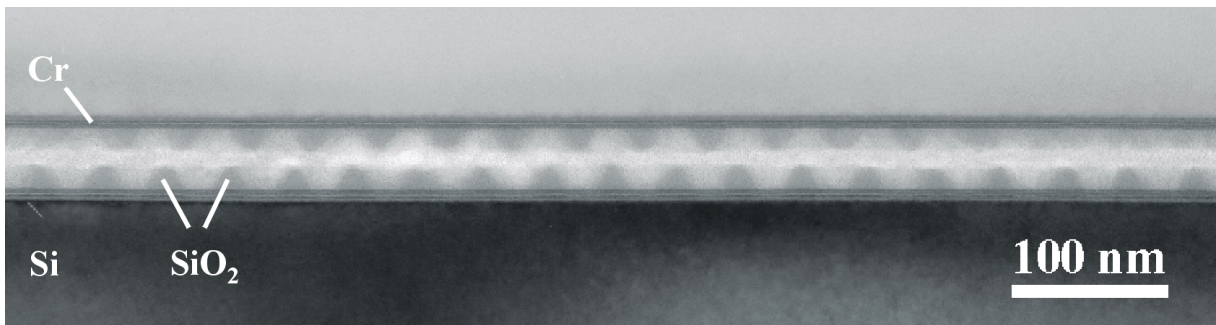
## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

---

In Abb. 4.7 ist die TEM-Querschnittsaufnahme eines mit PS-*b*-PMMA-Lithografie und Plasmaätzen (Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (90 vol-%/10 vol-%)) vorstrukturierten SOI-Wafers dargestellt. Dabei wurde die Ätzzeit von 20 s so gewählt, daß nur die dünne Si-Schicht strukturiert wurde. Das SiO<sub>2</sub> blieb anwendungsabhängig dabei unbehandelt, in Kap. 5 wird auf die Anwendung eines derart vorstrukturierten SOI-Wafer näher eingegangen.<sup>88</sup>

### Mesoporöses SiO<sub>2</sub>

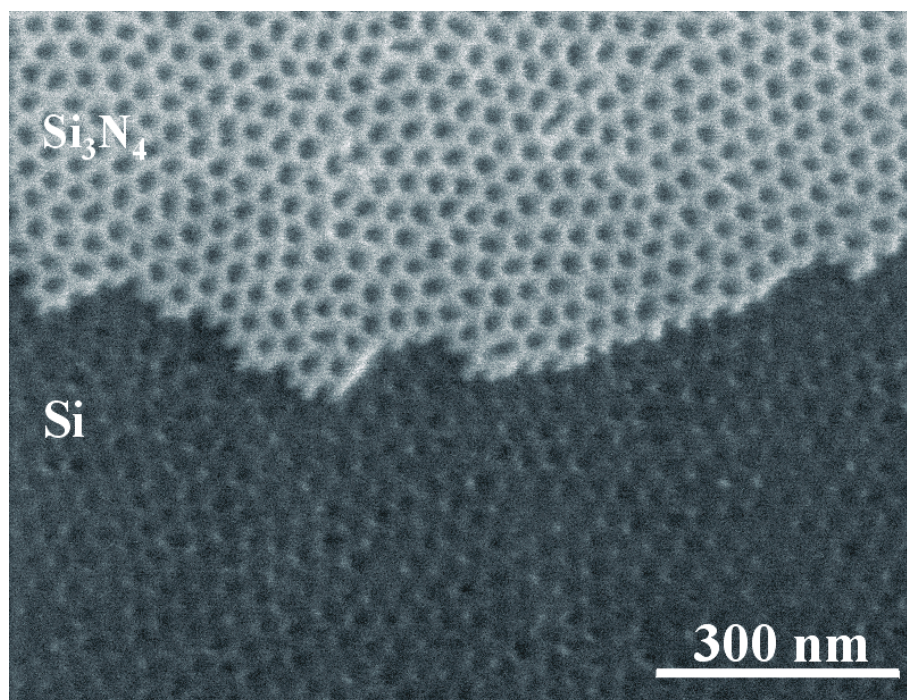
In Abb. 4.8 ist ein Si-Wafer mit Cr und SiO<sub>2</sub> beschichtet dargestellt, wobei nur das Oxid strukturiert wurde. Zu sehen ist hier eine TEM-Querschnittsprobe, wobei zwei strukturierte SiO<sub>2</sub>-Oberflächen gegeneinander geklebt und präpariert wurden. Der Epoxidharz aus in Abb. 4.6b stammt wiederum von der TEM-Präparation (s. Kap. 3.6.3). Man erkennt deutlich die Periodizität der PS-*b*-PMMA-Struktur wieder. SiO<sub>2</sub> als gängige Opferschicht (durch bequemes Entfernen mittels HF, s. Kap. 3.4) kann auf verschiedenen Substraten, die nicht direkt mittels DBC-Lithografie strukturiert werden können, als weitere Ätzmaske verwendet werden. Dieses Prinzip der Strukturierung mit Hilfe einer Opferschicht wird näher am System Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erläutert.



**Abbildung 4.8:** TEM-Querschnittsaufnahme eines mesoporösen SiO<sub>2</sub> auf einem chrombeschichteten Si-Wafer.

### Mesoporöses Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Für eine Vielzahl von Anwendungen ist die Strukturierung von Mehrschichtsystemen notwendig. Die Kombination von Si-Wafern mit dünnen, strukturierten Schichten ermöglicht die gezielte Änderung von mechanischen,<sup>89</sup> elektrischen<sup>20</sup> oder magnetischen<sup>63</sup> Eigenschaften. Diese können einen funktionellen Charakter haben oder als Opferschicht dienen. In Abb. 4.9 ist eine mesoporöse Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht (35 nm) auf Si einer um 20° verkippte Probe als REM-Aufnahme zu sehen. Zur Visualisierung der erzielten Strukturen konnte nach dem Trockenätzen das PS mit einem Skalpell entfernt werden. Eine SiO<sub>2</sub>-Schicht (~ 10 nm) wurde auf dem Si vor der Abscheidung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (35 nm) erzeugt und mittels HF nach dem Ätzen wieder teilweise entfernt. Damit konnte ein selektives Entfernen des Nitrides realisiert werden und so der in Abb. 4.9 Kontrast zwischen mesoporösem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Si hergestellt werden.



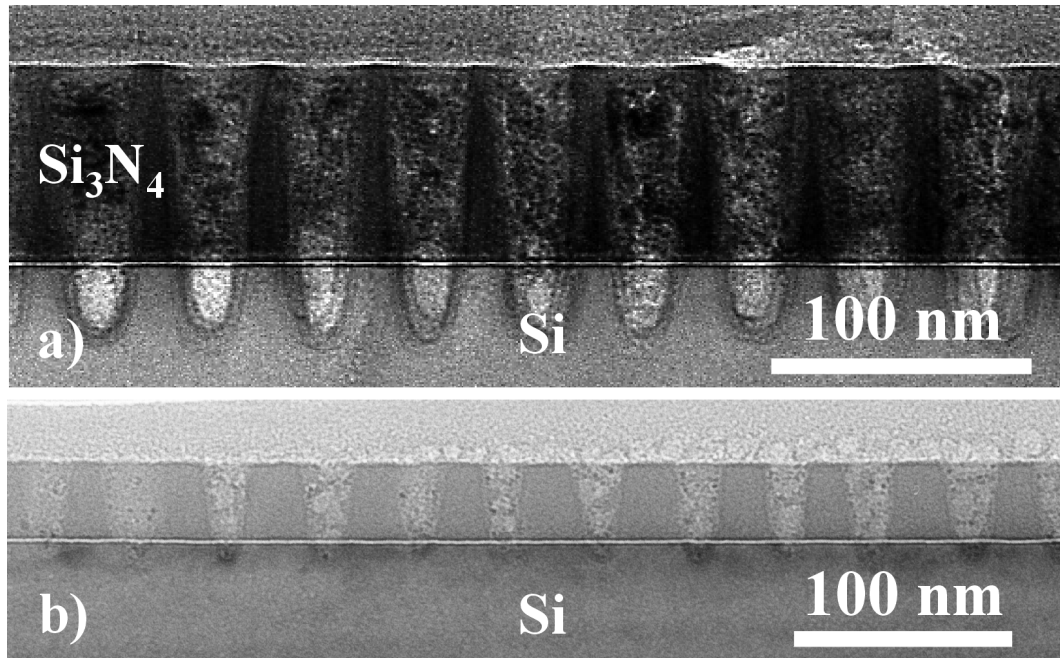
**Abbildung 4.9:** REM-Aufnahme (um 20° verkippt) einer porösen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht (35 nm) auf Si.

Alle porösen PS-Filme wurden für die Strukturierung von Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mittels RuO<sub>4</sub> angefärbt,<sup>80</sup> um den Ätzkontrast von PS gegenüber ungeschützten Bereichen zu erhöhen. Strukturiert wurde mit CHF<sub>3</sub>/Ar für 30 s - 80 s. Die Morphologie des porösen PS-Filmes konnte durch Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in das Si mit einem Ätzschritt übertragen werden. Aspektverhältnisse bis drei wurden für eine 70 nm dicke Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht erzielt (Abb. 4.10a). In Abb. 4.10b ist zum Vergleich ein 35-nm dünner poröser Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Film auf Si zu sehen. Die Ätzzeit verkürzt sich aufgrund der dünneren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht auf 40 s. Für bestimmte Anwendungen als Templatsubstrat oder der Herstellung freistehender Membranen<sup>89</sup> ist die Dicke der zu ätzenden Schicht bzw. die Tiefe der gebildeten Poren entscheidend. Aspektverhältnisse bis drei wurden mit einem Einstufenprozess erzielt (s. Abb. 4.10a). Eine Erhöhung der Ätzzeiten (d.h. tiefere Poren) mit diesem Verfahren hatte eine lokale Verschlechterung der Ordnung und Morphologie des PS-Filmes zur Folge. Dies führt

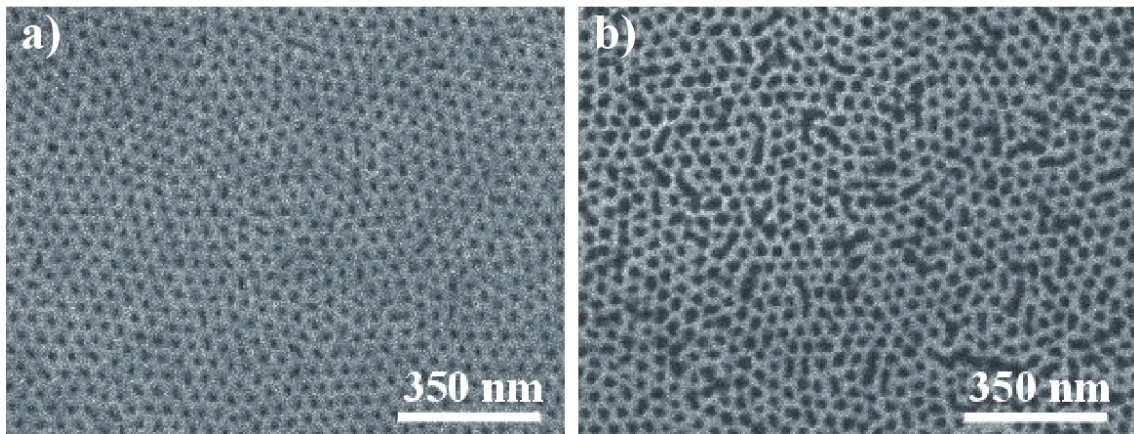


## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

zu einer Verschlechterung der Ordnung des zu strukturierenden Materials. In Abb. 4.11 sind REM-Aufnahmen von porösen, angefärbten PS-Filmen nach 30 s (a) und 100 s (b) Exposition mit Ar/CHF<sub>3</sub> (90 vol-%/10 vol-%) vergleichend dargestellt. Eine Bildauswertung war aufgrund der Bildqualität nicht möglich.



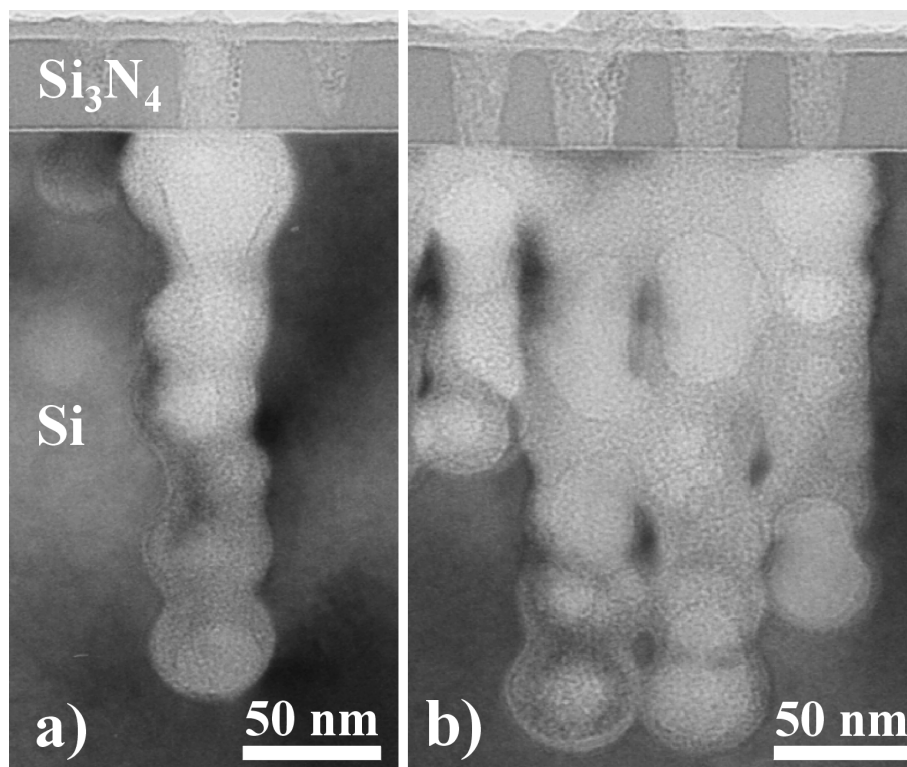
**Abbildung 4.10:** TEM-Aufnahmen einer Querschnittsprobe von porösen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-Systemen: a) 70-nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) 35-nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Abbildung 4.11:** REM-Aufnahme eines porösen, angefärbten PS-Filmes nach dem Ätzen unter Ar/CHF<sub>3</sub> (90 vol-%/10 vol-%): nach 30 s (a) und nach 100 s (b).

Für die Realisierung von Aspektverhältnissen > drei wurde mit einem mehrstufigen Ätzprozess gearbeitet. In Abb. 4.12 sind Ausschnitte eines mit dem Bosch-Prozess (s. Kap. 2.3.2.3) strukturierten, porösen Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Systems als TEM-Aufnahmen dargestellt. Dafür wurde zuerst das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit Ar/CHF<sub>3</sub> (90 vol-%/10 vol-%, 40 s) geöffnet. Es schloß sich ein gepulster Ätzschritt an, der aus zwei Teilschritten besteht. Zur Veranschaulichung wurde ein Bereich der Probe

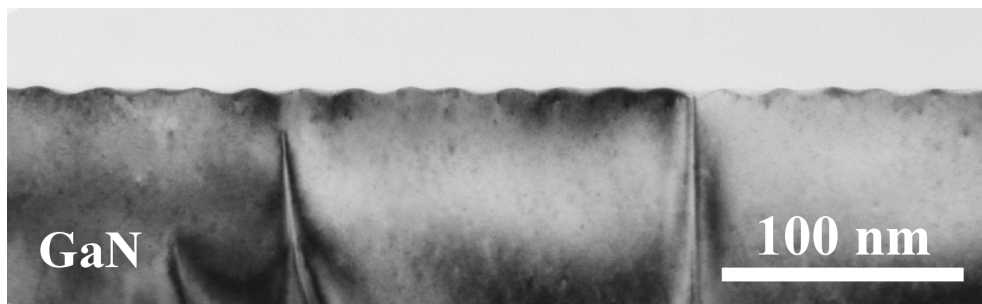
gewählt, in dem Poren im Nitrid erzeugt werden konnten, aber nur eine Pore durch das Nitrid in das Si übergeht (s. Abb. 4.12a). Hierfür ist vor allem der hohe Ätzkontrast von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gegenüber dem verwendeten Plasma entscheidend. Darausfolgend ist es sehr wichtig, einen reproduzierbaren Ätzschritt zum vollständigen Öffnen aller Poren der Nitridmaske zu gewährleisten. Anhand der Anzahl der Modulierungen lässt sich die Anzahl der verwendeten Ätzpulse erkennen. Die Probe aus Abb. 4.12a wurde mit sechs Pulsen geätzt. In Abb. 4.12b ist poröses Nitrid mit modulierten Poren im Si zu sehen. Für jede Pore im Nitrid wurde eine modulierte Pore im Si erzeugt. Die Breite der Poren im Si kann bei gleichbleibenden Prozessbedingungen über die Ätzzeit des jeweiligen Pulses gesteuert werden (s. Kap. 2.3.2.3). Zusätzlich wird die hohe Sensibilität dieses Prozesses aus dieser Abbildung deutlich, was an einem ungleichmässigen Ätzprofil für alle Poren zu erkennen ist. Außerdem ist in Abb. 4.12b zu erkennen, daß Poren lateral ineinander übergehen. Grund dafür sind die kleinen Gitterkonstanten von 43 nm. Wie in Kap. 2.3.2.3 gezeigt wird die Breite der modulierten Poren über die Zeit eines jeden Ätzpulses gesteuert. Ist dieses Zeitfenster zu groß, wird keine saubere Trennung der Poren erzielt. Dieses sogenannte Unterätzen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht kann für definierte Anwendungen genutzt werden. Durch Vorgabe einer makroskopischen Überstruktur werden nur definierte Bereiche der Probe unterätzt. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht bleibt davon unbeeinflusst und eine freitragende, mesoporöse Membran kann erzeugt werden.<sup>89</sup>



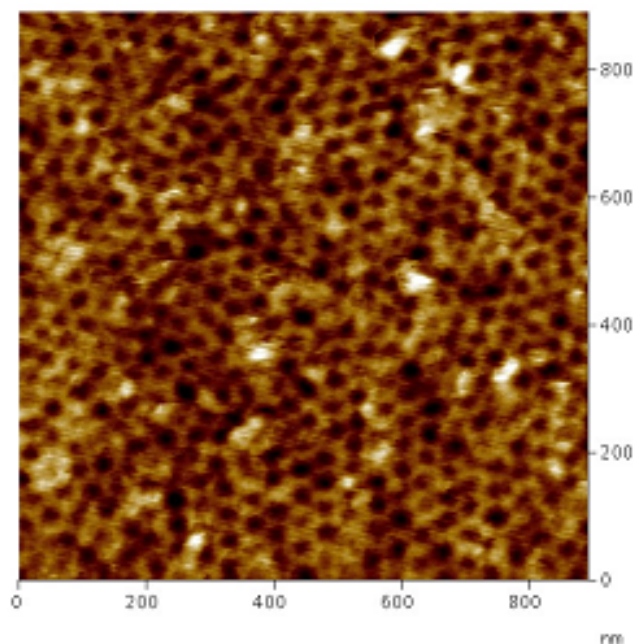
**Abbildung 4.12:** TEM-Aufnahme (Querschnitt) von porösen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (35nm) mit modulierten Poren im Si.

### Mesoporöses GaN und Saphir

Neben Si und den aufgeführten Oxiden und Nitriden gibt es in der Mikro- und Nanotechnologie noch eine Reihe weiterer Substrate, die interessante Anwendungen bieten. Ein im Zentrum internationalen Forschungsinteresses stehendes Gebiet ist die Herstellung bzw. das epitaktische Wachstum von Nanostäben.<sup>90-92</sup> Wie auch Si stellen Saphir und GaN interessante Ausgangssubstrate für das Wachstum von Nanostäben dar.<sup>93,94</sup> Ein Ansatz in diese Richtung wird in Kap. 4.1.2 aufgezeigt. In Abb. 4.13 ist eine geätzte GaN-Schicht dargestellt. Strukturiert wurde mit einer PS-Loch-Maske und einem Gemisch aus Ar und BCl<sub>3</sub> (90 vol-%/10 vol-%). Es ist deutlich die Periode der Maske mit einem Aspektverhältnis < eins erkennbar. In Abb. 4.14 ist eine AFM-Topografieaufnahme eines mesoporösen Saphir-Substrates dargestellt. Da eine TEM-Präparation für dieses Substrat aufgrund seines spröden Charakters schwierig ist, wurde die Strukturuntersuchung mittels AFM durchgeführt. Es ist eine hexagonale Porenstruktur im Substrat erkennbar, ein Aspektverhältnis von eins kann aus Querschnittsaufnahmen der AFM-Topografieaufnahmen abgeschätzt werden.



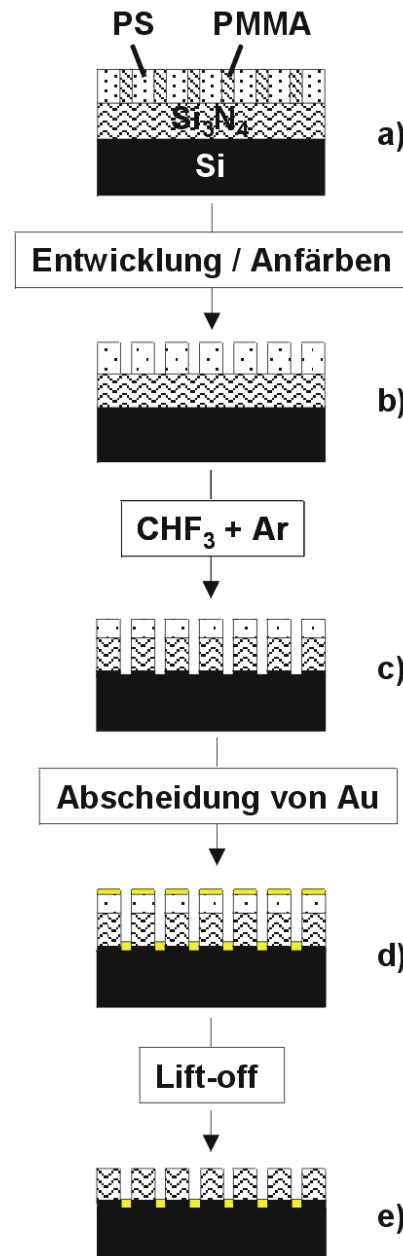
**Abbildung 4.13:** TEM-Querschnittsaufnahme einer strukturierten GaN-Schicht.



**Abbildung 4.14:** AFM-Topografieaufnahme von kristallinem, geätztem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir).

