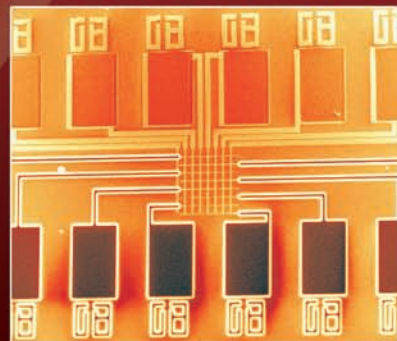
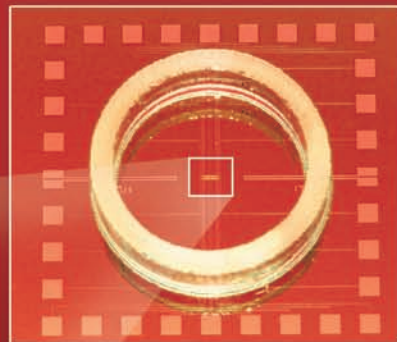
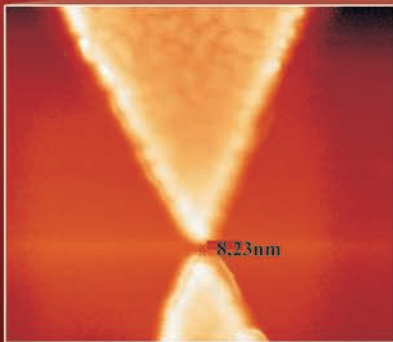


Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden: Mizellen-Deposition, Template- Wachstum und Nanogaps

Stephan Kronholz



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Festkörperforschung (IFF)
Elektronische Materialien (IFF-6)

Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden: Mizellen-Deposition, Template- Wachstum und Nanogaps

Stephan Kronholz

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Informationstechnik / Information Technology Band / Volume 15

ISSN 1433-5514

ISBN 978-3-89336-478-7

Bibliografische Information Der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber Forschungszentrum Jülich GmbH
und Vertrieb: Zentralbibliothek, Verlag
 D-52425 Jülich
 Telefon: 02461 61-5368 · Telefax: 02461 61-6103
 e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2007

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Informationstechnik / Information Technology Band / Volume 15

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2007)

ISSN 1433-5514

ISBN 978-3-89336-478-7

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL) unter
<http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Ing. R. Waser möchte ich für die Aufnahme an sein Institut und für die Betreuung der Doktorarbeit danken. Neben seinen Anregungen und Ideen, gab er mir die Gelegenheit meine eigenen Vorstellungen umzusetzen und diese auf diversen Tagungen zu präsentieren. Herrn Prof. U. Simon danke ich für das Übernehmen des Korreferats und die tatkräftige Unterstützung seiner Arbeitsgruppe durch das Bereitstellen der eingesetzten Goldnanopartikel.

Frau Dr. Ing. S. Karthäuser bin ich für ihre intensive Betreuung als Gruppenleiterin der Molekularelektronik sehr dankbar. Ohne ihre Anregungen und Unterstützung wäre die Arbeit in dieser Form nicht entstanden.

Herrn Dipl. Ing. B. Lüssem und Herrn Dipl. Ing. L. Müller-Meskamp danke ich für die gute Zusammenarbeit; die fruchtbaren Diskussionen und die absolut unkomplizierte Herangehensweise an Probleme. Das gemeinsame Zusammensitzen und Philosophieren war wunderbar.

Großen Dank schulde ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Festkörperforschung für ihre Hilfsbereitschaft und für das freundliche Arbeitsklima. Die exzellente Zusammenarbeit war eine wichtige Voraussetzung für das Entstehen dieser Arbeit. Nur durch die gute Einweisung an allen Geräten und durch die zuverlässige Arbeit an den Aufdampf- und Sputteranlagen waren diese Ergebnisse möglich (Danke Hans und Holger).

Ich bedanke mich auch bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Schichten und Grenzflächen (ISG) für die Unterstützung und Zusammenarbeit. Von den Mitarbeitern des ISG möchte ich Herrn Dr. A. van der Hart für das „Schreiben“ mit dem System des Elektronenstrahlschreibers besonders hervorheben und danken. Ebenso möchte ich Herrn PD Dr. Th. Wandlowski erwähnen, der mit seiner Arbeitsgruppe die elektrochemischen Versuche durchgeführt hat.