### 4.1.2 Temperaturstabile, hochgeordnete Goldnanopartikel-Arrays

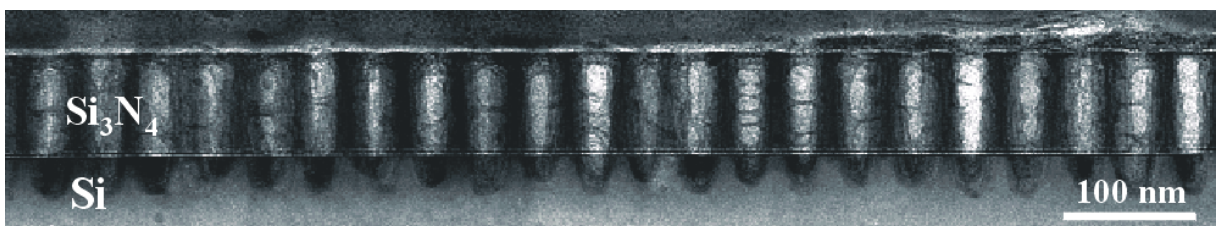
Goldnanopartikel finden in der Nanotechnologie vielfältige Anwendungen.<sup>95-99</sup> Hierbei sind anwendungsabhängig die Anordnung in hochgeordneten Bereichen, eine bestimmte Partikelgröße sowie eine enge Partikelgrößenverteilung von Bedeutung. So zeigen nichtepitaktische Systeme mit großen Au-Clustern eine große Oberflächenbeweglichkeit.<sup>100,101</sup> Große Au-Cluster auf Kohlenstoffoberflächen haben eine ähnlich hohe Mobilität wie adsorbierte Atome.



**Abbildung 4.15:** Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses für hochtemperaturstabile geordnete Goldnanopartikel: a) Aufschleudern und Tempern eines asymmetrischen PS-*b*-PMMA-Filmes ( $\phi_{PS} = 0,7$ ) auf einem passivierten Si-Wafer, der mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - Schicht versehen ist. b) Entwicklung des Filmes und Anfärben mit  $\text{RuO}_4$ . c) Transfer der Porenstruktur durch das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in das Si mittels Plasmaätzen. d) Abscheidung von Au. e) Entfernen des verbliebenen Au und PS.

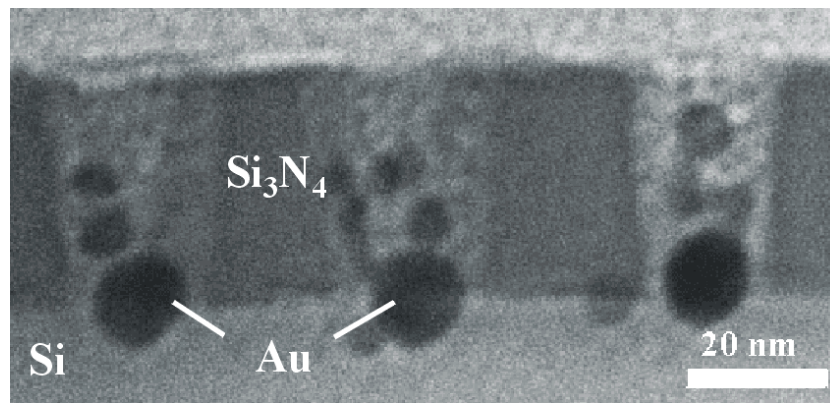
## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

Kleinere Au-Cluster neigen zu Koaleszenz und Bildung von größeren Inseln aus Au, was bei erhöhten Temperaturen noch verstärkt wird.<sup>102</sup> Tan et al. demonstrierten die Temperaturabhängigkeit der Ordnung von Goldpartikeln. Sie untersuchten Goldpartikel mit Durchmessern zwischen 55 nm und einigen hundert Nanometern sowie Gitterkonstanten von mehreren 100 nm. Die mittels “Nanosphere-lithography“<sup>103</sup> strukturierten Bereiche aus Goldpartikeln zeigten auch bei hohen Temperaturen eine Stabilität ihre Ordnung.<sup>104</sup> Jedoch zerstört die Au-Diffusion bei kleineren Partikelgrößen und kleineren Gitterkonstanten jegliche Ordnung. Dadurch wird ihre Nutzbarkeit für Anwendungen in den Bereichen Plasmonik, Sensorik, Katalyse oder für die Synthese von geordneten Nanostabensembles limitiert. Es bleibt eine Herausforderung, temperaturstabile Goldnanopartikel-Arrays mit großer lateraler Ausdehnung und kleiner Gitterkonstanten herzustellen. Ziel ist die Verhinderung der Mobilität und Koaleszenz der Partikel an der Oberfläche. In dieser Arbeit wird ein Ansatz verfolgt, der auf der Strukturierung von Si-Oberflächen oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten auf Si mittels DBC-Lithografie basiert. Die Poren im Substrat agieren hierbei als künstlich erzeugte Defekte zur Fixierung und Dimensionierung der Goldpunkte. Hochgeordnete Goldnanopartikel-Arrays können als Maske für das Wachstum von hochgeordneten Si-Nanostab-Arrays durch die Vapor-Liquid-Solid-Methode (VLS)<sup>90,91,105,106</sup> zur Verfügung gestellt werden. Für das VLS-Verfahren zur Herstellung von Nanostab-Arrays sind weitere Substrate einsetzbar, die materialabhängig neue Eigenschaften aufweisen können.<sup>93,94</sup> Wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt, eignen sich auch Saphir und GaN zur Strukturierung mittels DBC-Lithografie. Im Folgenden soll am Beispiel von Si die Realisierung der Grundidee gezeigt werden. In Abb. 4.15 ist das Fließschema für die Herstellung temperaturstabiler, geordneter Goldpunkte gezeigt. Basierend auf den charakteristischen Abmessungen der DBC entstand nach dem selektiven Entfernen von PMMA eine mesoporöse PS-Loch-Maske. Nach dem Transfer der Morphologie des PS-Films in das Substrat mittels Plasmaätzen wurde ein geordnetes poröses Si erzeugt, welches anwendungsabhängig noch von einer porösen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht bedeckt sein kann. In Abb. 4.16 ist ein TEM-Querschnitt eines solchen mesoporösen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -Systems dargestellt.



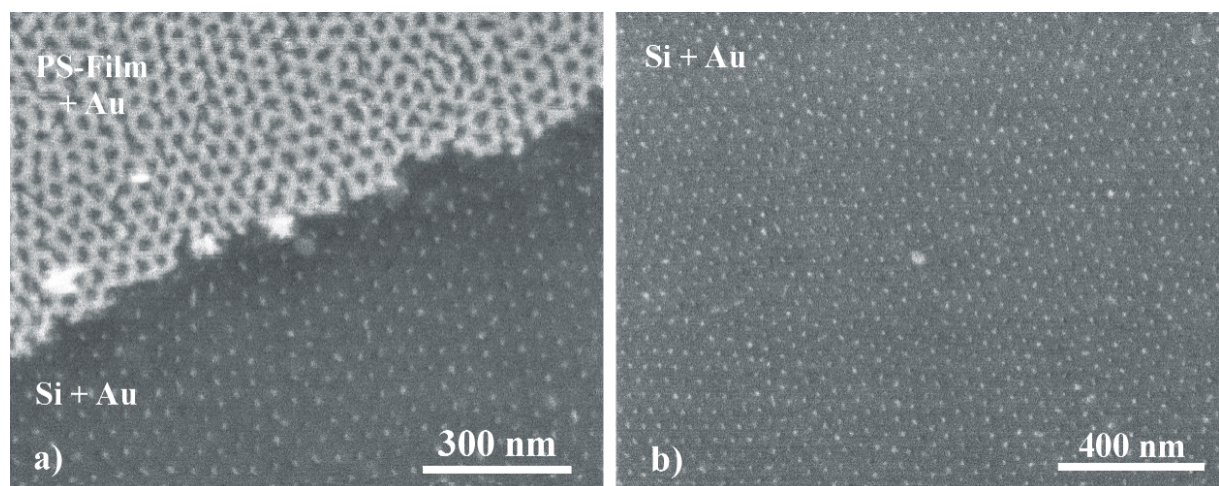
**Abbildung 4.16:** TEM-Querschnittsaufnahme einer mesoporösen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht auf Si.

Ein geätzter  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -Querschnitt nach der Funktionalisierung mit Au durch physikalische Gasphasenabscheidung (s. Kap. 3.4) ist in Abb. 4.17 dargestellt. Das Gold ist in die Poren eingebettet und wird vom Si und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  umgeben.



**Abbildung 4.17:** TEM-Querschnittsaufnahme einer mesoporösen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht auf Si mit Goldnanopartikeln.

Eine REM-Aufnahme als Aufsicht einer mit Au funktionalisierten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -Probe ist in Abb. 4.18 nach partiellem (a) und vollständigen Entfernen (b) von PS und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu sehen, was in Kap. 3.4 näher beschrieben wurde. Auf der linken oberen Seite der Abb. 4.18a ist ein mit Au bedeckter PS-Film zu erkennen. Der rechte untere Teil von Abb. 4.18a und Abb. 4.18b zeigt geordnete Au-Nanopartikel im Si nach einem selektiven Entfernen von PS und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die Partikel haben einen mittleren Durchmesser von 15 nm (s. Abb. 4.17 und 4.18). Aufgrund des leicht konischen Ätzprofils in Abhängigkeit von der abgeschiedenen Goldmenge resultieren Goldpunkte (Durchmesser von  $\sim 15$  nm) kleiner als die Poren der DBC-Maske (Durchmesser von 25 nm).

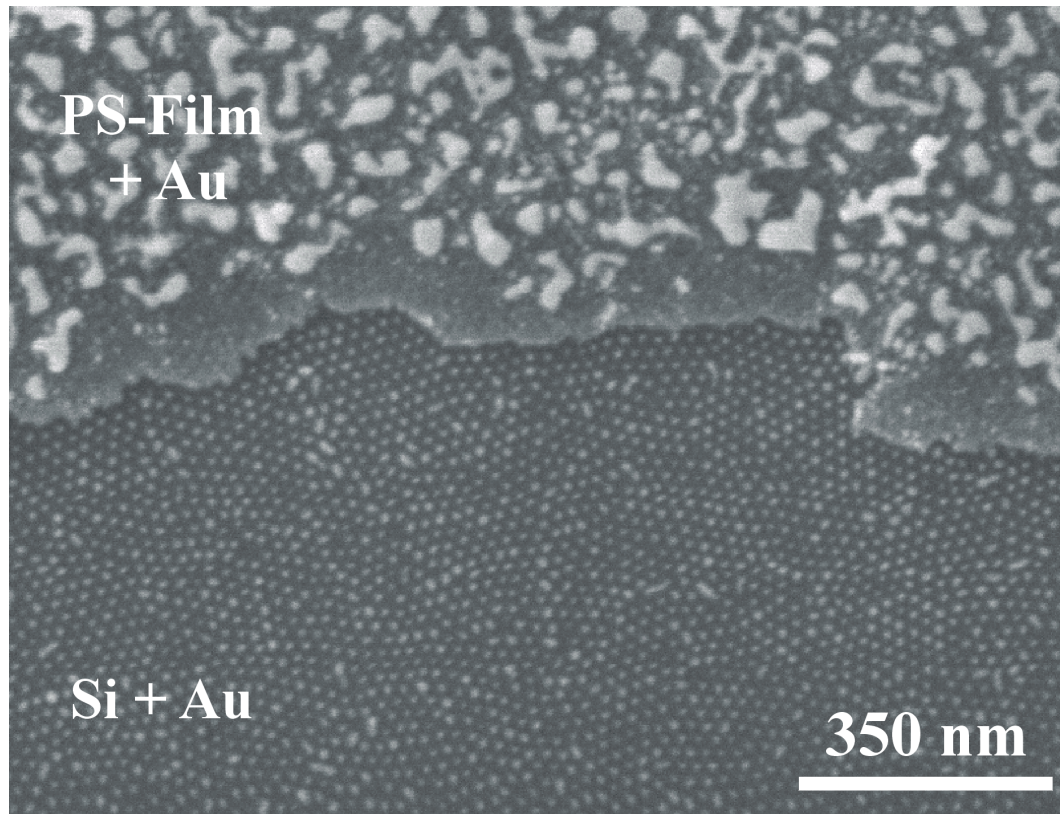


**Abbildung 4.18:** REM-Aufnahmen eines Si-Wafers mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (35 nm) nach Trockenätzen und Goldabscheidung: a) goldbeschichteter poröser PS-Film (oben) und Goldpartikel in geordneten Si-Poren (unten), b) hochgeordnete Goldpunkte in Si-Kavitäten.

Um die gewünschte Temperaturstabilität über  $400^\circ\text{C}$  zu bestätigen, wurden die oben genannten Proben für 30 min im Vakuum getempert. Als Referenz für die Wahl dieses Temperaturbereiches diente das System Si/Au.<sup>107,108</sup> Es hat bei  $363^\circ\text{C}$  seinen eutektischen Punkt. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich ein Eutektikum aus Si und Au, welches den Ausgangspunkt für

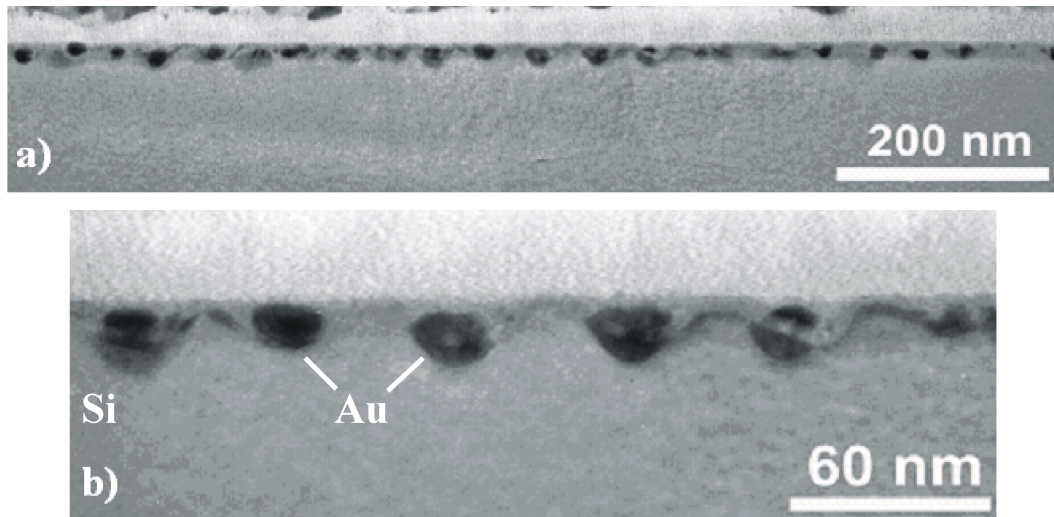
## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

das Wachstum von Nanostäben darstellt.<sup>107,108</sup> In Abb. 4.19 ist eine bei 450 °C getemperte Probe dargestellt. Während des Beheizens koaleszierte das Gold auf dem PS-Film zu mehreren 100 nm großen Inseln und Clustern, was auf dem oberen Teil des Bildes zu sehen ist. Der PS-Film bleibt bei diesen Temperaturen stabil, da das Anfärben neben der chemischen auch die thermische Stabilität erhöht. Der untere Teil der Abbildung zeigt den Teil nach dem partiellen Entfernen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und PS. Das Gold bleibt in Größe, Form und Ordnung im strukturierten Si geschützt.<sup>5,109</sup>



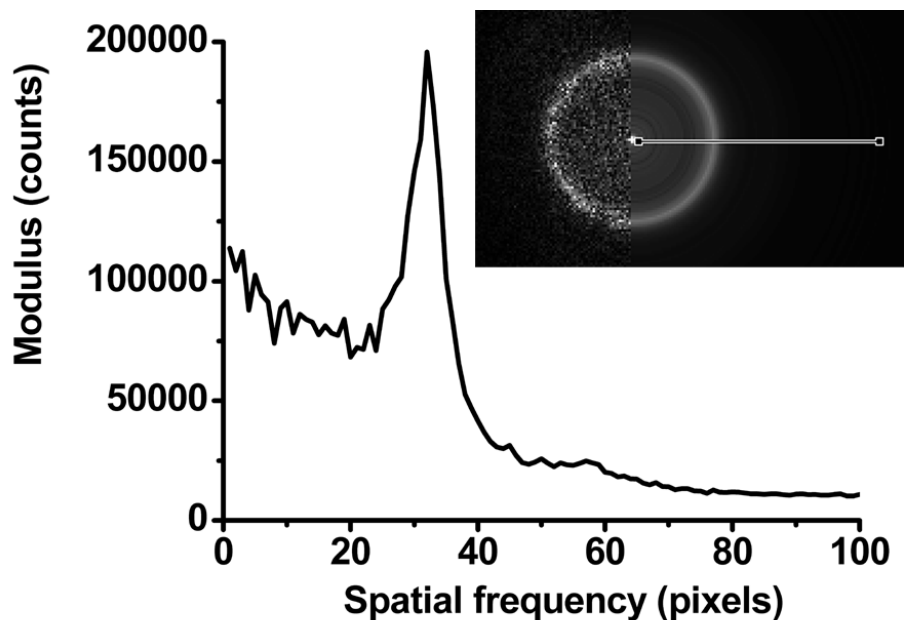
**Abbildung 4.19:** REM-Aufnahme eines goldbeschichteten porösen PS-Film (oben) und Goldpartikel in geordneten Si-Poren (unten) nach dem Tempern bei 450 °C für 30 min.

Wie schon im Verlauf dieses Kapitels angedeutet, wurde das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  für bestimmte Anwendungen auf dem Si abgeschieden und strukturiert. Durch eine poröse  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht kann die Wachstumsrichtung von Nanostäben basierend auf den Goldnanopartikeln im Si vertikal und unabhängig von der Kristallorientierung des Si beeinflusst werden. Für die Temperaturstabilität der Goldnanopartikel ist eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht nicht zwingend notwendig. Gold kann bei hohen Temperaturen auch in Poren mit kleinem Aspektverhältnis fixiert werden. In Abb. 4.20 ist der TEM-Querschnitt eines strukturierten und mit Gold funktionalisierten Si-Wafers nach dem Tempern bei 600 °C zu sehen.<sup>5,109</sup> Die Probe weist 20 nm tiefe und breite goldgefüllte Poren auf, was einem Aspektverhältnis von etwa eins entspricht.



**Abbildung 4.20:** TEM- Querschnitt eines nanoporösen Si-Wafers, der mit Goldnanopartikeln dekoriert bei 600 °C für 30 min getempert wurde, Übersicht (a) und Ausschnitt (b).

Um den mittleren Abstand zum nächsten Nachbarn für die getemperten Goldnanopartikel zu bestimmen, wurde aus dem unteren Teil von Abb. 4.19 ein quadratischer Bildausschnitt von  $1,4 \times 1,4 \mu\text{m}^2$  verwendet. Aufgrund der Bildqualität konnten keine *PDF* und *ADF* erstellt werden. Für die Abstandsanalytik wurde *FFT* verwendet (s. Kap. 3.7.1). In Abb. 4.21 ist das Betragsprofil für eine azimuthal gemittelte *FFT* zu sehen. Es ist ein ausgeprägtes Maximum zu erkennen, das einen mittleren Abstand zwischen den Goldnanopartikeln von 42 nm repräsentiert. Dies korrespondiert mit den ermittelten Werten für die PS-Loch-Maske (s. Kap. 4.1.1).



**Abbildung 4.21:** Betragsprofil einer azimuthal gemittelten *FFT* (siehe abgebildete Linie rechts in *FFT*).



### 4.1.3 Mesoporöses Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie und elektrochemischen Ätzens

Selbstgeordnetes, poröses Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stellt seit der Entdeckung des zweistufigen Replikationsprozesses durch Masuda et al.<sup>72</sup> ein interessantes und vielseitig einsetzbares Templatmaterial für die Präparation von 1D-Nanostrukturen dar.<sup>74,110</sup> Wie in Kap. 2.4 bereits gezeigt, kann selbstgeordnetes poröses Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Gitterabstand bis 65 nm elektrochemisch geätzt werden. Eine Möglichkeit der Verbesserung des Ordnungsgrades und gleichzeitiger Reduzierung der Gitterkonstante bieten verschiedene makroskopische Vorstrukturierungsmethoden (s. Kap.2.4).<sup>76</sup> Die Grenzen der Auflösung für *OL* oder *IL* liegen heute aber immer noch weit über 45 nm im Strukturabstand. DBC sind deshalb so interessant, da sie schnell und einfach Zugang zu den Grössenskalen bieten, die konventionelle Lithografiertechniken gar nicht oder nur mit hohem apparativen und zeitlichen Aufwand erreichen.<sup>3-5</sup> In diesem Kapitel wird die erfolgreiche Nutzung einer Lochmaske basierend auf PS-*b*-PMMA zur Vorstrukturierung von Al im Sub-45nm-Bereich für ein anschließendes elektrochemisches Anodisation demonstriert.

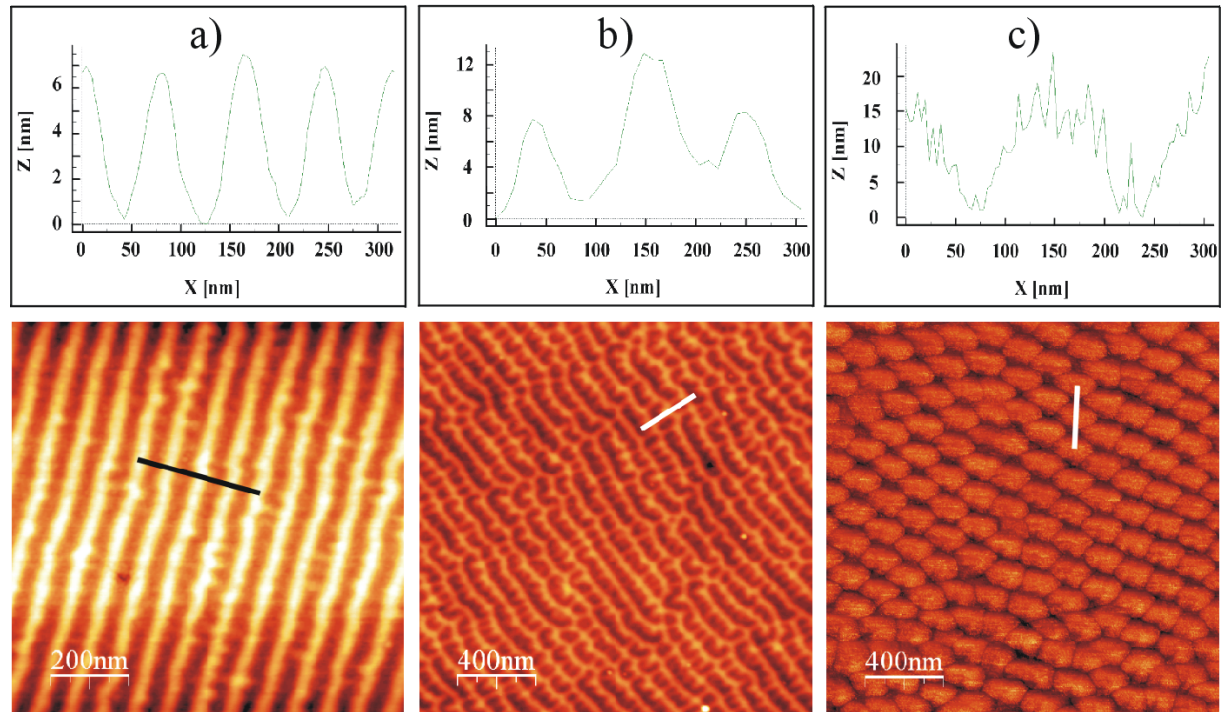
#### 4.1.3.1 Glätten der Aluminium (Al) - Oberfläche

In Kap. 2.4 wurde bereits diskutiert, daß die Rauigkeit einer Al-Oberfläche von großer Bedeutung für die Ordnung und Gleichmässigkeit der gebildeten Poren ist. Im Fall einer Vorstrukturierung übernehmen die erzeugten Poren oder Kavitäten die Aufgabe der Fokussierung des elektrischen Feldes.<sup>76</sup> Es kommt lokal zur feldunterstützten Auflösung des gebildeten Oxides und zum Porenwachstum. Daraus folgt, daß die Rauigkeit geringer sein sollte als die künstlich erzeugten Defektstrukturen. Für den Fall der Vorstrukturierung mittels DBC-Lithografie kommt die Sensivität der Filmdicke limitierend hinzu. Bisher wurde geordnete Filme nur auf nahezu atomar glatten Oberflächen wie Si oder Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erzeugt, wodurch die Substratrauhigkeit vernachlässigt werden konnte. Im Folgenden werden die verwendeten Methoden zur elektrochemischen Politur von Al und dessen Einfluss auf die Rauigkeit aufgezeigt.

#### Elektropolieren einer Al-Oberfläche

Die Elektropolitur von Al ist eine gängige Methode zur Reduzierung der Rauigkeit. Das in dieser Arbeit verwendete Al ist polykristallin und besteht größtenteils aus (100), (110) und (111)-orientierten Kristalliten, die je nach Tempernbedingungen mehrere Millimeter groß sein können. In der Vergangenheit wurden verschiedene Arbeiten zur Elektropolitur von Al<sup>111-116</sup> unter anderem auch als Vorbereitung zum anodischen Porenwachstum<sup>74,76</sup> veröffentlicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Al in einer elektrochemischen Zelle in einer Mischung aus Perchlorsäure und Ethanol (HClO<sub>4</sub> (60%) : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 75 : 25) bei Spannungen zwischen 25 V und 60 V elektropoliert.<sup>74</sup> In Abb. 4.22 sind die resultierenden Morphologien mit entsprechenden partiellen Querschnittsaufnahmen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Spannungen aufgezeigt. Wie in der Vergangenheit bereits von Konovalov et al. gezeigt,<sup>111</sup> können abhängig von Kristallorientierung und angelegter Spannung verschiedene Morphologien mit unterschiedli-

chen Rauigkeiten auf einem Al-Wafer hergestellt werden. Elektropolieren mit einer Spannung von 25 V bis 35 V erzeugt linienartige Strukturen mit einer Gitterkonstante von  $\sim 70$  nm (s. Abb. 4.22a).



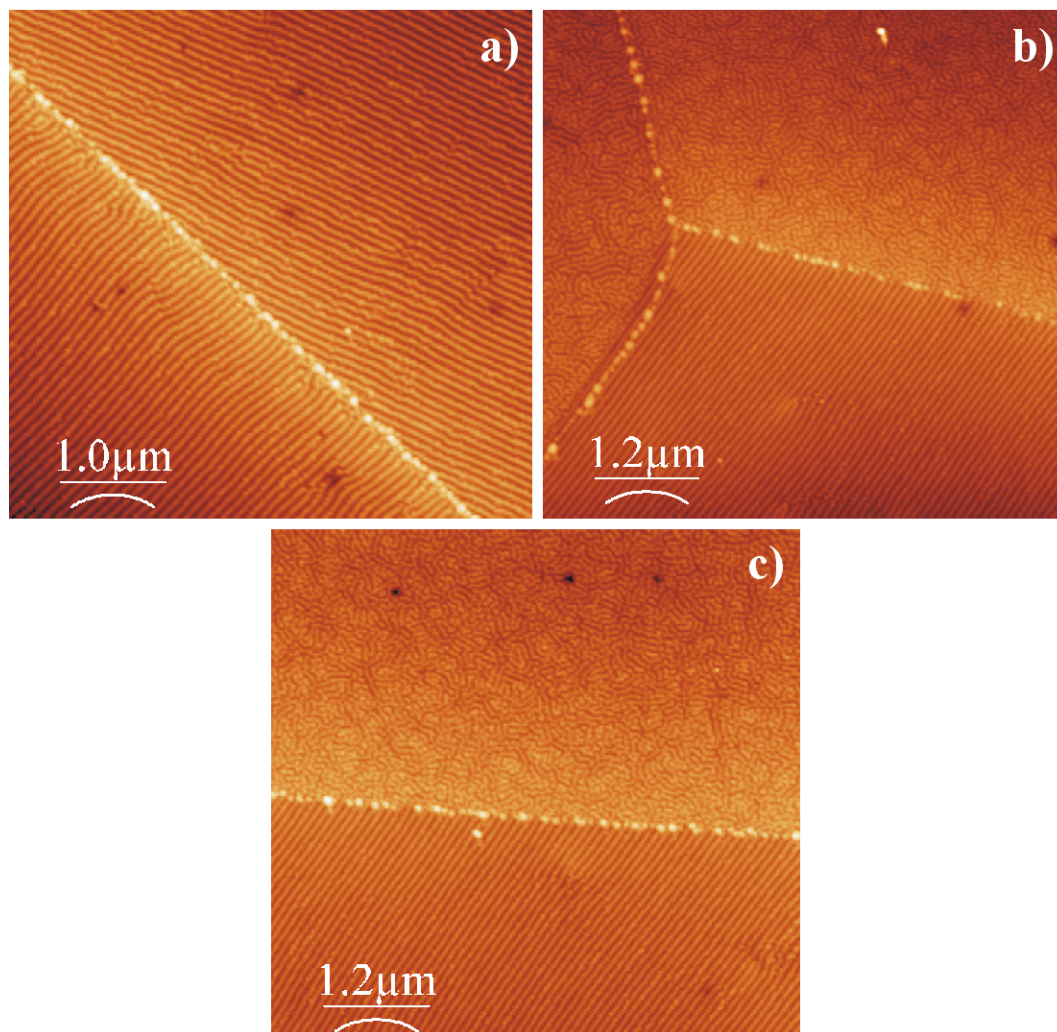
**Abbildung 4.22:** AFM-Topografieaufnahmen von elektropoliertem Al bei verschiedenen Spannungen mit dazugehörigen Querschnittsprofilen: 25 V (a), 40 V (b), 60 V (c).

Erhöht man die Spannung von 35 V bis 45 V, so erhält man auf der Oberfläche Linien und hexagonal angeordnete Loch- und Punktstrukturen (s. Abb. 4.22b). Ab einer Spannung von 45 V bis 60 V werden hexagonal angeordnete Inseln mit einem Abstand von  $\sim 140$  nm gebildet (s. Abb. 4.22c). Insgesamt ist aus Abb. 4.22 erkennbar, daß sich die Rauigkeit der Al-Oberflächen mit zunehmender Spannung erhöht. Für die Linienstrukturen aus Abb. 4.22a wurden Rauigkeiten bis zu 7 nm erzielt, die neben der angelegten Spannung auch von Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Kristallorientierung der Kristallite abhängen (s. Abb. 4.22a). Wie im nächsten Abschnitt bestätigt wird, liegt die lokale Rauigkeit für bei 25 V elektropoliertem Al durchschnittlich bei 7 nm, was das Minimum für diese Art der Politur darstellt. Um den scharfen Übergang der jeweiligen Kristallorientierungen in Abhängigkeit von der Spannung und der gebildeten Morphologie sichtbar zu machen, sind in Abb. 4.23 mehrere Korngrenzen eines bei 25 V polierten Al-Wafers mit entsprechenden Morphologien gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, daß bei 25 V Linien erzeugt werden, das laut Konovalov<sup>111</sup> auf eine (110)-Orientierung schliessen läßt. Die Zuweisung der einzelnen Kristallitorientierungen erfolgte basierend auf den Arbeiten von Konovalov<sup>111</sup> an monokristallinem Al, woraus (100)- und (111)-orientierte Körner bei Spannungen von  $> 40$  V hexagonal angeordnete Punktstrukturen liefern. Ausserhalb dieser Spannungsbereiche wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich ungeordnete Strukturen beobachtet. Eigene Bestimmungen der Kristallorientierungen wurden nicht vorge-

## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

---

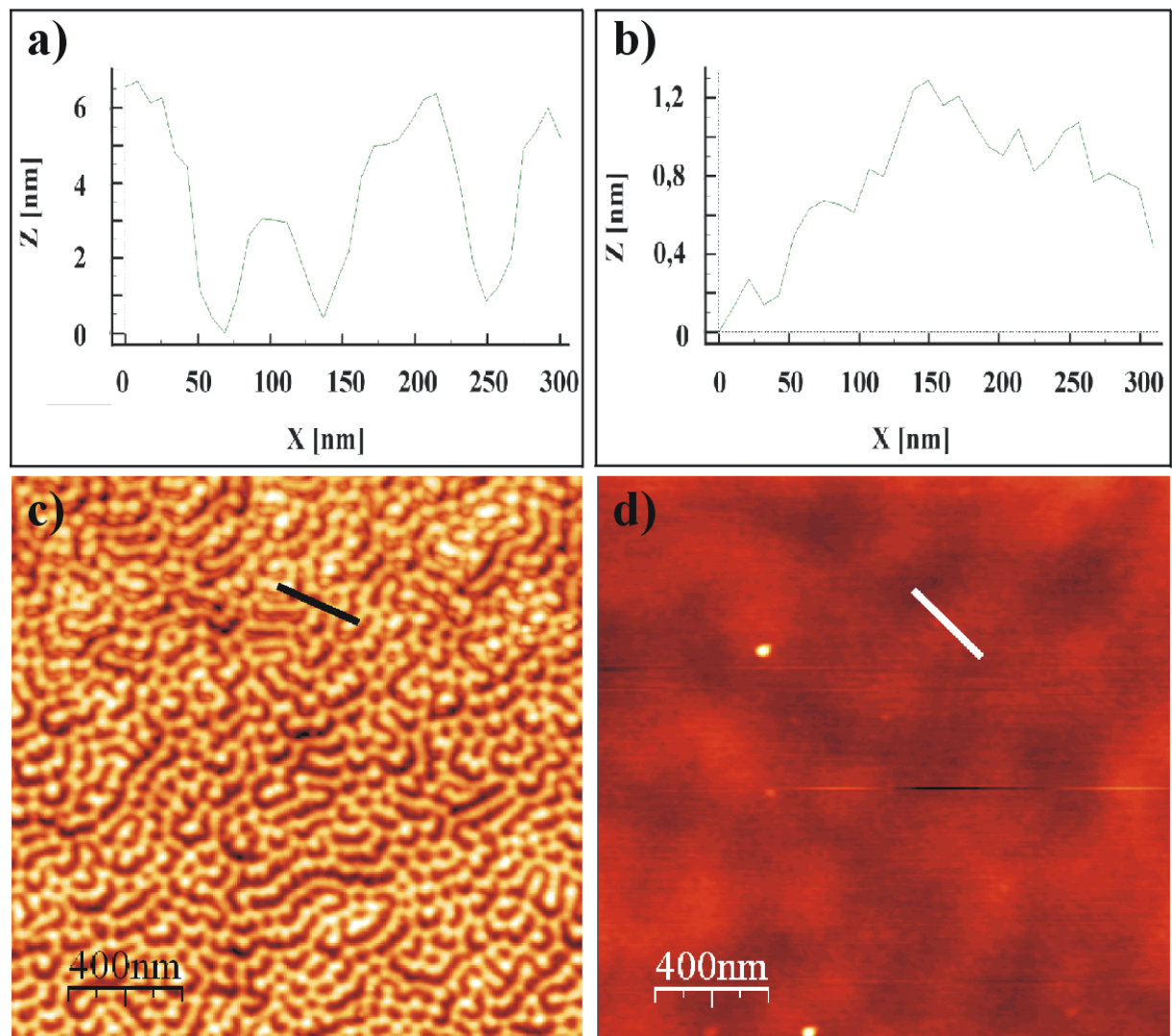
nommen. Die Kristallite sind durch scharfe Korngrenzen voneinander getrennt. Sie können gleiche (s. Abb. 4.23a) oder unterschiedliche Orientierungen aufweisen (s. Abb. 4.23b und c), wodurch sich die Oberflächentopografie deutlich erkennbar verändert. Als Ursache für diese verschiedenen, z.T. hochgeordneten Morphologien wird ein Konkurrenzmechanismus zwischen bevorzugter Adsorption von organischen Molekülen an der Oberfläche mit der Auflösungsrate des Elektrolyten<sup>116</sup> sowie der Einfluss der Grenzflächenenergie<sup>112</sup> angenommen.



**Abbildung 4.23:** AFM-Topografieaufnahmen von elektropliertem Al an Korngrenzen verschiedener Kristallorientierungen nach der Elektropolitur bei 25 V.

### Anodische Oxidation einer elektroplierten Al-Oberfläche

Wie aus Abb. 4.24a und d ersichtlich, liegt die Rauhmigkeit von elektropliertem Al im Durchschnitt lokal bei 7 nm. Um die Oberflächenrauhmigkeit weiter zu verringern, wurde ein zusätzlicher Anodisierungsschritt durchgeführt. Es wird eine dünne, planare Oxidschicht anodisch erzeugt (s. Kap. 3.1). Während der Oxidation tritt ein glättender Effekt an der Oberfläche auf.<sup>117</sup> Danach wird das Oxid selektiv entfernt und das Al hat lokale Rauhmigkeiten von 1-2 nm. In Abb. 4.24 sind AFM-Topografieaufnahmen eines konventionell elektroplierten (Abb. 4.24a und c) und eines zusätzlich oxidierten Al-Wafers (Abb. 4.24b und d) mit entsprechenden Querschnittshöhenprofilen dargestellt.



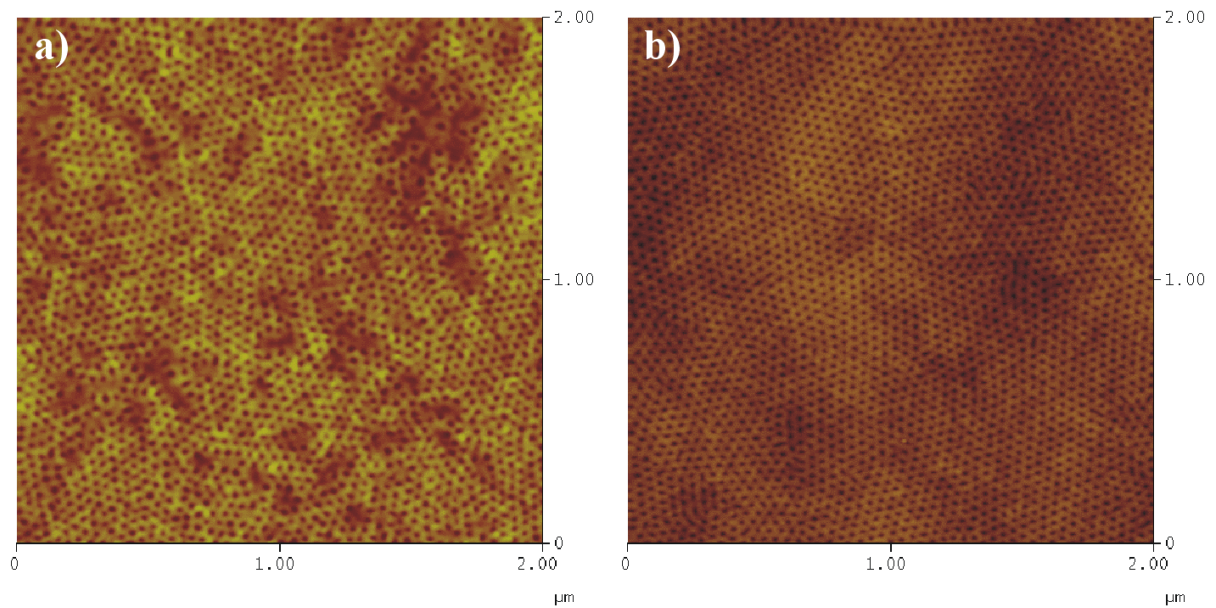
**Abbildung 4.24:** Topografische AFM-Aufnahmen von elektrochemisch geglätteten Al-Oberflächen: (d) elektropliert. (c) elektropliert und zusätzlich anodisch oxidiert. (a) Querschnittsprofil zu d). (b) Querschnittsprofil zu c).

Die Herstellung eines geordneten Filmes mit PMMA-Zylindern senkrecht zur Al-Oberfläche in der PS-Matrix war sowohl auf elektroplierten Al-Proben (s. Abb. 4.25a) als auch auf Al möglich, welches zusätzlich zur Elektroplatur anodisch oxidiert wurde (s. Abb. 4.25b). Signi-

## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

---

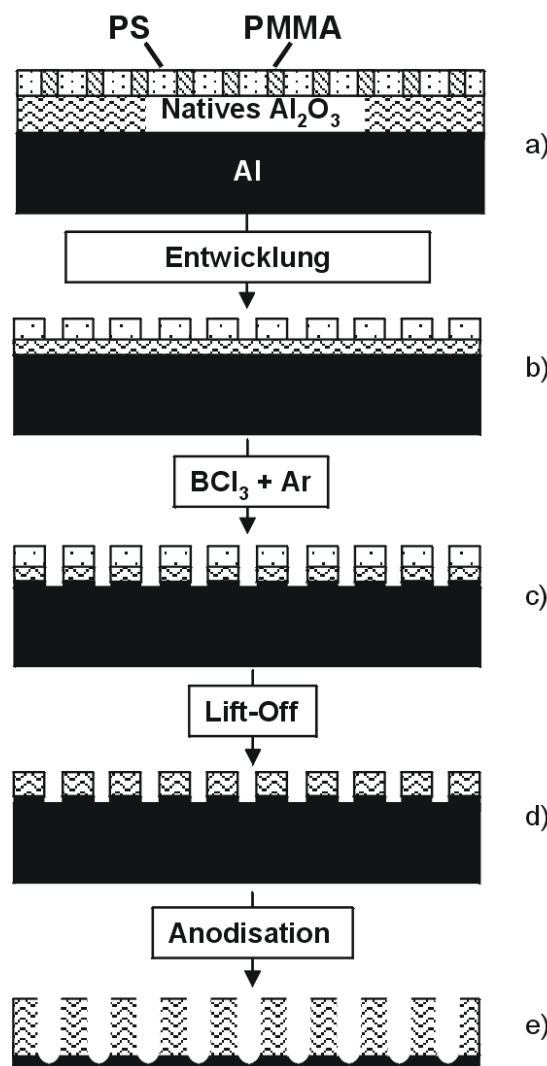
Wichtige Unterschiede sind aber in der Qualität der Ordnung der PS-Filme zu erkennen. In Abb. 4.25 sind poröse PS-Filme auf unterschiedlich poliertem Aluminium dargestellt. Eine Bildauswertung analog zu Kap. 4.1.1 war aufgrund der Bildqualität nicht möglich.



**Abbildung 4.25:** Topografieaufnahmen (AFM) eines porösen PS-Filmes auf einer elektroplattierten Al-Oberfläche (a) und einer zusätzlich anodisch oxidierten Al-Oberfläche (b).

### 4.1.3.2 Vorstrukturierung und elektrochemisches Ätzen von Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Kap. 4.1.3.1 wurde gezeigt, daß es für die Lithografie mit PS-*b*-PMMA einer umfangreichen Probenvorbehandlung von Al-Template[n]en bedarf. Es wurden geordnete poröse Filme aus PS präpariert, die in Qualität und Ordnungsgrad vergleichbar mit PS-Loch-Masken auf Si oder Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sind. In Abb. 4.26 ist das Fließschema für die Herstellung von hochgeordnetem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie dargestellt. Basierend auf der Gitterkonstante und Grösse der PMMA-Zylinder im PS-Film entstehen nach dem selektiven Entfernen von PMMA (Lift-Off) und dem Plasmaätzen künstliche Defekte als Poren im Al, die als Ätzkeime für das Porenwachstum dienen.