Meinen Eltern danke ich, dass Sie mir meine Ausbildung ermöglicht haben und mir Hinweise zum Fertigstellen dieser Arbeit gegeben haben. Meiner Freundin gilt besonderer Dank für Ihre Gelassenheit und die Tatsache, dass sie mir auch in hektischen Zeiten den Rücken freigehalten hat.

Jülich, September 2006

Stephan Kronholz

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Erhöhung der Integrationsdichte von Speicherbauelementen. Erzielt wurde dies durch das Einbinden von neuartigen Materialien mit erhöhter Funktionalität und durch Verkleinerung der Strukturdimensionen unter Zuhilfenahme von neuartigen Strukturierungstechniken. Drei unterschiedliche Ansätze wurden verfolgt:

- 1.) Die industriennahe Herstellung von resistiv schaltenden Speicherelementen wurde durch die Abscheidung von binären oder ternären oxidischen Materialien zwischen zwei gekreuzten Leiterbahnebenen („Crossbar-Array“) realisiert.
- 2.) Mittels selbstorganisierter Diblock-Copolymer Mizell-Templates wurden TiO_2 -Kristallisationskeime für ternäre Oxide ohne Lithographie hergestellt. Die Strukturdimensionen des Templates wurden zunächst auf eine oxidische Dünnschicht übertragen und letztendlich zur Herstellung von 30nm Perowskit-Nanostrukturen mit natürlichen Wachstumsflächen verwendet.
- 3.) Durch den Einsatz von Elektronenstrahl-Lithographie wurden Elektrodenpaare mit einem Abstand von nur 8nm zueinander erzeugt. Die Dimensionen der Elektrodenpaare, ihre Zuverlässigkeit auch in flüssigem Medium und die Möglichkeit von Drei-Elektroden-Anordnungen machen sie interessant zur Kontaktierung von nanoelektronischen Bauelementen.

Summary

This work is motivated by the aim to realize a higher integration density for storage elements in tomorrow's microelectronic devices. This is achieved on the one hand by the application of novel materials with increased functionality and on the other hand through shrinking the device dimensions with the help of new structuring techniques. Three different approaches are studied:

- 1.) It is shown that the overall integration of binary or ternary oxidic materials between a crossbar array allows the realization of resistively switching RAMs within a CMOS process flow.
- 2.) TiO_2 crystallization seeds are realized without standard lithography methods to provide a predefined way for the integration of the resistively switching materials. Self-assembled diblock-copolymer micelles are used as a hard mask in a CMOS-like process flow.
- 3.) To offer the possibility for studying candidates of future molecular electronics a prototype chip is realized. With the help of electron beam lithography the distance of two nanoelectrodes was reduced to 8nm. The narrow dimensions of the gap, the possibility to introduce a third electrode (quasi gate electrode) and the excellent behavior in liquid environment enables a good starting point for the electrical characterization of future nanoelectronic elements.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	VII
Einleitung	1
1 Integration von resistiven Materialien und TiO₂-Nanopunkten in Speichermatrizen	5
1.1 Überlegungen zu Resistiven Speichermatrizen (Abschätzungen)	5
1.2 Schaltverhalten in resistiven Materialien	7
1.3 Integration von BST nach dem „Top-Down“-Verfahren	9
1.3.1 Prototypen-Design	10
1.3.2 Realisierung der Speichermatrizen nach dem „Top-Down“-Verfahren	12
1.3.3 Elektrische Charakterisierung der Crossbar-Strukturen	16
1.3.4 Bewertung der resistiven Speichermatrix nach dem „Top-Down“-Verfahren	18
1.4 Template basierte Herstellung von BST-Nanokristalliten	19
1.4.1 Elektronenstrahl-lithographisch definierte TiO ₂ -Nanopunkte	19
1.4.2 Herstellung von BST-Nanokristalliten	20
1.5 Hydrogen Silsesquioxan als Isolationsmatrix	21
1.5.1 Ein neues Material als Isolationsmatrix: Hydrogen Silsesquioxan	22
1.5.2 Die Einbettung von TiO ₂ Nanopunkten in eine Isolationsmatrix	24
1.5.3 Strukturieren von Hydrogen Silsesquioxan	27
1.5.4 Kontaktieren der in Hydrogen Silsesquioxan eingebetten Strukturen	28
1.6 Diskussion	30
1.7 Zusammenfassung und Ausblick	32
2 Strukturierung mit Diblock- Copolymer Mizell Templates	35
2.1 Motivation	35
2.2 Selbstorganisation von Diblock-Copolymeren	37
2.2.1 Diblock-Copolymer Mizellen in Lösung	37
2.2.2 Mizellare Monofilme auf Substratoberflächen	39
2.2.3 Vorarbeiten zur experimentellen Durchführung	41
2.3 Strukturaufklärung in Lösung	43