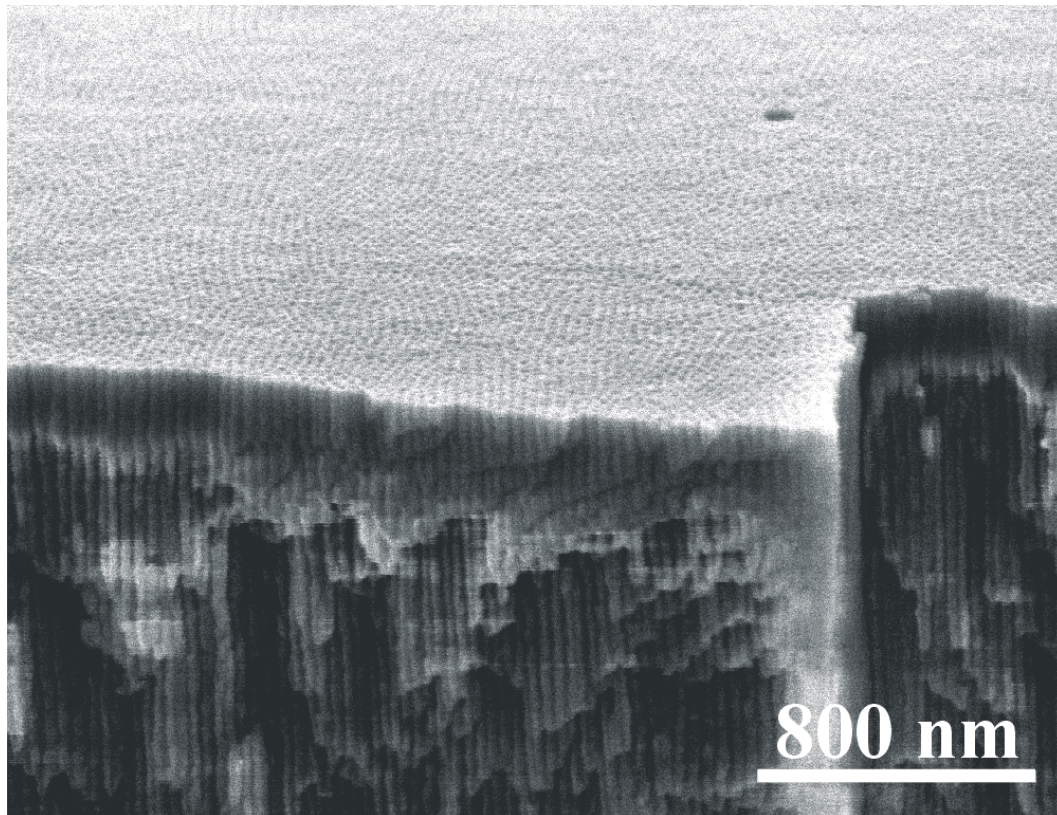


**Abbildung 4.26:** Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von porösem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels Vorstrukturierung durch DBC-Lithografie und anschließender Anodisation: a) Aufschleudern eines PS-*b*-PMMA-Filmes ( $\phi_{PS} = 0,7$ ) auf einem elektropolierten und passivierten Al-Wafer, der mit einer nativen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Schicht versehen ist. Die disperse Phase PMMA ist in zylindrische Domänen senkrecht zur Oberfläche in einer PS-Matrix angeordnet. b) Entwicklung des Filmes. c) Transfer der Porenstruktur durch das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in das Al mittels Plasmaätzen (90 vol-% Ar und 10 vol-% BCl<sub>3</sub>). d) Lift-off des verbliebenen Polymerfilms. e) Anodisation des vorstrukturierten Al in 0,3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 16 V für 20 h.

## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

---

Wie schon in Kap. 2.4 erläutert, stellt das selbstgeordnete Porenwachstum ein Gleichgewicht zwischen feldunterstützter Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an den Porenböden und der Oxidbildung an der halbkugelförmigen Grenzschicht zwischen Oxid und Aluminium dar. Für die Fokussierung des elektrischen Feldes dienen Fluktuationen an der Probenoberfläche basierend auf der Rauigkeit des Al oder externer Lithografie. Während dies bei nicht-oxidauflösenden Elektrolyten keine Auswirkungen hat, führen Unregelmäßigkeiten bei Elektrolyten mit geringer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Löslichkeit zu einer felderhöhten Oxidauflösung.<sup>74</sup> Vertiefungen im Barriereoxid entstehen und dienen als Keime zum Porenwachstum. Die Fokussierung der Feldlinien verstärkt den Ionendrift durch das Barriereoxid in den Vertiefungen, sodaß ein höheres Oxidwachstum an den Porenkeimen einsetzt. Innerhalb dieser Arbeit wurden die künstlichen Defekte an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche durch DBC-Lithografie erzeugt. Dazu wurde die Morphologie des porösen PS-Films in ein entsprechend präparierten Al-Wafer (s. Kap. 3.1 und 4.1.3) mittels Plasmaätzen übertragen (10 vol-%  $\text{BCl}_3$ , 90 vol-% Ar, 40 s). Anschließend wurde mit 0.3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 16 V für 20 h anodisiert. In Abb. 4.27 ist die REM-Aufsicht einer verkippte Probe von geordnetem mesoporösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie und elektrochemischen Ätzens dargestellt, welches auch hochgeordnete Poren in die Tiefe aufweist. Zur Zeit wird untersucht, bis zu welcher Tiefe der Poren noch geordnetes Wachstum auftritt. Aus Abb. 4.27 ist erkennbar, daß über eine Tiefe von einem  $\mu\text{m}$  hinaus die Poren geordnet und parallel verlaufen.



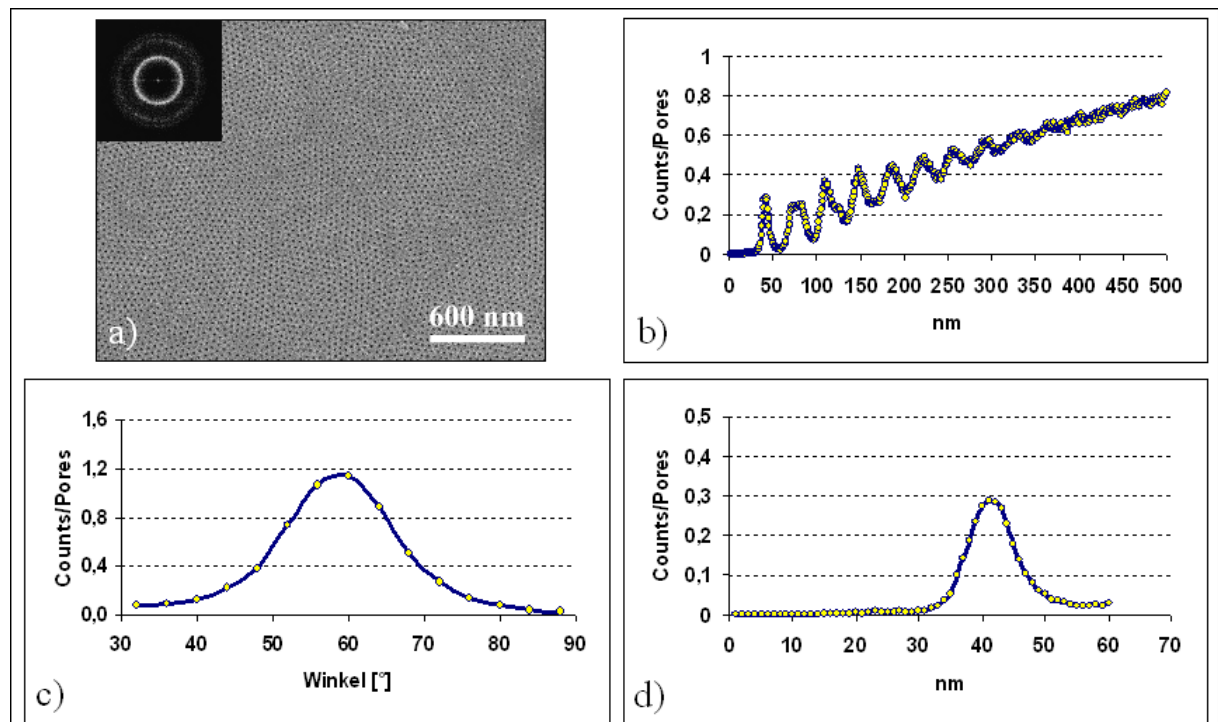
**Abbildung 4.27:** REM-Aufnahme porösen Aluminiumoxides nach der Strukturierung mit einem porösen PS-Films und anschließender Anodisierung (verkippte Probe).

4.1.3.3 Ordnung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Im Folgenden werden die hergestellten Strukturen aus porösem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels *FFT*, *PDF* und *ADF* verglichen und eine Aussage über die Güte der Verteilungen durch die relative Halbwertsbreite  $\varepsilon$  getroffen. Dazu werden REM-Aufnahmen (Aufsicht) von mesoporösem, anodisch hergestellten Aluminiumoxid verwendet. Neben vorstrukturiertem Aluminiumoxid (PS-Loch-Maske und Plasmaätzen) wurde eine Referenzprobe (nur elektrochemisch geätzt) ohne Vorstrukturierung hergestellt, wobei gleiche Anodisationsparameter für beide Proben verwendet wurden (s. Kap. 3.3.2). Zu Vergleichszwecken werden die in Kap. 4.1.1 ermittelten Werte für einen porösen PS-Film herangezogen.

**Anodisch geätztes Aluminiumoxid mit Vorstrukturierung**

In Abb. 4.28 sind eine REM-Aufnahme von porösem Aluminiumoxid (vorstrukturiert mit PS-Loch-Maske und Plasmaätzen) und die auf dieser Aufnahme basierenden Ergebnisse der Bildauswertung dargestellt.



**Abbildung 4.28:** REM-Aufnahme von porösem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vorstrukturiert mit PS-Loch-Maske und Plasmaätzen) mit dazugehöriger *FFT* (a) und der grafischen Darstellung der mittels Bildauswertung errechneten Daten (*PDF* (b+d) und *ADF* (c)).

Im Abb. 4.28a ist die REM-Aufnahme eines porösen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filmes mit dazugehöriger *FFT* zu sehen. Zur Erstellung der *FFT* wurde ein quadratischer Bereich aus Abb. 4.28 verwendet ( $1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$ ). Im Gegensatz zur *FFT* der PS-Loch-Maske (s. Kap. 4.1.1 und Abb. 4.2) sind Beugungsringe zu sehen. Der erste Beugungsring beweist einen konstanten mittleren Abstand zum nächsten Nachbarn über die gesamte Bildfläche. Es ist daraus auch zu erkennen, daß ein polykristalliner Ordnungsgrad existiert. Ein zweiter äussere Ring (Reflexe 2. Ordnung) ist ein Indiz eine Korrelation zum übernächsten Nachbarn. In Abb. 4.28 b ist analog zu Abb. 4.2



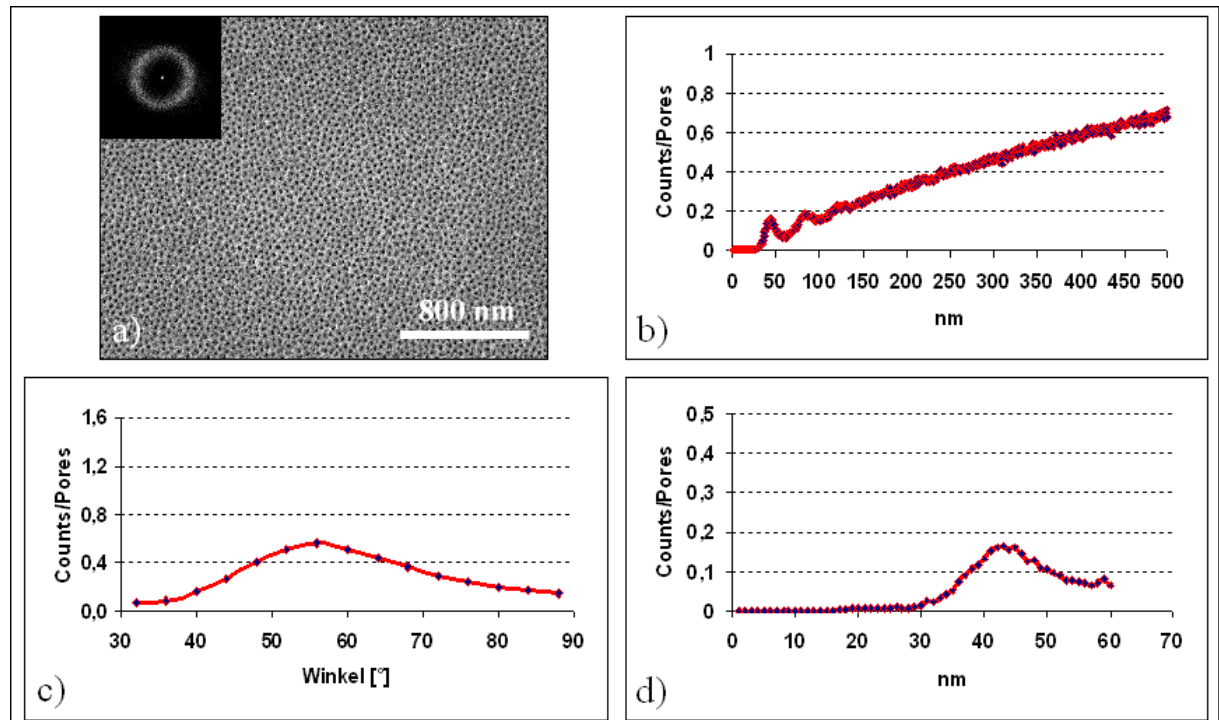
die Abstandsverteilung für Abstände bis 500 nm dargestellt. Auch hier ist ähnlich wie bei der PS-Loch-Maske (s. Kap. 4.1.1 und Abb. 4.2) eine Korrelation bis zu Abständen von 400 nm erkennbar. Eine langreichweitige Abstandsordnung der Poren war aufgrund der *FFT*-Auswertung zu erwarten und ist hier zusätzlich im Realraum grafisch belegt. In Abb. 4.28d ist die *PDF* für den ersten Nachbarn bis 60 nm dargestellt. Das Maximum und damit der mittlere Porenabstand liegen bei 43 nm, analog zur verwendeten PS-Loch-Maske (s. Kap. 4.1.1, Abb. 4.2). Die Kurve weist eine relative Halbwertsbreite von  $\varepsilon = 13,9 \%$  auf und damit einen deutlich höheren Wert wie für PS ermittelt ( $\varepsilon_{PDF,PS} = 7,4 \%$ ). In Abb. 4.28c ist die *ADF* aufgetragen. Bei einem Maximum von  $60^\circ$  wurde eine relative Halbwertsbreite von  $\varepsilon = 16,2 \%$  erzielt, was ebenfalls ein höheres  $\varepsilon$  wie für PS ermittelt darstellt. Insgesamt sind geringfügige Unterschiede bei den ermittelten relativen Halbwertsbreiten und grafischen Darstellungen der errechneten Daten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vorstrukturiert mit PS-Loch-Maske und Plasmaätzen) gegenüber der PS-Loch-Maske vorhanden, die aber nicht signifikant sind. Unterschiedliche Werte für  $\varepsilon$  lassen sich mit dem anschließenden Anodisationschritt erklären. Neben der Vorstrukturierung sind die entsprechenden Anodisationsparameter von großer Wichtigkeit für Herstellung und Güte des resultierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (s. Kap. 2.4). Abschließend ist aber ein eindeutiger Einfluss der Vorstrukturierung erkennbar, der im Folgenden mit der Auswertung der Bilddaten der Referenzprobe zusätzlich bestätigt wird.

### **Anodisch geätztes Aluminiumoxid ohne Vorstrukturierung**

Vergleichend zu porösen Filmen aus PS und vorstrukturiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde eine Referenz- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe hergestellt und eine Bildauswertung durchgeführt. Beide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben wurden dabei unter gleichen Bedingungen und Parametern elektrochemisch geätzt. Vor allem durch die hierbei ermittelten Daten und die daraus generierten grafischen Darstellungen kann eine umfangreiche und objektive Bewertung der hergestellten porösen Systeme durchgeführt werden. Analog zu PS und vorstrukturiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden auch bei der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Referenzprobe eine REM-Aufnahme als Grundlage für *FFT*, *PDF* und *ADF* verwendet (s. Abb. 4.29). Die verwendete Aufnahme ist in Abb. 4.29a zusammen mit der resultierenden *FFT* dargestellt, der ein quadratischer Bereich aus Abb. 4.29 ( $1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$ ) zugrunde liegt. Es ist ein diffusiver Ring ausgebildet, der eine Nahordnung widerspiegelt. Es gibt keine einheitliche Orientierung der Poren und im Gegensatz zum vorstrukturierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist der Ordnungsgrad deutlich geringer. Die langreichweitige Abstandsverteilung aus Abb. 4.29b zeigt, daß die Morphologie des Porenarrays nur bis 130 nm korreliert ist. Demnach ist keine Abstandsfernordnung mehr erkennbar, was auch mit Hilfe der *FFT* in Abb. 4.29a bereits abgeschätzt wurde. Im Vergleich dazu waren sowohl für PS als auch vorstrukturiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fernordnungen bis zur Darstellungsgrenze von 500 nm zu finden. Aus der *PDF* bis 60 nm (Abb. 4.29d) ist zu erkennen, daß im Vergleich zum vorstrukturierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die resultierende Kurve aus den errechneten Daten viel breiter ist. Ihr Maximum und damit der mittlere Abstand zum nächsten Nachbarn liegt bei 44 nm, das resultierende  $\varepsilon = 17,0 \%$ . Die *ADF* zeigt ebenfalls eine breite Verteilung der ermittelten mittleren Winkel, den eine Pore zu zwei nächsten Nachbarn aufspannt. Sie hat ihr Maximum bei  $56^\circ$ , was deutlich von den erwarteten  $60^\circ$  für ein hexagonales Gitter abweicht (s. Abb. 4.29c). Das Maximum zusammen mit der ermittelten Halbwertsbreite (s. Tab. 4.1) entspricht einer relati-

## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

ve Halbwertsbreite von  $\varepsilon = 19,3 \%$  und belegt im Vergleich zum vorstrukturierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die geringere Ordnungsqualität dieser Probe in Bezug auf die Winkelverteilung der einzelnen Poren. Insgesamt kann festgestellt werden, daß sowohl die Bildauswertung im Fourier- als auch im Realraum einen deutlich geringeren Ordnungsgrad der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Referenzprobe gegenüber der PS-Loch-Maske und dem vorstrukturierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  belegen.



**Abbildung 4.29:** REM-Aufnahme von porösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Referenz ohne Vorstrukturierung) mit dazugehöriger *FFT* (a) und der grafischen Darstellung der mittels Bildauswertung errechneten Daten (*PDF* (b+d) und *ADF* (c)).

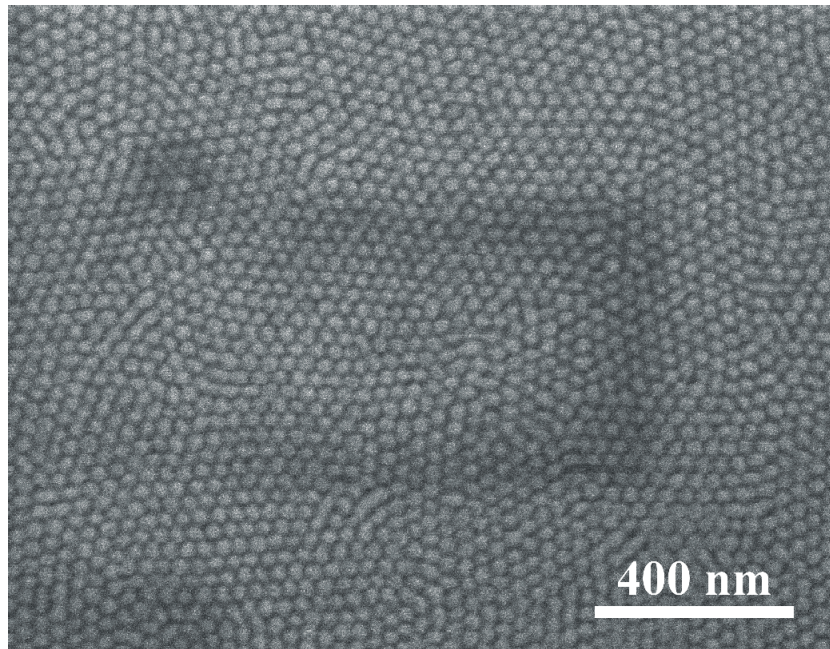
In Tabelle 4.1 sind alle wichtigen errechneten Daten der Realraumauswertung für PS,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vorstrukturiert) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Referenz ohne Vorstrukturierung) zusammengefaßt.

| Errechnete Daten            | PS-Film | $\text{Al}_2\text{O}_3$ (vorstrukturiert) | $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Referenz) |
|-----------------------------|---------|---|------------------------------------|
| mittlerer Porenabstand [nm] | 43      | 43  | 44                                 |
| $A_H$ [nm]                  | 3,2     | 6,0                                       | 7,5                                |
| $\varepsilon$ [%]           | 7,4     | 13,9                                      | 17,0                               |
| mittlerer Winkel [°]        | 60      | 60  | 56                                 |
| $A_H$ [°]                   | 7,0     | 9,7                                       | 11,6                               |
| $\varepsilon$ [%]           | 11,7    | 16,2                                      | 19,3                               |

**Tabelle 4.1:** Errechnete Daten aus der Realraumauswertung für PS,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vorstrukturiert) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Referenz).

### 4.1.4 Nanopartikel-Arrays mit Partikelabständen < 45 nm durch Replikation von porösen Strukturen

Stabstrukturen können neben dem epitaktischen Wachstum<sup>90,91,105,106</sup> auch direkt mittels DBC-Lithografie hergestellt werden (s. Kap. 4.1.5). Eine Anwendung von geordneten Säulen aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist die Verwendung als Stempel zur Vorstrukturierung von Al für eine anschließende Anodisation. Choi et al.<sup>76</sup> zeigten bereits erfolgreich die Nutzung von hochgeordneten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pyramiden zur Vorstrukturierung von Aluminium. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pyramiden wurden als Replikat von porösem Si erzeugt, das mittels *EBL* und naßchemischen Ätzen mit KOH vorstrukturiert wurde. Dieses Verfahren ist teuer und zeitintensiv. Die elektrochemische Abscheidung von Ni stellt eine billige und schnelle Alternative zur Gasphasenabscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dar. Ni wurde bereits erfolgreich als sogenannter Imprint-Stempel für die Vorstrukturierung von Al verwendet.<sup>77</sup> Innerhalb dieser Arbeit wurde Ni direkt auf einen porösen PS-Film elektrochemisch abgeschieden (s. Kap. 3.5). Es wurde ein Replikat des porösen PS in Form von Punktstrukturen auf einem Ni-Film hergestellt. Durch die Dauer der elektrochemischen Abscheidung läßt sich die Dicke der Ni-Schicht einstellen. Die einfache Handhabung und Weiterverwendung der Ni-Schicht ist durch Lift-Off (Abziehen) mit einer Pinzette möglich. Ab einer Dicke von  $\sim 10 \mu\text{m}$  ist die Schicht selbsttragend und ein Ni-Film mit Punktstrukturen von  $\sim 42 \text{ nm}$  im Abstand ist frei zugänglich. Zur Zeit werden derart hergestellte Ni-Replikate als Imprint-Stempel zur Vorstrukturierung von Al untersucht. In Abb. 4.1.4 ist die REM-Aufnahme des Ni-Replikates eines porösen Filmes aus PS basierend auf PS-*b*-PMMA mit  $\phi_{\text{PS}} = 0,7$  zu sehen.