2.3.1	Aufbau der Neutronenkleinwinkelanlage KWS-1	43
2.3.2	Theorie der Neutronenstreuung	45
2.3.3	Auswertung des Kleinwinkelexperimentes	47
2.3.4	Auswertung der Neutronenstreuung an Diblock-Copolymer Lösungen	48
2.3.5	Dynamische Lichtstreuversuche an Diblock-Copolymer Lösungen	52
2.3.6	Technische Realisierung der Dynamischen Lichtstreuversuche	53
2.3.7	Auswertung der Dynamischen Lichtstreuversuche an Diblock-Copolymer Lö- sungen	53
2.4	Herstellung von Nanokristalliten über selbstorganisierenden Masken	55
2.4.1	Preparation und Charakterisierung von Substratoberflächen	55
2.4.2	Selbstorganisation von Diblock-Copolymer Mizellen auf unterschiedlichen Sub- stratoberflächen	56
2.4.3	Entfernen der Diblock-Copolymere und Reduktion der Goldsalze	59
2.4.4	Herstellen von TiO ₂ -Kristallisationskeimen und Abscheidung von Bleititanat (PbTiO ₃)	62
2.5	Diskussion	66
2.6	Zusammenfassung und Ausblick	71
3	Realisierung eines Nanogap-Chips	75
3.1	Motivation	75
3.2	Grundlagen der elektrochemischen Zelle	77
3.3	Strukturierungstechniken	80
3.3.1	Direkte Strukturierung: Grundlagen der Elektronenstrahl-Lithographie	80
3.3.2	Elektronenstrahlempfindliche Resiste (Chemische Prozesse und Proximity Effekt)	84
3.3.3	Eingesetzter Zweilagigen-Fotolack	88
3.3.4	Indirekte Strukturierungstechnik: Optische Lithographie	90
3.3.5	Reaktives Ionenätzen	92
3.4	Anforderungen an das Design	94
3.5	Herstellungsrouten und Beschreibung des Nanogap-Chips	95
3.5.1	Herstellung des Nanogap-Chips	95
3.5.2	Verschiedenste Formvarianten für Nanoelektroden	99
3.5.3	Unterschiedliche Passivierungs-Schichten	101
3.5.4	Elektrochemische Zelle mit Nanoelektroden	103
3.6	Ergebnisse	104
3.6.1	Elektrodenanordnungen und Form-Varianten	104
3.6.2	Reproduzierbarkeit / Strukturierungs-limit	106
3.6.3	Beständigkeit der unterschiedlichen Passivierungs-Schichten	110
3.6.4	Sub-2nm Abstand zwischen Nanoelektroden	112
3.7	Diskussion	115

3.8	Zusammenfassung und Ausblick	118
4	Messungen an Gold-Nanopartikel-Anordnungen	121
4.1	Motivation	121
4.2	Mathematische Beschreibung von Tunnelkontakten	122
4.2.1	Quantisierungsbedingungen und Coulomb-Blockade	122
4.2.2	Theorie des Einzel-Elektron-Transistors	125
4.2.3	Zweidimensionale Anordnung von Tunnelkontakten und erste Abschätzungen	127
4.3	Organisation von Goldnanoclustern	128
4.3.1	Charakterisierung der verwendeten Goldnanopartikel	129
4.3.2	Nanopartikel Depositions Vorrichtungen und Versuchsaufbau für Coulomb-Blockade Messungen	132
4.3.3	Coulomb-Blockade Messungen in Goldnanostrukturen	134
4.4	Diskussion	139
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	141
5	Ein Blick in die Zukunft	145
	Literaturverzeichnis	149