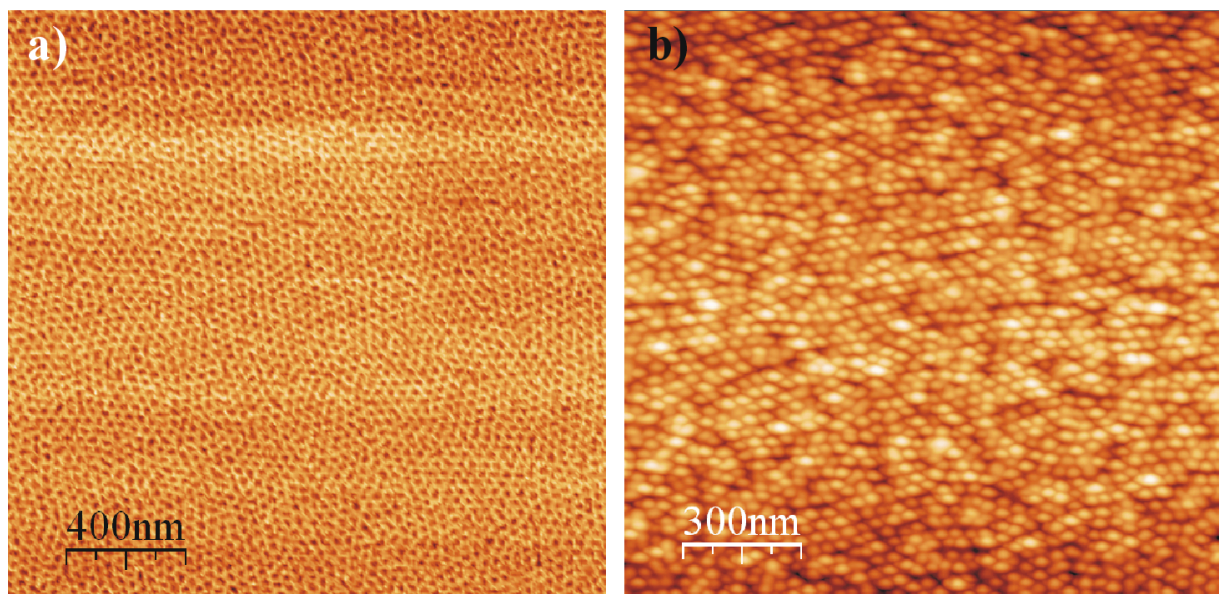


**Abbildung 4.30:** REM-Aufnahme eines Ni-Replikates basierend auf einem porösen PS-Film.

## 4.1.5 Nanostab-Arrays mit Stababständen < 40 nm

### 4.1.5.1 Herstellung von PS-Stabarrays

In den Kapiteln 2.2.2 und 2.2.3) wurde eingehend beschrieben, daß das System PS-*b*-PMMA mit PMMA als disperse Matrix hinreichend untersucht ist. Es konnte innerhalb dieser Arbeit gezeigt werden, welches große Potenzial eine auf PS-*b*-PMMA basierende Loch-Maske zur Oberflächenstrukturierung darstellt. Worauf jedoch in der Literatur wenig eingegangen wurde, ist die Herstellung von PS-Stab-Masken.<sup>20</sup> Für  $\phi_{PS} = 0,3$  stellt PS die disperse Phase dar, die zylindrische Domänen in einer PMMA-Matrix bildet. Dies ist theoretisch bekannt, doch die experimentelle Umsetzung und der Gebrauch als Lithografiemaske fehlte bis jetzt. Toluol stellte bei der Herstellung von Loch-Masken aus PS-*b*-PMMA das ideale Lösungsmittel dar. Mit anderen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Tetrahydrofuran konnten nicht annähernd gute Film- und Ordnungsqualitäten erzielt werden. In dieser Arbeit wurden geordnete Filme mit  $\phi_{PS} = 0,3$  mit PGMEA als Lösungsmittel hergestellt. PGMEA war neben der Herstellung von Loch-Masken auch zur Herstellung von Stab-Masken geeignet. Sowohl Filmhomogenität als auch Ordnung der zylindrischen Domänen (hier nun aus PS in einer Matrix aus PMMA) waren von vergleichbarer Qualität wie die der Loch-Masken. In Abb. 4.31a ist eine AFM-Aufnahme eines Filmes aus PS-*b*-PMMA ( $\phi_{PS} = 0,3$ ) direkt nach dem Tempern (a, Phasenbild) und nach der Entwicklung (b, Topografiebild) dargestellt.



**Abbildung 4.31:** AFM-Aufnahme eines Filmes aus PS-*b*-PMMA ( $\phi_{PS} = 0,3$ ) vor (a, Phasenbild) und nach der Entwicklung (b, Topografiebild).

Wie auch schon für die Loch-Masken beschrieben und beobachtet (Kap. 4.1.1) liefert die Phasenverschiebung der Cantileverschwingung einen sogenannten Phasenkontrast zwischen PS und PMMA (s. Kap. 3.6.1 und 4.1.1). Die abgebildeten PS-Zylinder erscheinen deshalb dunkler in einer umgebenden Matrix aus PMMA (Abb. 4.31a). Nach der Entfernung der PMMA-Matrix

erscheinen nun die PS-Stabstrukturen heller aufgrund des Höhenkontrastes im Topografiebild (Abb. 4.31b).

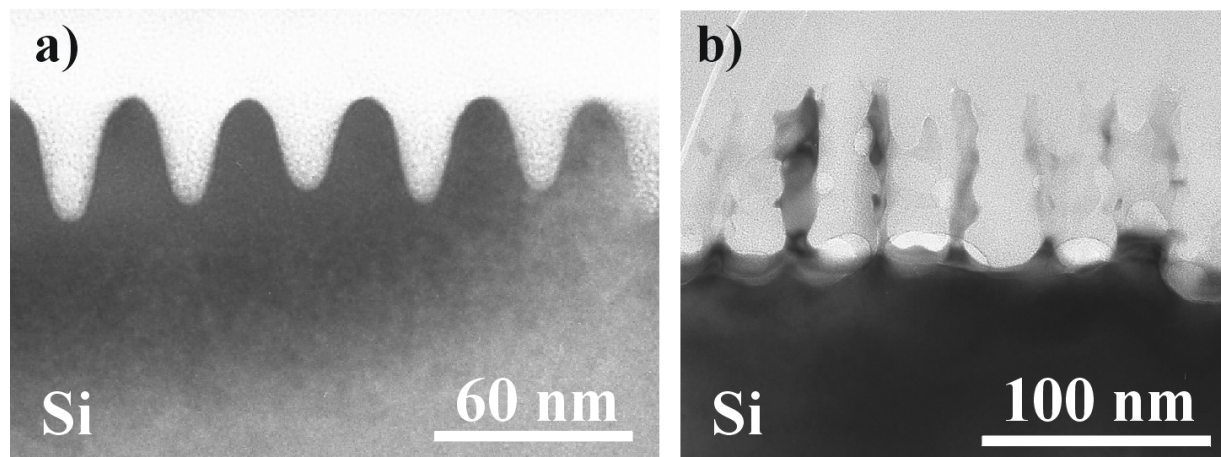
### 4.1.5.2 Musterübertragung durch Trockenätzen

Invers-poröse, geordnete 1D-Strukturen (Punkte, Säulen, Stäbe) zeigen interessante Eigenschaften, sowohl für die Grundlagenforschung als auch für industrielle Anwendungen. Allein die hohe spezifische Oberfläche, sowohl bei Loch- als auch bei Stabstrukturen, die im mesoskopischen Bereich erzielt wird, bieten Ansätze für eine Verwendung in der Katalytik oder Sensorik. Möglichkeiten zur Herstellung von Nanostäben oder Nanostabensembles liegen in der Verwendung von konventionellen Lithografiertechniken (s. Kap. 2.1), DBC-Lithografie,<sup>11,13</sup> durch epitaktisches Wachstum<sup>90,91,105,106</sup> oder durch Funktionalisierung von porösen Systemen, sowohl mit kleinem (s. Kap. 4.1.2) als auch großem Aspektverhältnis.<sup>68,74,118</sup> Als Beispiele sollen hierfür die Herstellung von geordneten magnetischen Stabstrukturen für Speichermedien mit hoher Speicherdichte<sup>14,74</sup> oder das Abformen eines Stempels zur Vorstrukturierung von Al<sup>76</sup> genannt werden. Bei der Herstellung von Strukturen mit mesoskopischen Abmessungen wurde in dieser Arbeit bisher weitgehend Bezug auf die Strukturierung mit Loch-Masken genommen. Wie in Kap. 4.1.5 bereits gezeigt, konnte mit dem System PS-*b*-PMMA auch eine Stab-Maske erfolgreich hergestellt werden. Gegenüber dem epitaktischen Wachstum von Stabstrukturen<sup>90,91,105,106</sup> oder dem Funktionalisieren von porösen Templaten<sup>68,74,118</sup> ist die Abhängigkeit vom zu strukturierenden Substrat bei der DBC-Lithografie deutlich geringer. Mit Hilfe der verwendeten Ätzparameter können einheitliche Stababmessungen wie Höhe oder Durchmesser eingestellt werden.<sup>11,13</sup>

Da PS bei der Herstellung von Stab-Strukturen die disperse Phase darstellt, bleiben nach dem selektiven Entfernen von PMMA PS-Säulen auf dem Substrat zurück, die für das anschließende Trockenätzen, aber auch für nasschemische Ätzprozesse eine Stab-Maske darstellen. Das Prinzip der Strukturierung mit Hilfe einer Stab-Maske ist gleich dem für eine Loch-Maske. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und die damit gewonnenen Erfahrungen und optimierten Parameter (Ätzparameter, Selektivität, Erhöhung des Ätzkontrastes von PS durch Anfärben) konnten hier wiederverwendet werden. Eine direkte Bildauswertung für die PS-Stab-Masken war aufgrund der geringen erzielbaren Bildqualität schwierig. Für die Bestimmung des Ordnungsgrades und eines mittleren Gitterabstandes der Stab-Masken wurde ein PS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Stabarray auf Si verwendet, das mit Hilfe einer PS-Stab-Maske strukturiert wurde. In Kap. 4.1.5.3 wird darauf näher eingegangen. Im Folgenden werden erste Ergebnisse mit PS-*b*-PMMA als Stab-Maske präsentiert.

### Nanostäbe aus Si

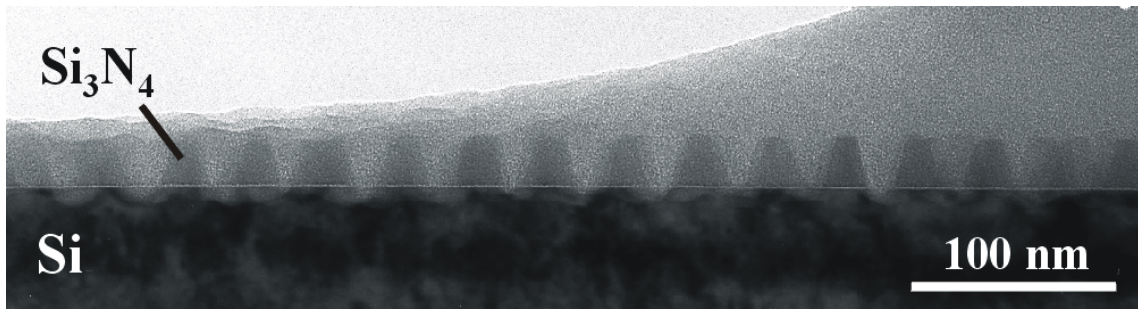
Si nimmt im Rahmen der Halbleitertechnologie eine herausragende Rolle ein, sowohl in der Industrie als auch in der Grundlagenforschung. Zahlreiche Beispiele zur Herstellung und Anwendungen von Si-Stäben sind in der Literatur zu finden.<sup>90,91,105–108</sup> Im Gegensatz zum epitaktischen Wachstum von Si-Stäben werden in dieser Arbeit Stabstrukturen präsentiert, die durch Ätzen mit einer Stab-Maske erzeugt werden. In Abb. 4.32 sind Si-Stäbe im TEM-Querschnitt dargestellt, die mit Hilfe einer PS-Stab-Maske und Trockenätzen (HBr) hergestellt wurden (s. Abb. 4.32a). Es werden Aspektverhältnisse von zwei erreicht. Außerdem wurde mit dem Bosch-Prozess (s. Kap. 2.3.2.3 und 3.3) strukturiert, das Ergebnis ist in Abb. 4.32b dargestellt. Es sind modulierte Stäbe erkennbar, die einen Aspekt von vier aufweisen. Die erkennbare Durchmessermodulation ist auf das Prinzip des Bosch-Prozesses zurückzuführen (s. Kap. 2.3.2.3). Über die Dauer eines jeden Pulses dieses Ätzverfahrens ist die Rauigkeit oder Glätte der Wände einstellbar. Für eine Strukturierung mit hohen Aspektverhältnissen ist ein PS-Film aufgrund des begrenzten Ätzkontrastes gegenüber dem Ätzplasma ungeeignet. Eine Möglichkeit ist die Strukturierung einer Opferschicht, die dann als Ätzmaske dient. Hierauf wird im nächsten Unterpunkt eingegangen.



**Abbildung 4.32:** TEM-Querschnittsaufnahmen von Si-Stäben, geätzt mit Ar/HBr; 10 vol-%/90 vol-% (a) und Bosch-Prozess (b).

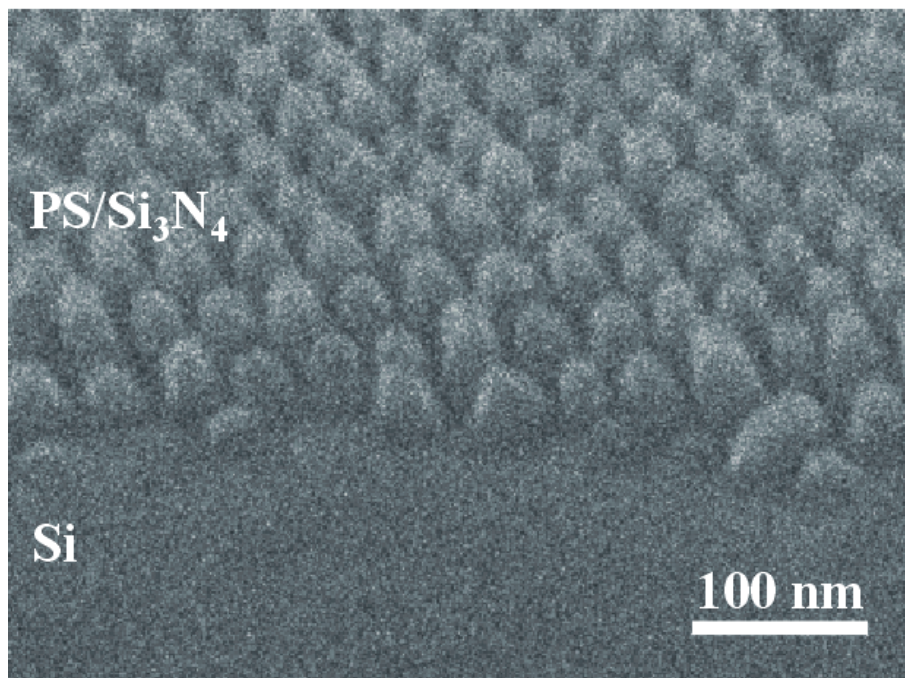
### Nanostäbe aus $\text{Si}_3\text{N}_4$

Wie in Kap. 4.1.1.3 gezeigt, können Mehrschichtsysteme mit Loch-Masken direkt und indirekt strukturiert werden. Anwendungen für Nanostäbe aus mehreren Materialien sind bei optoelektronischen Bauteilen zu finden<sup>17</sup> oder als Stempel für die Vorstrukturierung von Al.<sup>76</sup> Interessant ist außerdem die Strukturierung von Opferschichten und Mehrschichtsystemen, die für zusätzliche Strukturierungs- oder Funktionalisierungsprozesse weiterverwendet werden können. In Kap. 4.1.1 wurde das Prinzip von mesoporösen Opferschichten für  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  demonstriert. Im Folgenden soll am Beispielsystem  $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$  das Herstellungsprinzip von geordneten Stabarrays aus Mehrschichtsystemen gezeigt werden.



**Abbildung 4.33:** TEM-Querschnittsaufnahme von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stäben auf Si.

In Abb. 4.33 ist eine strukturierte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht auf Si zu sehen (TEM-Querschnitt), wobei mittels einer Stab-Maske aus angefärbten PS Stäben aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf Si erzeugt wurden. Bei einer Ätzzeit von 50 s konnte  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bis zum Si durchgeätzt und so freistehende  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stäben erzeugt werden. Das Ätzprofil ist leicht konisch, was in diesem Fall einen Einsatz als Stempel für weitere Strukturierungen ermöglicht. In Abb. 4.34 ist eine verkippte Probe als Aufsicht, aufgenommen mit dem REM, abgebildet.



**Abbildung 4.34:** REM-Aufsicht einer verkippten Probe mit geordneten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stäben auf Si.

Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stäbe können als zusätzliche Ätzmaske für eine weitere Strukturierung verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit ist Si das Substratmaterial und es wurde für die weitere Strukturierung auf ein selektiv Si-ätzendes Gas gewechselt. In Abb. 4.35 ist eine TEM-Aufnahme zu sehen, wo mittels PS-Stab-Maske zuerst  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit  $\text{CHF}_3$  (50 s) strukturiert und danach mit  $\text{HBr}$  (70 s) weiter ins Si geätzt wurde. Ein Aspektverhältnis von fünf konnte erreicht werden. Eine Zuordnung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Si innerhalb von Abb. 4.35 ist aufgrund der Bildqualität nicht möglich.

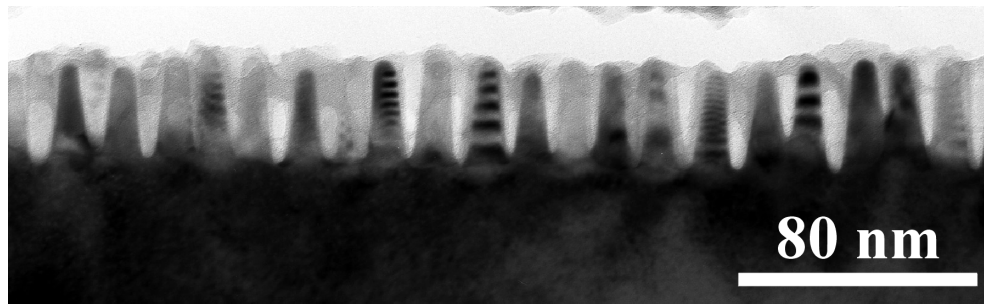


Abbildung 4.35: TEM-Querschnittsaufnahme von  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -Stäben nach 50 s  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  und 70 s  $\text{HBr}$ .

### 4.1.5.3 Ordnung der PS/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stabmasken

Die Herstellung einer PS-Stab-Maske wurde erstmalig innerhalb der vorliegenden Arbeit gezeigt. Aufgrund der geringen Bildqualität der AFM-Aufnahmen der PS-Stabarrays wurde eine Bildauswertung mit Bestimmung des Ordnungsgrades und des mittleren Gitterabstandes der PS-Stäbe mit Hilfe eines PS/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stabarrays auf Si durchgeführt, daß mit Hilfe einer PS-Stab-Maske strukturiert wurde. Im Folgenden wird anhand einer REM-Aufnahme von PS/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stäben auf Si die Ordnung mittels *PDF*, *ADF* und *FFT* charakterisiert sowie durch Bestimmung der relativen Halbwertsbreite  $\varepsilon$  aus *PDF* und *ADF* ein Maß für die Güte der Stabmasken definiert (s. Kap. 3.7.2). In Abb. 4.36 sind eine REM-Aufnahme und die auf dieser Aufnahme basierenden Ergebnisse der Bildauswertung dargestellt, in Tab. 4.2 werden die ermittelten Daten für Loch- und Stabmasken aus PS gegenübergestellt.

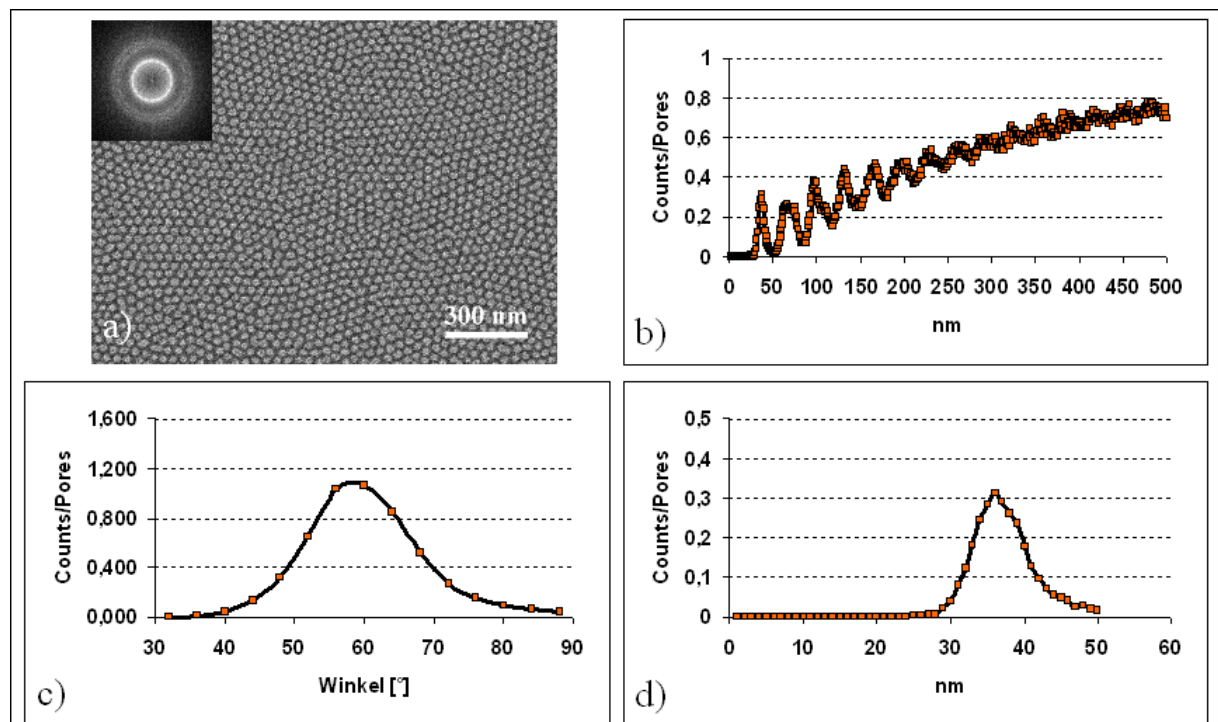


Abbildung 4.36: REM-Aufnahme einer PS-Stabmaske auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit dazugehörigem *FFT* (a) und der grafischen Darstellung der mittels Bildauswertung errechneten Daten (*PDF* (b+d) und *ADF* (c)).



## 4.1 Strukturen mit Sub-45nm-Abständen mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie

In Abb. 4.36a ist eine REM-Aufnahme eines PS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Stabarrays mit dazugehörigem *FFT* zu sehen. Zur Erstellung der *FFT* wurde ein quadratischer Bildausschnitt ( $1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$ ) aus Abb. 4.36a verwendet. Im Gegensatz zur PS-Loch-Maske (s. Kap. 4.1.1 und Abb. 4.2) sind Beugungsringe zu sehen, die auf einen konstanten mittleren Abstand zum nächsten Nachbarn und einen polykristallinen Ordnungsgrad hinweisen. Als Indiz für eine Korrelation zum übernächsten Nachbarn ist der zweite äussere Ring zu sehen. In Abb. 4.2b ist als Übersicht die Abstandsverteilung für nächste Nachbarn bis zu Stababständen von 500 nm dargestellt. Aufgrund der deutlichen Ausprägung von Maxima für weiter entfernte Stäbe ist eine langreichweitige Abstandsordnung zu erkennen. In Abb. 4.2d ist die entsprechende *PDF* für vorhandene Nachbarn bis 60 nm dargestellt. Es wurde ein mittlerer Abstand zum nächsten Nachbarn von 36 nm bestimmt. Die relative Halbwertsbreite für diese Verteilung liegt bei  $\varepsilon = 9,7 \%$ . Die errechnete Gitterkonstante von 36 nm korreliert mit dem Abstand, den zwei Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Stäbe in Abb. 4.33 im Mittel aufweisen. Die Gitterkonstante liegt mit 36 nm in einer Größenordnung, die basierend auf dem verwendeten Molekulargewicht erwartet wurde. Begründet werden können die doch signifikanten Abweichungen der Gitterkonstanten von Loch- und Stabmaske mit der Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln zur Herstellung der dünnen Filmen. Die beiden Blöcke aus PS und PMMA werden in Toluol und PGMEA unterschiedlich gut gelöst und damit die Kompatibilität der Blöcke zueinander während der Filmbildung beeinflusst. In Abb. 4.2c ist die *ADF* dargestellt. Hier ist ebenfalls eine enge Verteilung der Kurve zu sehen, die ihr Maximum bei 59° hat und ein  $\varepsilon$  von 12,6 % aufweist. In Tabelle 4.2 sind noch einmal die wichtigsten errechneten Werte der Bildauswertung von PS-Loch-Masken ( $M_n = 67 \text{ kg/mol}$ ) und PS-Stab-Masken ( $M_n = 70,7 \text{ kg/mol}$ ) zusammengefasst.

| Errechnete Daten            | PS-Loch-Maske | PS-Stab-Maske |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| mittlerer Porenabstand [nm] | 43            | 36            |
| $A_H$ [nm]                  | 3,2           | 3,5           |
| $\varepsilon$ [%]           | 7,4           | 9,7           |
| mittlerer Winkel [°]        | 60            | 59            |
| $A_H$ [°]                   | 7,0           | 7,3           |
| $\varepsilon$ [%]           | 11,6          | 12,6          |

**Tabelle 4.2:** Errechnete Daten aus der Realraumauswertung für Loch- und Stab-Masken basierend auf PS-*b*-PMMA.

## 4.2 Strukturen mit Sub-30nm-Abständen mittels PS-*b*-PVP + HABA-Lithografie

### 4.2.1 Geordnete zylindrische Strukturen in dünnen Filmen aus PS-*b*-PVP + HABA

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich mit dem Stoffsystem PS-*b*-PMMA sowohl Loch- als auch Stab-Masken herstellen lassen. Diese wurden erfolgreich als Lithografiemaske für eine Vielzahl von Substraten verwendet (s. Kap. 4.1 und 4.1.5). Die Auflösung der Masken hängt dabei auch vom Grad der Entmischung der Polymerblöcke der DBC ab. Wie schon in Kap. 2.2.1 erläutert, wird die Entmischung der beiden Phasen von dem Produkt aus  $\chi N$  bestimmt, wobei eine erste Entmischung ab einem kritischen Wert von  $\chi N_c = 10,5$  beobachtet wird.<sup>7</sup> Da  $\chi$  materialabhängig konstant ist, wird mit abnehmendem Molekulargewicht, also kleinerem  $N$ , das Produkt  $\chi N$  hin zu kleineren Werten verschoben und der Bereich des WSL wird erreicht. Die Kompatibilität der Blöcke nimmt zu. Für das Stoffsystem PS-*b*-PMMA liegt die untere Grenze für eine adäquate Entmischung der beiden Phasen bei  $M_n = 39$  kg/mol.<sup>47</sup> Eine Verringerung der Gitterabstände und Porendurchmesser der Lithografiemasken ist mit dem System PS-*b*-PMMA als dünnen Film nicht möglich. Es wurde in Kap. 2.2.3 bereits gezeigt, daß es eine Vielzahl an DBC-Systeme gibt, die basierend auf ihrer chemischen Natur kleinere  $\chi$  oder höhere repulsive Kräfte gegeneinander aufweisen.<sup>29,119,120</sup> Das Problem liegt in der schnellen, selektiven und einfachen Entfernung einer der beiden Blöcke. PS-*b*-PVP+HABA bietet hohe Ordnungsgrade durch hohe repulsive Kräfte und liefert Strukturen mit Abständen unter 30 nm. Zusätzlich läßt sich ein poröser Film durch selektive Extraktion von HABA herstellen.<sup>57</sup> In Abb. 4.37 ist die AFM-Aufnahme eines dünnen Filmes aus PS-*b*-PVP+HABA dargestellt.

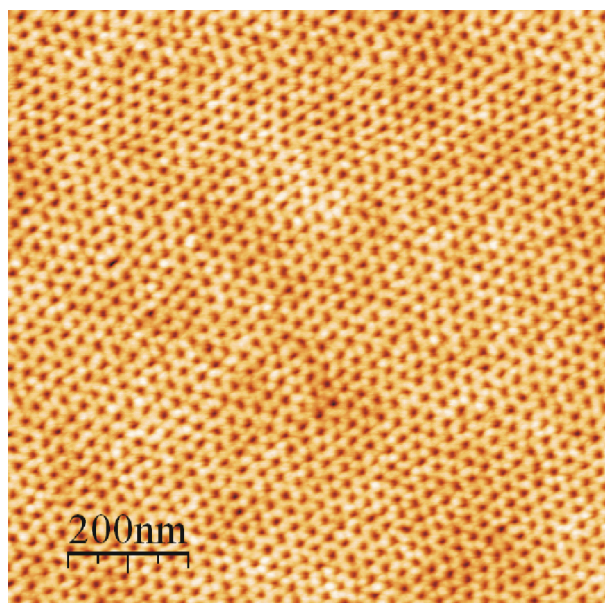
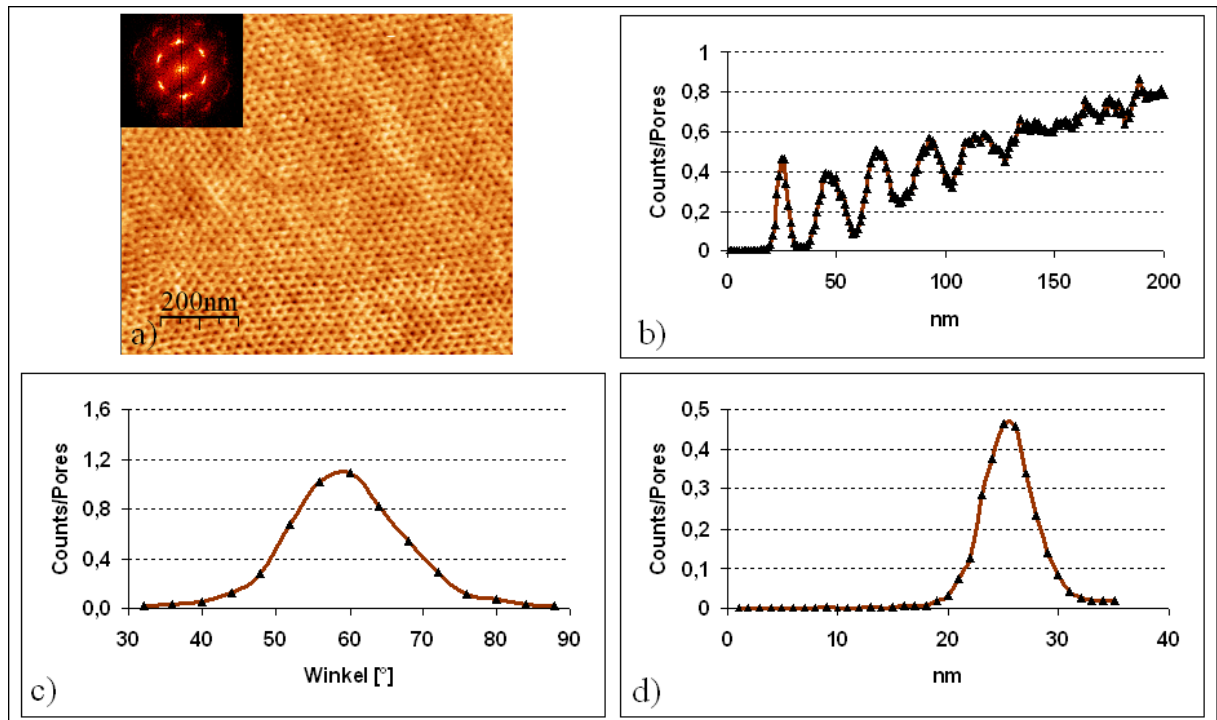


Abbildung 4.37: AFM-Aufnahme (Phasenbild) eines PS-*b*-PVP+HABA - Filmes auf Si.<sup>121</sup>

Das vom IPF in Dresden zur Verfügung gestellte Stoffsystem PS-*b*-PVP+HABA basiert auf dem Diblockcopolymer PS-*b*-PVP mit  $\phi_{PS} = 0,9$ . Im Vergleich zum Stoffsystem PS-*b*-PMMA ist keine Passivierung notwendig. Es wird durch Tauchbeschichtung ein Film erzeugt, der sich aufgrund der Volumenbrüche ( $\phi_{PVP} = 0,1$ ) aus PVP-Kugeln in einer PS-Matrix zusammensetzt (s. Kap. 2.2.1). Durch Zugabe des Additives HABA zur Polymerlösung werden die Volumenbrüche zu höheren Werten verschoben. HABA bildet mit dem PVP Wasserstoffbrücken aus und verschiebt den Volumenbruch der Minoritätsphase zu  $\phi_{PVP+HABA} = 0,3$ . Es entstehen PS-Filme mit zylindrischen Domänen aus PVP+HABA, wobei eine separate Phase aus HABA im PVP angenommen wird.<sup>81-83</sup> Das im PVP angereicherte HABA kann durch einfaches Tauchen in Methanol extrahiert werden. Somit ist ein poröser PS-Film als Loch-Maske verfügbar, dessen Poren mit PVP ausgekleidet sind und abhängig vom Molekulargewicht Gitterabstände unterhalb 30 nm aufweisen. Theoretisch sind mit diesem System Gitterabstände bis 10 nm möglich, woran zur Zeit gearbeitet wird. In der vorliegenden Arbeit wurden Filme mit einem Molekulargewicht von  $M_{n,PS-b-PVP} = 39,18$  kg/mol mit zylindrischen Domänen aus PVP+HABA senkrecht zur Oberfläche verwendet.

### 4.2.2 Ordnung der PS-*b*-PVP+HABA-Filme

Ein Vorteil von PS-*b*-PVP+HABA gegenüber PS-*b*-PMMA ist die Verkleinerung der Abstände der zylindrischen Strukturen in den Sub-30nm-Bereich. Außerdem liefert dieses Stoffsystem aufgrund höherer repulsiver Kräfte, abhängig von Substrateigenschaften und Lösungsmittel, hohe Ordnungsgrade.<sup>81</sup> Im Folgenden werden für die hergestellten Strukturen aus PS-*b*-PVP + HABA auf Si mittels *PDF*, *ADF* und *FFT* analog zu Kap. 4.1.1 und 4.1.3 verglichen und es wird eine Aussage über die Güte der Verteilungen durch Bestimmung der relativen Halbwertsbreite  $\varepsilon$  getroffen. In Abb. 4.38 sind eine AFM-Aufnahme und die auf dieser Aufnahme basierenden Ergebnisse der Bildauswertung dargestellt. In Abb. 4.38a ist eine AFM-Aufnahme eines porösen PS-*b*-PVP-Filmes nach der Extraktion von HABA mit dazugehöriger *FFT* zu sehen. Diese basiert auf einem quadratischen Bereich  $1 \times 1 \mu m^2$  aus Abb. 4.38a. Die hexagonale Anordnung der sechs Reflexe erster Ordnung zeigen, daß eine sehr gute Fernordnung und eine einheitliche Orientierung der Poren zueinander vorhanden sind. In Abb. 4.38b ist als Übersicht die Abstandsverteilung über den nächsten Nachbarn hinaus bis zu Porenabständen von 200 nm dargestellt. Aufgrund der sauberen und deutlichen Ausprägung von mehreren Maxima ist eine Korrelation und eine langreichweitige Abstandsordnung zu erkennen, was die *FFT*-Auswertung in Abb. 4.38a zusätzlich bestätigt. In Abb. 4.38d ist die entsprechende *PDF* für Nachbarn bis zu einem Abstand von 40 nm gezeigt. Aus dieser sehr eng verteilten Kurve wurde ein mittlerer Gitterabstand der Poren von 25 nm bestimmt. Die Halbwertsbreite liegt bei 2,4 nm, was einer relativen Halbwertsbreite von  $\varepsilon = 9,4 \%$  entspricht. In Abb. 4.38c ist die Winkelverteilung einer jeden Pore zu den umgebenden Nachbarporen grafisch dargestellt. Hier ist ebenfalls eine enge Verteilung der Kurve zu sehen, die ihr Maximum bei  $60^\circ$  hat und eine Halbwertsbreite von  $8,3^\circ$  aufweist, was einer relativen Halbwertsbreite von  $\varepsilon = 14,1 \%$  entspricht.



**Abbildung 4.38:** AFM-Aufnahme eines porösen PS-*b*-PVP-Filmes mit dazugehöriger *FFT* (a) und der grafischen Darstellung der mittels Bildauswertung errechneten Daten als *PDF* (b+d) und *ADF* (c).

In Tabelle 4.3 sind alle wichtigen errechneten Daten der Realraumauswertung für Loch-Masken basierend auf PS-*b*-PMMA ( $M_n = 67$  kg/mol) und PS-*b*-PVP+HABA ( $M_{n,PS-b-PVP} = 39,18$  kg/mol) auf Si zusammengefaßt.

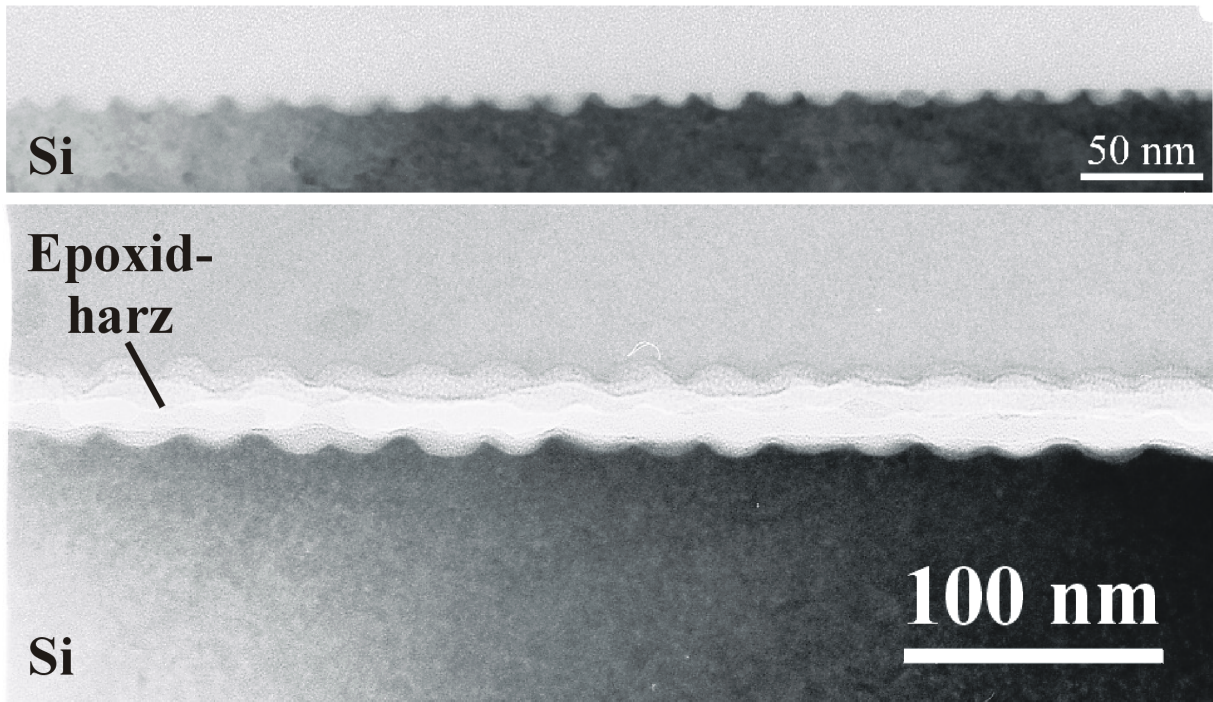
| Errechnete Daten            | PS- <i>b</i> -PMMA | PS- <i>b</i> -PVP+HABA |
|-----------------------------|--------------------|------------------------|
| mittlerer Porenabstand [nm] | 43                 | 25                     |
| $A_H$ [nm]                  | 3,2                | 2,4                    |
| $\varepsilon$ [%]           | 7,4                | 9,4                    |
| mittlerer Winkel [°]        | 60                 | 60                     |
| $A_H$ [°]                   | 7,0                | 8,3                    |
| $\varepsilon$ [%]           | 11,7               | 14,1                   |

**Tabelle 4.3:** Errechnete Daten aus der Realraumauswertung für Loch-Masken basierend auf PS-*b*-PMMA ( $M_n = 67$  kg/mol) und PS-*b*-PVP+HABA ( $M_{n,PS-b-PVP} = 39,18$  kg/mol).

Insgesamt kann festgestellt werden, daß der Ordnungsgrad für beide Polymersysteme sehr hoch ist. Porenabstände wurden ermittelt, die aufgrund des verwendeten Molekulargewichtes erwartet und bestätigt wurden. Außerdem weisen beide Polymersysteme eine enge Verteilung der Winkel einer Pore zu zwei Nachbarn bei 60° auf. Die innerhalb dieser Arbeit verwendete relative Halbwertsbreite  $\varepsilon$  zeigt, daß auf einem Si-Substrat mit PS-*b*-PVP+HABA ( $M_{n,PS-b-PVP} = 39,18$  kg/mol) ähnliche Ordnungsgrade erzielt werden wie mit PS-*b*-PMMA ( $M_n = 67$  kg/mol).

### 4.2.3 Musterübertragung durch Trockenätzen

Wie schon eingangs in diesem Kapitel erwähnt, ist das System PS-*b*-PMMA als Lithografiefolie bzgl. der Herstellung von Strukturen mit Gitterabständen von  $< 40$  nm ungeeignet. Für die Herstellung einer Loch-Maske wurden die in Kap. 4.2.1 beschriebenen Filme aus PS-*b*-PVP+HABA vor dem Trockenätzen zum selektiven Entfernen von HABA für 5 min in Methanol getaucht. In Abb. 4.39 sind TEM-Querschnittsaufnahmen von porösen Si dargestellt, die durch PS-*b*-PVP-Lithografie und Plasmaätzen ( $C_4F_8/Ar$  für 30 s) strukturiert wurden.

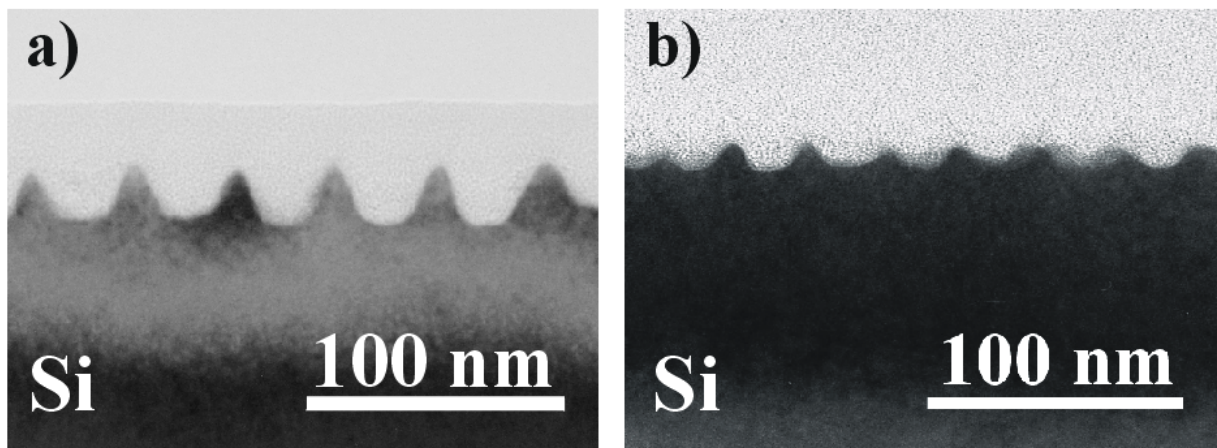


**Abbildung 4.39:** TEM-Querschnittsaufnahmen von mesoporösen Si.

Zu sehen sind zwei mesoporöse Si-Wafer. Für die untere Aufnahme wurden zwei strukturierte Si-Oberflächen gegeneinander geklebt (s. Kap. 3.6.3). Die Gitterkonstante zwischen zwei Poren liegt bei  $\sim 26$  nm, was mit dem durch Bildauswertung errechneten Abstand korreliert. Der Porendurchmesser  $D_P$  lässt sich aufgrund des leicht isotropen Ätzprofils nicht genau festlegen, kann aber auf 12 - 14 nm abgeschätzt werden und liegt damit etwas höher als der Wert der Loch-Maske ( $D_P = 8$  nm).<sup>57,81,82</sup> Für das teilweise unregelmäßige Ätzprofil in mesoporösem Si lassen sich verschiedene Gründe aufführen. Einerseits sind die Poren im PS noch mit PVP ausgekleidet (s. Kap. 4.2.1). PVP kann ein anderes Verhalten beim Plasmaätzen zeigen als PS. Die Gitterkonstante bleibt davon unberührt, der Durchmesser der Poren im Substrat kann sich im Gegensatz zur Loch-Maske vergrößern. Andererseits ist die TEM-Probenpräparation für Si mit Strukturabständen unterhalb 30 nm schwierig, Schwankungen in der Schichtdicke können zu unterschiedlichsten Abbildungs-Artefakten führen.