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

AFM		-	Atomic Force Microscope
A_{spot}		-	Elektronenquerschnitt
A_0		-	Kathodenmaterial abhängige Richardson Konstante
BSE		-	BACL SCatering Elektrons
BST		-	Barium Stronium Titanat
b_{min}		-	kleinste auflösbare Struktur
CBRAM		-	Conductive Bridge Random Access Memory
CAD		-	Computer Aided Design
cd		-	critical dimensions
CE		-	Counter Eelectrode
CSD		-	Chemical Solution Deposition
CMOS		-	Complementary MetalOxide Semiconductor
CMP		-	Chemical Mechanical Polishing
CVD		-	Chemical Vapor Deposition
D		-	Durchmesser der Quellenlinse
d		-	Schichtdicke des aufgeschleuderten Fotolacks
D_0		-	Fotosensitivität
DRAM		-	Dynamic Random Access Memory
d_s		-	Schrittweite
d_{work}		-	Arbeitsabstand
D_2O		-	schweres Wasser
ECR		-	Electron Cyclotron Resonanz
E_{kin}		-	kinetische Energie
F		-	die in einer Technologiegeneration minimal beherrschbare Strukturabmessung
f		-	Fokus der Quellenlinse
G		-	Anzahl der Spaltvorgänge pro Elektronenenergie
HCl		-	Chlorwasserstoff
HDPE		-	High Density Polyethylen
HSQ		-	Hydrogen Silsesquioxan
ITRS		-	International Technology Roadmap for Semiconductors
I_{aus}		-	Streuintensität

I_B	-	Ausschaltstrom
I_{ein}	-	Einschaltstrom
I_q	-	Streuintensität
I_p	-	Belichtungsintensität
J	-	Stromdichte
J_0	-	maximale Stromdichte
k	-	Wellenvektor
k_1	-	Prozessparameter für die Beschaffenheit des Fotolacks
m	-	Molekulargewicht
L	-	Beladung der Diblock-Copolymer Mizellen
LaB_6	-	Kathodenmaterial Lanthanhexaborid
MBE	-	M olecule B eam E pitaxie
M_e	-	mittleres Molekulargewicht der Spaltvorgänge
M_0	-	Molekulargewicht vor der Belichtung
MIBK	-	Methylisobutylketon
MOSFET ...	-	M etall O xid S emiconductor F eldeffekt T ransistor
$m_{neutron}$	-	Masse eines Neutrons
n	-	Brechungsindex
NA	-	Numerische Aperatur
N_A	-	Avogadro-Konstante
$PbTiO_3$	-	Bleititanat
PECVD	-	P lasma E nhanced C hemical V apour D eposition
P_f	-	Funktion der Belichtungsintensität
PFM	-	P iezo F orce M icroscope
PLD	-	P ulsed L aser D eposition
PMMA	-	P oly m ethyl m etha a crylat
PMMA/MAA	-	P oly m ethyl m etha a crylat- m etha a crylic a cid
$P(q)$	-	Formfaktor
PS	-	Polystyrol
P2VP	-	Poly(2-vinylpyridin)
PZT	-	Bleizirkonat-Titanat
RE	-	R eference E lectrode
REM	-	R aster E lektronen M ikroskop
RIBE	-	R eactive I on B eam E tching
RIE	-	R eactive I on E tching
RMS	-	R oot M ean S quare (gemittelte Oberflächenrauigkeit)
RTA	-	R apid T hermal A nnaling
R_G	-	Gyrationsradius
R_j	-	Abtragate des Entwicklers

r_0	- Standardabweichung
s	- Abstand der Probe zur Maske
SE	- S ekundär E lektronen
SEM	- S canning E lectron M icroscope
$S(q)$	- Strukturfaktor
$\sin\Theta$	- Öffnungswinkel der Quellenlinse
SOI	- S ilicon o n I solator
T	- Arbeitstemperatur
TEM	- T ransmission E lectron M icroscope
TiO_x	- Titanoxid
t_{spot}	- Zeitdauer
U_{lese}	- Auslesespannung
V	- Probenvolumen
V_{probe}	- Volumen einer Probe
WE	- W orking E lectrode
W_{el}	- Elektronenenergie
XPS	- X-Ray Photoelectron Spectroscopy
α	- Primärstrahldurchmesser
β	- detektierbarer Austrittswinkel der Rückstreuелеktronen
γ	- Kontrast
η	- Verhältnis zwischen Rückstreu- und Vorwärtsstreuung
η_M	- mittlere Anzahl der Spaltvorgänge pro Polymerkette
ε	- absorbierte Elektronenenergie pro Volumeneinheit
ε_0	- Dielektrizitätskonstante
ε_r	- relative Dielektrizitätskonstante
ϕ	- Austrittsarbeit
λ	- Wellenlänge
λ_0	- durchschnittliche Wellenlänge
ρ	- Dichte eines Materials

Einleitung

Im Jahr 1965 schon sagte der Wissenschaftler Gordon Moore voraus, dass sich die Anzahl der Transistoren pro Chip alle 24 Monate verdoppeln würde. Diese Vorhersage gilt bis heute für die Entwicklung von Arbeitsspeichern und ist als „Moore’s Law“ bekannt.

Industriell hergestellte CMOS (CMOS = Complementary Metal Oxide Semiconductor) Schaltungen verfügen derzeit schon über weit mehr als 100 Millionen Transistoren/Chip. Die Weiterentwicklung der Bauteildichte hängt dabei von sehr präzisen Vorgaben ab. Dazu werden in einem periodischen Abstand durch Wissenschaftler und Industrievertreter bevorstehende Probleme und deren theoretische Lösung in der „ITRS-Roadmap“ (ITRS = International Technology Roadmap for Semiconductors) diskutiert und als Empfehlung für die Industrie zusammengefasst [1].

Derzeit werden die Bestandteile eines Transistors über eine Vielzahl von optischen Lithographieschritten nach dem „Top-Down“-Verfahren hergestellt. Dieses Verfahren beinhaltet zuerst die Realisierung von makroskopischen Strukturen und anschließend werden hieraus kleinste Strukturen hergestellt.

Year of Production	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2012	2013	2015	2016	2018
Technology Node		hp90			hp65			hp45		hp32		hp22	
DRAM													
DRAM ½ Pitch	100	90	80	70	65	57	50	45	35	32	25	22	18
Contact in Resist	130	110	100	90	80	70	60	55	45	40	35	30	25
Contact after Etch	115	100	90	80	70	65	55	50	35	30	25	21	18
Overlay	35	32	28	25	23	21	19	18	14	12.8	10	8.8	7.2
CD control	12.2	11.0	9.8	6.6	8.0	7.0	6.1	5.5	4.3	3.9	3.1	2.7	2.2

Abbildung 1: Tabellarischer Auszug aus der ITRS Roadmap. Die Zahlen geben die erforderlichen bzw. beherrschbaren Strukturdimensionen in nm an. Erkennbar ist die Problematik mit Hilfe lithographischer Methoden Fotolacke jeglicher Art zu strukturieren. Für die gelb hervorgehobenen Felder sind bereits industrielle Ansätze vorhanden, die jedoch noch umgesetzt werden müssen. Für die roten Felder fehlt bisher jegliche industriennahe Lösung.

Die weitere Entwicklung in der Mikro- und Nanotechnologie kann aber nur durch gänzlich neue Technologien und Integrationsmöglichkeiten vorangetrieben werden. Dies liegt daran, dass bisher stark optimierte Techniken, wie zum Beispiel die optische Lithographie, in dem Bereich unterhalb von circa 50nm aufgrund ihrer wellenspezifischen Auflösungsgrenze nicht mehr einsetzbar sind. Dass alternative Möglichkeiten zur Strukturierung von Fotolacken und Oberflächen dringend notwendig sind, wird in der Abb.1 aufgezeigt. Der Auszug aus der aktuellen ITRS-Roadmap zeigt auch die Tatsache, dass zur Zeit weder theoretische und technologische Lösungen vorhanden sind, um im industriellen Maßstab Strukturelemente kleiner als 65nm in Fotolack zu übertragen. Aber nicht nur die ungelösten technologischen Herausforderungen sondern auch physikalische Grenzen scheinen die stetige Verkleinerung der Bauteildimensionen etwa im Jahr 2016 zu stoppen. Heutige MOSFETs (MOSFET = Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors) sind etwa 90nm groß. In den nächsten Jahren soll, laut „ITRS-Roadmap“ eine Verkleinerung der Strukturabmessungen von bis zu 45nm erreicht werden. Eine Verkleinerung der heutigen Speicherzellen-Bauform ist unterhalb von 45nm wegen physikalischer Grenzen (Durchbruchverhalten; Kopplungsverhalten und Wärmeabfuhr) jedoch nur sehr schwer zu erreichen. Das Verhalten des Bauelements im stromdurchflossenen Zustand wird bei einer stetigen Verkleinerung immer mehr von Quanteneffekten bestimmt. Immer höhere Integrationsdichten auf dem Chip führen auch zu einem drastischen Anstieg der Wärmeentwicklung. Eine schnellere Alterung der Bauelemente und damit ein frühzeitiger Ausfall des gesamten Chips ist die Folge [2].