## 4.2 Strukturen mit Sub-30nm-Abständen mittels PS-*b*-PVP + HABA-Lithografie

Um einen Vergleich der erzielten Strukturgrößen zwischen PS-*b*-PMMA und PS-*b*-PVP zu ermöglichen, sind in Abb. 4.40 TEM-Aufnahmen (Querschnitt) von porösem Si dargestellt. Abb. 4.40 zeigt mesoporöses Si, welches mit PS-*b*-PMMA (Abb. 4.40a) und PS-*b*-PVP (Abb. 4.40b) strukturiert wurde (jeweils gleicher Maßstab). Die besonders in Abb. 4.40b ersichtliche unregelmäßige Darstellung/Anordnung der Poren ist weniger auf unregelmässiges Ätzen als auf Schwierigkeiten bei der Präparation geeigneter Probendicken für das TEM zurück zu führen (s. Kap. 3.6.3). Mitunter lassen sich “überlagerte“ Poren erkennen, die schon den nächsten Nachbarn senkrecht zur dargestellten Gitterkonstante zeigen. Zusammenfassend ist festzustellen, daß PS-*b*-PVP+HABA erstmalig erfolgreich als Lithografiemaske verwendet wurde. Zur Zeit wird versucht, weitere Substrate mit PS-*b*-PVP+HABA und Plasmaätzen zu strukturieren. Dabei kann u.a. auf die umfangreichen Erkenntnisse dieser Arbeit mit PS-*b*-PMMA zurückgegriffen werden. Erfahrungen und Parameter der PS-*b*-PMMA-Lithografie können theoretisch direkt auf das Stoffsystem PS-*b*-PVP+HABA übertragen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsmethodik, dem Aufbau der dispersen Phasen im PS und der erzielbaren Strukturgrößen bedarf es aber hier zusätzlicher Untersuchungen.



**Abbildung 4.40:** TEM-Querschnittsaufnahmen von mesoporösem Si: vorstrukturiert mit PS-*b*-PMMA (a) und PS-*b*-PVP+HABA (b).

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung ausgedehnter und hochgeordneter Strukturen im Sub-45nm Bereich wird aufgrund der physikalischen Einschränkungen herkömmlicher Lithografiemethoden in der Zukunft eine grosse Herausforderung darstellen. DBC stehen seit über 10 Jahren im Zentrum wissenschaftlicher Untersuchungen und sind gut verstanden. Der wissenschaftliche und industrielle Bedarf nach entwicklungsfähigen Alternativen zu konventionellen Lithografiertechniken, die ständigen Fortschritte in der Polymerchemie und ein zunehmendes Verständnis der Physik von DBC machen einen Einsatz als lithografische Masken für die Sub-45nm-Lithografie unumgänglich. Außerdem können DBC ohne zusätzliche Entwicklungen oder Anlagen direkt in bestehende Prozesse implementiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf einer Vielzahl von Substraten hochgeordnete Strukturen mit Abständen im Sub-45nm Bereich mittels PS-*b*-PMMA-Lithografie und im Sub-30 nm Bereich mittels PS-*b*-PVP+HABA-Lithografie hergestellt. Zusätzlich wurden erste Ansätze für mögliche Anwendungen aufgezeigt.

### Herstellung von porösen Systemen

Mit Hilfe der DBC-Lithografie wurden mesoporöse Filme und Substrate basierend auf PS-*b*-PMMA mit Strukturabständen im Sub-45nm-Bereich hergestellt. Hochgeordnete poröse Strukturen mit lateralen Abmessungen von mehreren  $100 \text{ nm}^2$  wurden erzeugt, was einer Dichte von ca. 60 Milliarden Poren pro Quadratcentimeter entspricht. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten mit PS-*b*-PMMA konnten geordnete Filme auf einer Vielzahl von Substraten wie Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , GaN oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt und die Musterübertragung mit Hilfe von Plasmaätzen in das unterliegende Substrat realisiert werden. Aspektverhältnisse bis zehn wurden dabei erzielt. Eine Anwendung in einem bereits bestehenden Projekt ist die Strukturierung eines "Silicon-On-Insulator"-Wafers (SOI) für die Optimierung eines Feldeffekttransistors (FET) in Zusammenarbeit mit dem IPF Dresden. Dabei mißt ein transistorbasierter Flußsensor Änderungen des elektrischen Feldes an der Sensoroberfläche aufgrund veränderter Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums und Änderungen der Ladungsträgerkonzentrationen. Hiermit wird Bewegung einer Flüssigkeit und/oder Bewegung von Objekten in einer Flüssigkeit aufgrund der resultierenden Änderungen des Widerstandes detektiert.<sup>88</sup> Die Vorstrukturierung mit Hilfe von PS-*b*-PMMA und PS-*b*-PVP+HABA liefert eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche, was zu einer erhöhten Sensivität dieses Sensors führen soll. Eine weitere Anwendung für mesoporöses Si/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit Aspektverhältnissen  $> \text{fünf}$  (s. Kap. 4.1.1.3) ist die Nutzung als Templat für Zellstrukturen<sup>122</sup> oder zur Herstellung von hierarchischen Polymerstab-Arrays.<sup>123</sup>

Geordnetes poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ein vielgenutztes Templat für Benetzungs- und Infiltrationsprozesse.<sup>74,110</sup> Eine hochinteressante Anwendung für Sub-45nm-Lithografie ist die Vorstrukturierung von Al für einen anschliessenden Anodisationsschritt. Es wurde mesoporöses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit hochgeordneten Strukturen ab den ersten Nanometern hergestellt. Durch die Vorstrukturierung läßt sich der zweite Anodisationsschritt einsparen. Die erzielbaren Porenabstände und -durchmesser wurden bisher von der Auflösung konventioneller Lithografiertechniken limitiert, die Porenabstände von  $\geq 100$  nm lieferte.<sup>76,77</sup> Es wurde eine Verringerung der Gitterkonstante von selbstgeordnetem mesoporösem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 65 nm auf 43 nm erzielt. Der Einfluss der PS-*b*-PMMA-Lithografie und die Qualität der erzeugten porösen Strukturen wurde durch Bildauswertung quantitativ belegt. Die entsprechenden Daten lieferten eine fundierte Bildauswertung im Real- und Fourierraum von porösen PS-Filmen, DBC-vorstrukturiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Referenzproben von selbstgeordnetem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neben der Zeit- und Kostenersparnis dieser Vorstrukturierung ist eine weitere interessante Anwendung in der Herstellung von hochgeordneten porösen dünnen Al-Filme auf Si für optische Messungen zu sehen.<sup>124</sup> Die Übertragung des klassischen Zweistufen-Prozesses auf dünne Al-Filme mit wenigen Mikrometern Dicke ist nicht möglich, da keine optimalen Bedingungen für die Selbstorganisation aufgrund der geringen Dicke des Al bestehen.<sup>125</sup> Die DBC-Lithografie ersetzt den ersten Anodisationsschritt und ermöglicht dadurch hochgeordnete, mesoporöse dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf einem Trägersubstrat.

Das große Potenzial der DBC-Lithografie basiert auf der Möglichkeit der Reduzierung der Strukturgrößen in den Sub-45nm-Bereich. Die Grenze der Mikrophasenseparation des Stoffsystems PS-*b*-PMMA wird thermodynamisch bei einem Molekulargewicht von  $M_n = 39$  kg/mol erwartet, was Strukturgrößen von ca. 25 nm im Abstand liefert. Bisher wurde nur die Herstellung von einem ein  $\mu\text{m}$ -dicken PS-*b*-PMMA-Filmen ( $M_n = 39$  kg/mol) mit mikrophasenseparierten PMMA-Zylindern gezeigt.<sup>47</sup> Für eine weitere Verkleinerung der Strukturen wurde das vom IPF in Dresden zur Verfügung gestellte Stoffsystem PS-*b*-PVP+HABA verwendet.<sup>57,81-83</sup> Es konnte erstmals erfolgreich die Verwendung von PS-*b*-PVP+HABA als Lithografiemaske gezeigt und am Beispiel Si erste Strukturen im Sub-30nm-Bereich erzeugt werden. Dadurch konnte das aufgezeigte Potenzial von PS-*b*-PMMA in dieser Arbeit durch PS-*b*-PVP+HABA erweitert werden. Zur Zeit werden weitergehende Versuche durchgeführt, mittelfristig wird die Vorstrukturierung von Al im Sub-30nm-Bereich für einen nachfolgenden Anodisationsschritt angestrebt.

### **Herstellung von Nanopartikel und Nanostab-Arrays mit Gitterkonstanten im Sub-45nm-Bereich**

Parallel zur Herstellung von mesoporösen Filmen und Substraten wurden basierend auf PS-*b*-PMMA Nanopartikel- und Nanostab-Arrays mit Abständen im Sub-45nm-Bereich hergestellt. Es wurde erstmals die Herstellung von hochgeordneten PS-Stab-Arrays gezeigt und diese als Lithografie-Maske verwendet. Durch die Kombination mit Plasmaätzen konnten Stabstrukturen aus Si und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hergestellt werden.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stäbe mit einem Abstand von 36 nm wurden weiter als Ätzmaske genutzt und Si-Stäbe mit Aspektverhältnissen von fünf hergestellt.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  läßt sich



---

auf einer Vielzahl von Substraten leicht abscheiden und bietet damit ein breites Anwendungsfeld.<sup>98</sup> Ein weiterer Vorteil für derart hergestellte Nanostab-Arrays ist die gleichmäßige Höhe der Strukturen. Bei späterer technischer Nutzung sind einheitliche Größen der Stäbe erwünscht, was bei Stab-Masken abhängig vom verwendeten Ätzschritt gewährleistet werden kann.

Ein zusätzliches Einsatzgebiet für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stäbe ist die Herstellung eines Imprint-Stempels zur Vorstrukturierung von Al. Ein geeignetes Stab-Array wurde einerseits durch direkte Strukturierung mittels PS-Stab-Arrays von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erzielt. Andererseits wurde ein Ni-Replikat eines porösen PS-Filmes durch elektrochemische Abscheidung hergestellt. Einfachheit, Vielseitigkeit und Kostenersparnis konnten damit demonstriert werden. Der Einsatz als Imprint-Stempel zur Vorstrukturierung von Al wird zur Zeit gerade untersucht.

Neben der Herstellung eines Ni-Replikates von einem porösen PS-Film wurde auch die Funktionalisierung von mesoporösen Si/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit Gold gezeigt. In den Kavitäten aus Si und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konnten robuste, temperaturstabile und hochgeordnete Goldnanopartikel-Arrays für das geordnete Wachstum von Nanostäben, für die Sensorik, die Plasmonik oder die Katalyse hergestellt werden.<sup>5,98,109</sup> Die erzielte laterale Dichte liegt bei  $6,87 \cdot 10^{10}$  Goldpunkten pro  $\text{cm}^2$ . Durch die Verwendung von PS-*b*-PVP+HABA als Loch-Maske lassen sich sowohl Dichte als auch Ordnung der resultierenden Goldpunkte erhöhen. Es können geordnete Nanopartikel-Arrays von verschiedenen Elemente (Cr, Al) auf unterschiedlichen Substraten hergestellt werden. Am Beispiel von Au in mesoporösen Si wurde in dieser Arbeit die Funktionsweise des Prinzip dargestellt.

## Fazit

Die Verwendung von DBC als Ätzmaske führt zu einer kostengünstigen und vielseitig einsetzbaren Lithografiertechnik für eine Vielzahl von Materialien. Im Bestreben nach immer kleineren Strukturen bieten DBC eine Alternative zu konventionellen Lithografiertechniken. Die Strukturgrößen und Abstände, die in dieser Arbeit erzielt wurden, liegen z.T. weit unter der heute mit konventionellen Methoden erzielbaren Auflösung. Theoretisch lassen sich die einzelnen Polymerblöcke beliebig in ihrer Länge einstellen, Gitterabstände von 10 nm sind vorstellbar. In Verbindung mit Trocken- oder Nassätzen lassen sich so mesoskopische Strukturen herstellen, die neue Eigenschaften aufweisen.<sup>5</sup> Als Beispiele sollen hier magnetische und elektronische Speicheranwendungen<sup>13</sup> oder Strukturen mit einer hohen spezifischen Oberfläche für die Sensorik<sup>88</sup> genannt werden. Gezielte Manipulation und Adressierung im Sub-45nm-Bereich sind sowohl in der heutigen Mikrosystemtechnik als auch in Verbindung mit chemischen, biologischen oder medizinischen Anwendungen von großem Interesse. Der große Vorteil dieser Methode ist die Flexibilität und ihr weitreichendes Potenzial, sowohl für wissenschaftliche als auch für industrielle Anwendungen.

---

## Literatur

1. Hoffknecht, A.; Wechsler, D. *Physik-Journal* **2005**, *4*, 43 – 46.
2. <http://public.itrs.net/>, 2006.
3. Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. *Polymer* **2003**, *44*, 6725 – 6760.
4. Segalman, R. *Mat. Science and Engineering R* **2005**, *48*, 191 – 226.
5. Hawker, C.; Russell, T. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 952 – 966.
6. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602 – 1617.
7. Bates, F.; Frederickson, G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525 – 557.
8. Plantenberg, T.; Förster, S. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 712 – 739.
9. Klok, H.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217 – 1229.
10. Krausch, G.; Magerle, R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1579 – 1583.
11. Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P.; Register, R.; Adamson, D. *Science* **1997**, *276*, 1401 – 1404.
12. Lammertink, R.; Hempenius, M.; Chan, V.; Thomas, E.; Vancso, G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 429 – 434.
13. Cheng, J.; Ross, C.; Chan, V.; Thomas, E.; Lammertink, R.; Vansco, G. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1174 – 1178.
14. Cheng, J.; Ross, C.; Thomas, E.; Smith, H.; Vancso, G. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3657 – 3659.
15. Cheng, J.; Ross, C.; Thomas, E.; Smith, H.; Vancso, G. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1599 – 1602.
16. Cheng, J.; Mayes, A.; Ross, C. *Nature Mater.* **2004**, *3*, 823 – 828.
17. Li, R.; Dapkus, P.; Thompson, M.; Jeong, W.; Harrison, C.; Chaikin, P.; Register, R.; Adamson, D. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1689 – 1691.
18. Guarini, K.; Black, C.; Milkove, K.; Sandstrom, R. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 2784 – 2788.
19. Guarini, K.; Black, C.; Zhang, Y.; Kim, H.; Sikorski, E.; Babich, I. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 2788 – 2792.
20. Black, C.; Guarini, K.; Sandstrom, R.; Yeung, S.; Zhang, Y. *Mat. Res. Symp. Proc.* **2002**, *728*, S.4.9.1 – S.4.9.8.
21. Black, C.; Guarini, K. *J. Poly. Sci. A* **2004**, *42*, 1970 – 1975.
22. Köhler, M. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*; Wiley-VCH: 1998.

23. Schulz, M. *Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der UV- und Röntgentiefenlithographie*, Thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2003.
24. Rothschild, M.; Bloomstein, T.; Efremow, N.; Fedynyshyn, T.; Fritze, M.; Pottebaum, I.; Switkes, M. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 942 – 946.
25. Stamm, U.; Schwoerer, H.; Lebert, R. *Physik Journal* **2002**, *1*, 33 – 39.
26. Erfurth, W. *persönliche Mitteilung*; Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle: 2005.
27. Kimmel, P. *Präparation lateral strukturierter magnetischer Schichten mittels Laser-Interferenz-Lithographie*, Thesis, Universität Kaiserslautern, 1997.
28. Walsh, M. *Nanostructuring Magnetic Thin Films Using Interference Lithography*, Thesis, Department of Electrical Engineering and Computer Science, MIT, Boston, 2000.
29. Ruzette, A.; Leibler, L. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 19 – 31.
30. Hamley, I. *Developments in block copolymer science and technology*; Wiley: 2004.
31. Cowie, J. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*; Vieweg: 1997.
32. Stenert, M. *Entwicklung binärer und ternärer Polymerblends auf der Basis von Polymethylmethacrylat, Poly(n-butylacrylat), Polystyrol und deren Diblockcopolymeren*, Thesis, Universität GH Essen, 2000.
33. Lodge, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 265 – 273.
34. Knoll, A. *Equilibrium and Dynamic Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers*, Thesis, Universität Bayreuth, 2003.
35. Strobl, G. *The Physics of Polymers, Concepts for Understanding their Structures and Behavior*; Springer: 1997.
36. de Gennes, P. *Review of Modern Physics* **1985**, *57*, 827 – 863.
37. Bucknall, D. *Nanolithography and patterning techniques in microelectronics*; Woodhead Publishing Limited: 2005.
38. Gourianova, S. *Strukturelle and thermodynamische Parameter der Phasenmorphologie ultradünner Diblockcopolymerschichten untersucht mittels Rasterkraftmikroskopie*, Thesis, Technische Universität Clausthal, 2003.
39. Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T.; Hawker, C. *Science* **1997**, *275*, 1458 – 1460.
40. Huang, E.; Rockford, L.; Russell, T.; Hawker, C. *Nature* **1998**, *395*, 757 – 758.
41. Mansky, P.; Pitsikalis, M.; Mays, J.; Hawker, C.; Russell, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6810 – 6813.
42. Ryu, D.; Shin, K.; Drockenmuller, E.; Hawker, C.; Russell, T. *Science* **2005**, *308*, 236 – 239.

- 
43. Xu, T.; Hawker, C.; Russell, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6178 – 6182.
  44. Guarini, K.; Black, C.; Yeung, S. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1290 – 1294.
  45. Jeong, U.; Ryu, D.; Kim, J.; Kim, D.; Wu, X.; Russell, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 10126 – 10129.
  46. Jeong, U.; Ruy, D.; Koh, D.; Kim, J.; Goldbach, J.; Kim, D.; Russell, T. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 533 – 536.
  47. Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kästle, G.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science* **2000**, *290*, 2126 – 2129.
  48. Yang, X.; Peters, R.; Solak, H.; Cerrina, F.; Nealey, P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9575 – 9582.
  49. Edwards, E.; Montague, M.; Solak, H.; Hawker, C.; Nealey, P. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1315 – 1319.
  50. Stoykovich, M.; Müller, M.; Kim, S.; Solak, H.; Edwards, E.; de Pablo, J.; Nealey, P. *Science* **2005**, *308*, 1442 – 1446.
  51. Kim, S.; Solak, H.; Stoykovich, M.; Ferrier, N.; de Pablo, J.; Nealey, P. *Nature* **2003**, *424*, 411 – 414.
  52. Register, R. *Nature* **2003**, *424*, 378 – 379.
  53. Segalman, R.; Yokoyama, H.; Kramer, E. *Nature* **2001**, *13*, 1152 – 1155.
  54. Kim, S.; Misner, M.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 226 – 231.
  55. Li, H.; Huck, W. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1633 – 1636.
  56. Asakawa, K.; Hiraoka, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 6112 – 6118.
  57. Tokarev, I. *Ordnung in Dünnen Filmen von Diblock-Copolymeren durch Supramolekulare Strukturierung*, Thesis, Technische Universität Dresden, 2004.
  58. Goulon, G.; Russell, T.; Deline, V.; Green, P. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2581 – 2589.
  59. Alexe, M.; Hesse, D. *J. Mater. Science* **2006**, *1*,.
  60. Harrison, C.; Park, M.; Chaikin, P.; Register, R.; Adamson, D. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, *16*, 544 – 552.
  61. Jeong, U.; Ruy, D.; Koh, D.; Kim, J.; Goldbach, J.; Kim, D.; Russell, T. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 533 – 536.
  62. Peng, J.; Xuan, Y.; Wang, H.; Yang, Y.; Li, B.; Han, Y. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 11163 – 11170.
  63. Choi, D.; Jeong, J.; Kwon, K.; Jung, H.; Shin, S.; Yang, S. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 970 – 974.

64. Hitchon, W. *Plasma Processes for Semiconductor Fabrication*; Cambridge University Press: 1999.
65. Larmer, F.; Schilp, A. *Patent (Robert Bosch GmbH) DE 4241045, US 5501893, US 4855017, US 4784720 und EP 6225285*.
66. Blauw, M.; Craciun, G.; Sloof, W.; French, P.; van der Drift, E. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 3106 – 3110.
67. Martin, C. *Science* **1994**, *266*, 1961 – 1966.
68. Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R. B.; Nielsch, K.; Schilling, J.; Choi, J.; Gösele, U. *Science* **2002**, *296*, 1997.
69. Lee, K.; Park, S.; Mirkin, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3048 – 3050.
70. Lee, W.; Alexe, M.; Nielsch, K.; Gösele, U. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3325 – 3327.
71. Lee, W.; Scholz, R.; Nielsch, K.; Gösele, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6050 – 6054.
72. Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* **1995**, *268*, 1466 – 1468.
73. Masuda, H.; Yamada, H.; Satoh, M.; Asoh, H.; Nakao, M.; Tamamura, T. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2770 – 2772.
74. Nielsch, K. *Hochgeordnete Ferromagnetische Nano-Stabensembles - Elektrochemische Herstellung und Magnetische Charakterisierung*, Thesis, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, 2002.
75. Jessensky, O.; Müller, F.; Gösele, U. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1173 – 1175.
76. Choi, J. *Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications*, Thesis, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, 2003.
77. Matsui, Y.; Nishio, K.; Masuda, H. *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44*, 7726 – 7728.
78. Li, A.; Müller, F.; Gösele, U. *Electrochemical & Solid-State Letters* **2000**, *3*, 131 – 134.
79. Liu, C.; Datta, A.; Wang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 120 – 122.
80. Trent, J.; Scheinbeim, J.; Couchman, P. *Macromolecules* **1983**, *16*, 589 – 598.
81. Sidorenko, A.; Tokarev, I.; Minko, S.; Stamm, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12211 – 12216.
82. Tokarev, I.; Sidorenko, A.; Minko, S.; Stamm, M. *Polymeric Materials: Science Engineering* **2004**, *90*, 292 – 293.
83. Tokarev, I.; Sidorenko, A.; Minko, S. *Polymer Preprints* **2005**, *46*, 740 – 741.
84. Watts, O. *Transactions of The American Electrochemical Society* **1916**, *29*, 395.
85. Lee, W.; Ji, R.; Ross, C.; Gösele, U.; Nielsch, K. *unpublished*.

- 
86. Meyer, E.; Hug, H.; Bennewitz, R. *Scanning Probe Microscopy - The lab on a tip*; Springer: 2004.
  87. Hillebrand, R. *persönliche Mitteilung*; Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle: 2006.
  88. Truman, P.; Uhlmann, P.; Stamm, M. *eingereicht*.
  89. Tong, H.; Jansen, H.; Gadgil, V.; Bostan, C.; E.Berenschot,; van Rijn, C.; Elwenspoek, M. *Nano Lett.* **2004**, 4, 283 – 287.
  90. Gudiksen, M.; Lieber, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8801 – 8802.
  91. Cui, Y.; Lauhon, L.; Gudikson, M.; Wang, J.; Lieber, C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2214 – 2216.
  92. Kolb, F. *Wachstum und Charakterisierung von Siliziumnanodrähten*, Thesis, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, 2005.
  93. Huang, M.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. *Science* **2001**, 292, 1897 – 1899.
  94. Fan, H.; Fleischer, F.; Lee, W.; Nielsch, K.; Scholz, R.; Zacharias, M.; Gösele, U.; Dadgar, A.; Krost, A. *Superlattices and Microstructures* **2004**, 36, 95 – 105.
  95. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 7, 801 – 802.
  96. Schmid, G.; Corain, B. *Europ. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081 – 3089.
  97. Göring, P.; Pippel, E.; Hofmeister, H.; Wehrspohn, R.; Steinhart, M.; Gösele, U. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1121 – 1125.
  98. Hernandez-Velez, M. *Thin Solid Films* **2006**, 495, 51 – 63.
  99. Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 95 – 105.
  100. Bardotti, L.; Jensen, P.; Hoareau, A.; Treilleux, M.; Cabaud, B. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 4694 – 4697.
  101. Jensen, P. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1695 – 1735.
  102. Lewis, L.; Jensen, P.; Combe, N.; Barrat, J. *Phys. Rev. B.* **2000**, 61, 16084 – 16090.
  103. Whitney, A.; Myers, B.; van Dyne, R. *Nanoletters* **2004**, 8, 1507 – 1511.
  104. Tan, B.; Sow, C.; Koh, T.; Chin, K.; Wee, A.; Ong, C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11100 – 11109.
  105. Hochbaum, A.; Fan, R.; Yang, P. *Nano Lett.* **2005**, 5, 457 – 460.
  106. Gao, D.; He, R.; Carraro, C.; Howe, R.; Yang, P.; Maboudian, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4574 – 4575.

107. Schmidt, V.; Senz, S.; Gösele, U. *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 445 – 450.
108. Schmidt, V.; Senz, S.; Gösele, U. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 931 – 935.
109. Zschech, D.; Kim, D.; Milenin, A.; Hopfe, S.; Scholz, R.; Göring, P.; Hillebrand, R.; Senz, S.; Hawker, C.; Russell, T.; Steinhart, M.; Gösele, U. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2122 – 2126.
110. Steinhart, M. *Nanoröhren durch Benetzung poröser Template*, Thesis, Philipps-Universität Marburg, 2003.
111. Konovalov, V.; Zangari, G.; Metzger, R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1949 – 1951.
112. Guo, W.; Johnson, D. *Physical Review B* **2003**, *67*, 075411-1 – 075411-5.
113. Gerlach, C. *Räumliche und zeitliche Instabilitäten in einem technischen Prozess - Elektropolieren von Messing*, Thesis, Universität Bremen, 2002.
114. Caicedo-Martinez, C.; Koroleva, E.; Thompson, G.; Skeldon, P.; Shimizu, K.; Habazaki, H.; Hoellrigl, G. *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34*, 405 – 408.
115. Guo, D.; Hou, S.; Shen, Z.; Zhao, X.; Liu, W.; Xue, Z. *Chin. Phys. Lett.* **2002**, *19*, 385 – 388.
116. Yuzhakov, V. V.; Takhistov, P.; Miller, A.; Changa, H. *Chaos* **1999**, *9*, 62 – 77.
117. Lohrengel, M. *Mater. Sci. and Eng.* **1993**, *R11*, 243 – 294.
118. Dersch, R.; Greiner, A.; Steinhart, M.; Wendorff, J. H. *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 26 – 35.
119. Horvat, A.; Lyakhova, K.; Sevink, G.; Zvelindovsky, A.; Magerle, R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1117 – 1126.
120. Sundrani, D.; Darling, S.; Sibener, S. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 273 – 276.
121. *AFM-Aufnahme wurde vom IPF Dresden zur Verfügung gestellt* .
122. Hirata, I.; Iwata, H.; Ismael, A.; Iwasaki, H.; Yukimasa, T.; Sugihara, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, 6441 – 6442.
123. Huber, G. *Nanoscale adhesion of individual gecko spatulae explored by atomic force microscopy*, Thesis, Universität Stuttgart, 2006.
124. Kanamori, Y.; Hane, K.; Sai, H.; Yugami, H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 142 – 143.
125. Sander, M.; Tan, L. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 393 – 397.

# A. Danksagung

Diese Arbeit entstand zwischen Juni 2003 und Mai 2006 am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle und ich möchte diese Seiten dazu nutzen, den Leuten zu danken, die direkt oder indirekt am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren.

Herrn Prof. Ulrich Gösele danke ich für die Möglichkeit und Unterstützung innerhalb seiner Abteilung diese Arbeit anfertigen zu dürfen. Dank seines steten Vertrauens und der umfassenden Unterstützung und Förderung, vor allem was die externe Präsentation meiner Ergebnisse betrifft, war es mir möglich, auch außerhalb von Kaffeeseminar und Retreat, wertvolle Erfahrungen sammeln zu können.

Innerhalb dieser Doktorarbeit gab es drei Menschen, die besonderen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten und diese sollen deshalb hier besonders erwähnt werden:

Zum Einen danke ich Herrn Dr. Martin Steinhart für die federführende Betreuung und permanente Diskussionsbereitschaft dieser Arbeit. Seine ständigen Ideen und Unterstützung trugen entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Zum Zweiten möchte ich Herrn Dr. Alexey Milenin für sämtliche Arbeiten im Reinraum danken. Unter anderem dank seiner Erfahrung und ständigen Diskussionsbereitschaft konnten in dieser kurzen Zeit eine Vielzahl an Ergebnissen erzielt und optimiert werden.

Und zum Dritten bin ich Frau Cornelia Sklarek zu tiefst zu Dank verpflichtet. Durch ihre stete Hilfe und Unterstützung hat sie ein zügiges Weiterarbeiten erst möglich gemacht.

Für die Einarbeitung in das Stoffsystem PS-*b*-PMMA sowie die Bereitstellung von diversen "Passivierungspolymeren" möchte ich mich bei Herrn Dr. Dong Ha Kim vom MPI für Polymerforschung (Mainz), Herrn Prof. Craig Hawker von der University of California (Santa Barbara) und Herrn Prof. Thomas Russell von der University of Massachusetts (Amherst) danken.

Für die Einarbeitung, Unterstützung und Hilfe in Bezug auf Al und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> danke ich Herrn Dr. Jinsub Choi, Frau Kathrin Schwirn und Herrn Silko Grimm sowie zusätzlich Herrn Dr. Woo Lee für die Ni-Abscheidungen.

Für die Zusammenarbeit und Kooperation, vor allem im Bezug auf das Stoffsystem PS-*b*-PVP+HABA, danke ich Herrn Yiming Sun, Frau Dr. Petra Uhlmann, Frau Dr. Katja Kretschmer und Herrn Prof. Manfred Stamm vom IPF in Dresden.

Herrn Dr. Roland Scholz danke ich für die TEM-Aufnahmen und deren kritischen Diskussionen. Bei Frau Sigrid Hopfe und Frau Claudia Münx bedanke ich für die exzellente Präparation der TEM-Proben.



---

Herrn Dr. Stephan Senz, Herr Dr. Frank Müller, Frau Dr. Silke Christiansen, Herrn Dr. Wilfried Erfurth, Herrn Dr. Peter Werner, Frau Dr. Petra Göring, Herrn Dr. Marin Alexe und Herrn Dr. Kornelius Nielsch vom MPI Halle sowie Herrn Prof. Thurn-Albrecht von der MLU Halle danke ich für die vielen wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen.

Bei Herrn Dr. Reinald Hillebrand möchte ich mich für die umfangreiche Einführung, Hilfe und Unterstützung bei der Bildauswertung bedanken.

Frau Elisabeth Pätzold und Herrn Matthias Schiffner danke ich für alle Arbeiten im und um das Fotolabor, Frau Anneliese Kroder und Frau Andrea Amm für den reibungslosen Ablauf im Fotoshop und die ausgezeichneten Poster. Bei Frau Karin Scheerschmidt und Herrn Dr. Helmut Höche bedanke ich mich für die Unterstützung und Hilfe, vor allem bei der Beschaffung schwer zugänglicher Literatur.

Ein dickes Dankeschön gilt auch der Verwaltung, der Elektronik- und Feinmechanik-Werkstatt, der IT-Gruppe sowie der Hausverwaltung. Frau Dr. Monika Kämpfe danke ich für die Organisation und Unterstützung während der "International Max Planck Research School". Frau Dr. Ulrike Rehn und Herrn Franz Reischer danke ich für die unzähligen Tipps bei LaTeX.

Für eine schöne, abwechslungsreiche und vor allem lustige Zeit möchte ich mich bei folgenden oben noch nicht genannten Kolleginnen und Kollegen bedanken: Andreas Langner, Torsten Geppert, Johannes Hohlbein, Antje Ebensing, Jan Bauer, Frank Fleischer, Dr. Stefan Richter, Dr. Cecile Jamois, Dr. Yun Luo, Dr. Sven Matthias, "Rös'chen", Dr. Honjin Fan, Dr. Florian Kolb, Sina Swatek, Ran Ji, Luise Schubert, Lili Zhao, Dr. Xin Chen, Markus Geuss, Dr. Thomas Wilhelm, Dr. Mato Knez, Volker Schmidt, Claudia Büttner, Dr. Carsten Tieg und Pati.

Dank gilt auch der Mittwoch-Fussball-Truppe für die praktische Alternative zum Labor und die sportliche Leitung.

Zuletzt möchte ich den Menschen danken, die mir das alles letztendlich möglich gemacht haben. Für die aufopferungsvolle Unterstützung auf den vielen Wegen, die ich bis zu diesem Punkt gehen mußte, bedanke ich mich bei meinen Eltern und Großeltern, meinem Bruder und besonders bei meiner Freundin Claudia.

## B. Symbole und Abkürzungen

|                        |  |
|------------------------|--|
| $\varepsilon$          | relative Halbwertsbreite   |
| $\varepsilon_{PDF,PS}$ | relative Halbwertsbreite einer <i>PDF</i> für eine PS-Loch-Maske                                   |
| $\mu m$                | Mikrometer   |
| $\lambda$              | Wellenlänge  |
| $\phi$                 | Volumenbruch   |
| $\phi_A$               | Volumenbruch der Komponente A  |
| $\phi_B$               | Volumenbruch der Komponente B  |
| $\phi_{MMA}$           | Volumenbruch von Methylmethacrylat   |
| $\phi_{PS}$            | Volumenbruch von Polystyrol  |
| $\phi_{PVP}$           | Volumenbruch von Polyvinylpyridin  |
| $\phi_{PVP+HABA}$      | Volumenbruch von Polyvinylpyridin + HABA   |
| $\phi_S$               | Volumenbruch von Styrol  |
| $\chi$                 | Flory-Huggins-Segmentwechselwirkungsparameter  |
| $\chi N$               | Produkt aus Segmentwechselwirkungsparameter $\chi$ und<br>Gesamtpolymerisationsgrad $N$            |
| $\chi N_c$             | kritisches Produkt aus Segmentwechselwirkungsparameter $\chi$ und<br>Gesamtpolymerisationsgrad $N$ |
| <i>ADF</i>             | Winkelverteilungsfunktion  |
| AFM                    | Rasterkraftmikroskopie (engl. „Atomic Force Microscope“)   |
| $A_H$                  | Halbwertsbreite  |
| Al                     | Aluminium  |
| $Al_2O_3$              | Aluminiumoxid  |
| $A_{Max}$              | Abstand oder Winkel mit der größten maximalen Häufigkeit   |
| Ar                     | Argon  |
| Au                     | Gold   |
| bcc                    | kubisch-raumzentriert (engl. “ <i>body-center-cubic</i> “)   |
| $BCl_3$                | Bortrichlorid  |
| BMBF                   | Bundesministerium für Bildung und Forschung  |
| $C_2H_5OH$             | Ethanol  |
| $C_4F_8$               | Octafluorocyclobutan   |
| $CHCl_3$               | Chloroform   |
| $CH_2Cl_2$             | Dichlormethan  |
| $CH_3COOH$             | Essigsäure   |
| $CHF_3$                | Trifluormethan   |

---

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| Cr                             | Chrom   |
| CrO <sub>3</sub>               | Chromsäure  |
| d                              | Periode oder vollständige Ausbildung einer Mikrostruktur  |
| DBC                            | Diblockcopolymer  |
| DC                             | Gleichspannung (engl. "Direct Current")   |
| D <sub>P</sub>                 | Porendurchmesser  |
| D <sub>INT</sub>               | Gitterkonstante   |
| <i>EBL</i>                     | Elektronenstrahl-Lithografie  |
| et al.                         | und andere (lat. Abkürzung)   |
| eV                             | Elektronenvolt  |
| F                              | Fluor   |
| FET                            | Feldeffekttransistor  |
| <i>FFT</i>                     | Fouriertransformierte   |
| GaN                            | Galiumnitrid  |
| H <sub>2</sub> O               | Wasser  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | Wasserstoffperoxid  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Schwefelsäure   |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | Borsäure  |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Phosphorsäure   |
| <i>h</i>                       | Filmdicke   |
| h                              | Stunde  |
| HABA                           | 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure   |
| HBr                            | Bromwasserstoff   |
| HClO <sub>4</sub>              | Perchlorsäure   |
| HF                             | Flusssäure  |
| ICP                            | engl. "Inductiv Coupled Plasma"   |
| <i>IL</i>                      | Interferenzlithografie  |
| IPF                            | Leibniz-Institut für Polymerforschung   |
| ITRS                           | engl. "International Technology Roadmap for Semiconductors"   |
| K                              | Kelvin  |
| KOH                            | Kaliumhydroxid, als wässrige Lösung Kalilauge   |
| LPCVD                          | chemische Abscheidung aus der Dampfphase bei niedrigem Druck<br>(engl. "Low-Pressure-Chemical-Vapour-Deposition") |
| M                              | Molekulargewicht  |
| M <sub>n</sub>                 | zahlenmittleres Molekulargewicht  |
| M <sub>n,PS</sub>              | zahlenmittleres Molekulargewicht von PS   |
| M <sub>n,PS-b-PVP</sub>        | zahlenmittleres Molekulargewicht von PS- <i>b</i> -PVP  |
| M <sub>n,PVP</sub>             | zahlenmittleres Molekulargewicht von PVP  |
| M <sub>W</sub>                 | massenmittleres Molekulargewicht  |
| MHz                            | Megahertz   |
| min                            | Minuten   |
| MMA                            | Methylmethacrylat   |

---

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| MOCVD                              | metallorganisch-chemische Abscheidung aus der Dampfphase<br>(engl. "Metalorganic Chemical Vapor Deposition") |
| $N$                                | Gesamtpolymerisationsgrad  |
| N                                  | Newton   |
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | Natriumtetraborat  |
| nm                                 | Nanometer  |
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | Natriumborat   |
| NaOCl                              | Natriumhypochlorid   |
| ODT                                | engl. "Order-Disorder Transition"  |
| OL                                 | Optische Lithografie   |
| PDF                                | Paarverteilungsfunktion  |
| PGMEA                              | Propylenglycolmonomethyletheracetat  |
| PMMA                               | Polymethylmethacrylat  |
| PS                                 | Polystyrol   |
| PS- <i>b</i> -PB                   | Poly(styrol- <i>block</i> -butadien)   |
| PS- <i>b</i> -PFS                  | Poly(styrol- <i>block</i> -ferrocenylsilan)  |
| PS- <i>b</i> -PI                   | Poly(styrol- <i>block</i> -isopren)  |
| PS- <i>b</i> -PMMA                 | Poly(styrol- <i>block</i> -methylmethacrylat)  |
| PS- <i>b</i> -PVP                  | Poly(styrol- <i>block</i> -vinylpyridin)   |
| P( <i>S-r</i> -BCB- <i>r</i> -MMA) | Poly(styrol- <i>ran</i> -benzocyclobuten- <i>ran</i> -methylmethacrylat)                                     |
| PS- <i>r</i> -PMMA                 | Poly(styrol- <i>ran</i> -methylmethacrylat)  |
| PVP                                | Polyvinylpyridin   |
| RE                                 | Rückstreuelektronen  |
| REM                                | Rasterelektronenmikroskopie  |
| $R_G$                              | Gyrationsradius  |
| rpm                                | engl. "rotation per minute"  |
| $\text{RuO}_4$                     | Rutheniumtetroxid  |
| S                                  | Styrol   |
| s                                  | Sekunde  |
| Saphir                             | Monokristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  |
| SE                                 | Sekundärelektronen   |
| Si                                 | Silicium   |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$            | Siliciumnitrid   |
| $\text{SiO}_2$                     | Siliciumdioxid   |
| $\text{SF}_6$                      | Schwefelhexafluorid  |
| SSL                                | engl. "Strong Segregation Limit"   |
| TEM                                | Transmissionselektronenmikroskopie   |
| $T_G$                              | Glastemperatur   |
| $T_{G,PMMA}$                       | Glastemperatur von PMMA  |
| $T_{G,PS}$                         | Glastemperatur von PS  |
| $T_{S,Toluol}$                     | Siedetemperatur von Toluol   |
| $T_{S,PGMEA}$                      | Siedetemperatur von PGMEA  |

---

|       |   |
|-------|---|
| $U_A$ | Anodisationspotential                   |
| V     | Volt                                    |
| VLS   | Vapor-Liquid-Solid-Methode              |
| vol-% | Volumenprozent                          |
| W     | Watt                                    |
| w-%   | Gewichtsprozent                         |
| WSL   | engl. " <i>Weak Segregation Limit</i> " |

# C. Publikationsliste

## C.1 Veröffentlichungen

- **Evaluation of the thermo-oxidative characteristics of greases by Pressurized Differential Scanning Calorimetry**  
P. Hamblin, S. Laemlin P. Rohrbach, J. Reyes-Gavilan, D. Zschech, EUROGREASE 5, S.6 – 13 (2004).
- **Diameter-dependence of the morphology of PS-*b*-PMMA nanorods confined within ordered porous alumina templates**  
Y. Sun, M. Steinhart, D. Zschech, R. Adhikari, G. H. Michler, U. Gösele, MACROMOL. RAPID COMMUN. 26, S. 369 – 375 (2005).
- **High-Temperature Resistant, Ordered Gold Nanoparticle Arrays**  
D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, P. Göring, S. Senz, C. J. Hawker, T. P. Russell, R. Hillebrand, M. Steinhart, U. Gösele, NANOTECHNOLOGY 17, S. 2122 – 2126 (2006).

## C.2 Konferenzbeiträge

- **Prepatterning of substrates for electrochemical etching**  
D. Zschech, D. H. Kim, S. Hugger, T. Thurn-Albrecht, M. Steinhart, U. Gösele, 7th International Conference on Nanostructured Materials, Wiesbaden, 20.-24.06.2004, Poster.
- **Prepatterning of substrates for electrochemical etching**  
D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, M. Steinhart, U. Gösele, Polymerwerkstoffe 2004, Halle/Saale, 29.09.-01.10.2004, Poster.
- **Prepatterning of substrates by diblock copolymer lithography**  
D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, P. Göring, S. Senz, M. Steinhart, U. Gösele, 342. WE-Heraeus-Seminar “Science and Technology of Inorganic Nanowires and Nanotubes“, Bad Honnef, 14.-16.02.2005, Poster.
- **Mesoporous materials by diblock copolymer lithography**  
D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, P. Göring, S. Senz, M. Steinhart, U. Gösele, 69th DPG Annual Meeting, Berlin, 04.-09.03.2005, Vortrag.

- **Mesoporous materials by diblock copolymer lithography**  
D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, P. Göring, S. Senz, M. Steinhart, U. Gösele, MRS Spring Meeting, San Francisco, 28.03.-01.04.2005, Vortrag.
- **Prepatterning of substrates by diblock copolymer lithography**  
D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, P. Göring, S. Senz, C. J. Hawker, T. P. Russell, M. Steinhart, U. Gösele, 21st ANNUAL MEETING OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY, Leipzig, 19.-23.06.2005, Vortrag.
- **Nanostrukturierung am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Beispiele und Anwendungen**  
D. Zschech, Wissenschaftstage 2005 der FH-Lausitz, Senftenberg, 24.11.2005, Vortrag (eingeladen).
- **Mesoporous materials by diblock copolymer lithography**  
D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, P. Göring, S. Senz, C. J. Hawker, T. P. Russell, M. Steinhart, U. Gösele, Nanofair 2005, Dresden, 29.-30.11.2005, Poster.

## D. Tabellarischer Lebenslauf

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Name                    | Danilo Zschech   |
| Geburtsdatum            | 27. Dezember 1978  |
| Geburtsort              | Hoyerswerda  |
| Familienstand           | ledig  |
| Staatsangehörigkeit     | deutsch  |
| <hr/>                   |  |
| 1997                    | Abitur am Kreislichen Gymnasium, Kamenz  |
| Nov. 1997 – Aug. 1998   | Wehrdienst im 6./ InstBtl 410, Hennickendorf   |
| Sept. 1998 – Okt. 2002  | Studium der Verfahrenstechnik an der FH-Lausitz, Senftenberg   |
| April 2002 – Sept. 2002 | Diplomarbeit bei der Novartis Pharma AG, Basel:<br>Evaluierung der Möglichkeiten und Grenzen der FSD-/<br>Sprühtrocknungstechnologie in der pharmazeutischen Industrie                                 |
| Okt. 2002               | Abschluss als Dipl.-Ing. (FH) für Verfahrenstechnik  |
| Okt. 2002 – März 2003   | Nachdiplompraktikum bei der Ciba Spezialitätenchemie AG,<br>Basel: Evaluation of the thermo-oxidative characteristics of<br>greases by Pressurized Differential Scanning Calorimetry                   |
| Juni 2003 – April 2006  | Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,<br>Halle: Hochgeordnete Strukturen im Sub-45nm-Bereich<br>mittels Diblockcopolymer-Lithografie -<br>Strukturierung und Funktionalisierung |
| Juni 2003               | Zulassung als Doktorand am Fachbereich Ingenieurwissen-<br>schaften der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg   |
| seit September 2005     | Mitglied der “International Max Planck Research School for<br>Science and Technology of Nanostructures“  |



## **E. Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere hiermit, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur, Hilfsmittel oder der in der Danksagung genannten Quellen angefertigt zu haben. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines Doktorgrades vorgelegt worden.

Danilo Zschech

Halle (Saale), im Mai 2006