Das Ziel dieser Arbeit war die Erhöhung der Integrationsdichte von Speicherbauelementen zum Einen durch das Einbinden von neuartigen Materialien mit erhöhter Funktionalität und zum Anderen durch Verkleinerung der Strukturdimensionen unter Zuhilfenahme von neuartigen Strukturierungstechniken. Als Strukturierungstechniken wurden drei unterschiedliche Herstellungsrouten erarbeitet und eingefahren:

- 1.) Die template basierte Abscheidung von Perowskiten an vordefinierten Titanoxid-Nanopunkten, die mit Hilfe von Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt wurden.
- 2.) Nanostrukturierung mittels selbstorganisierter Diblock-Copolymer Mizellen.
- 3.) Herstellung von Nanoelektroden, die mittels elektrochemischer Abscheidungstechnik bis auf 2nm zueinander angenähert werden konnten und somit für die Kontaktierung von Makromolekülen oder Nanoclustern geeignet sind.

Durch die drei unterschiedlichen Herstellungsrouten konnten realisierte Bauteile in teilweise funktionsfähige Prototypen integriert werden. Die einzelnen Prototypen stellen dabei mögliche Kandidaten für die jeweiligen Herstellungsgenerationen dar. Reproduzierbare Strukturdimensionen bis circa 2nm werden schon jetzt in etwa den Anforderungen für das Jahr 2020 gerecht. In Abb.2 werden die in der Arbeit erzielten Strukturdimensionen und Prototypen gegenüber der Zeit aufgetragen, um einen Vergleich zu heutigen Standards zu ermöglichen.

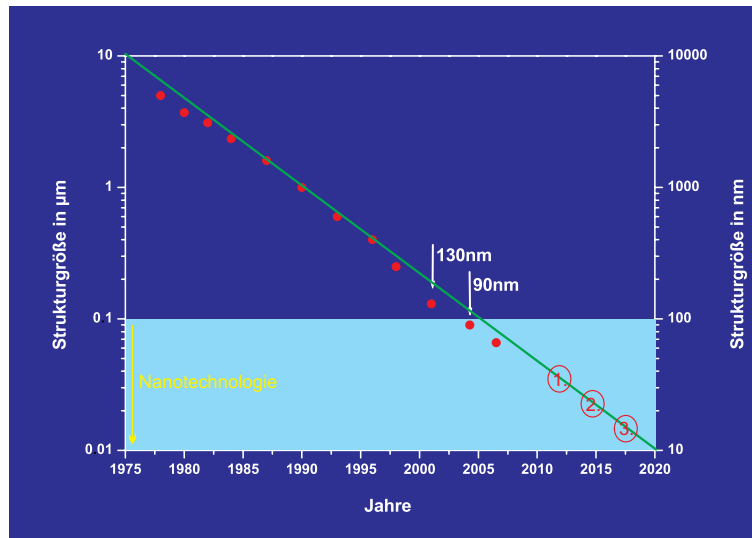


Abbildung 2: Graphische Darstellung der bisher erzielten Strukturgrößen. Bei gleichbleibender Entwicklung werden im Jahr 2020 Strukturgrößen von unter 10nm herstellbar sein müssen. Die Zahlen 1,2,3 bezeichnen die in dieser Arbeit realisierten Strukturgrößen, erzielt durch die drei unterschiedlich entwickelten Herstellungsrouten.

Um die Integrationsdichte trotz der Auflösungsgrenze heutiger Lithographieanlagen voran zu treiben, wird aktuell in der Industrie die Option diskutiert funktionale Schichten zwischen zwei Leiterbahnebenen einzubetten [3], [4]. Diese Herstellungsvariante wird als „Crossbar-Array“ bezeichnet. Die Verwendung von neuartigen Materialien (resistiven bzw. piezoelektrischen Perowskiten) hat die Integration als nicht flüchtiges Speicherelement in einer solchen „Crossbar-Architektur“ zum Ziel. Der Vorteil gegenüber herkömmlichen Speicherelementen liegt in der erhöhten Funktionalität, die es erlaubt mehr als ein Bit pro Element zu speichern („multilevel switching“). Grundlagen über die Funktionsweise und Vorteile dieses Designs werden in Kapitel 1 erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, in Zusammenarbeit mit der Infineon Technologies GmbH, das Design einer Crossbar-Architektur für eine Speichergröße von 4kBit erarbeitet und als Prototyp verwirklicht. In diesem Design wurden zwei funktionale Schichten, TiO_2 und ein ternäres Oxid, BST, verglichen. Nach der Integration der neuen Materialien erfolgte der Funktionstest an Crossbar-Prototypen, wobei mehr als 1500 Messungen durchgeführt werden konnten. In einer Weiterentwicklung der Crossbar-Architektur wurden die funktionalen Materialien templatebasiert strukturiert. Hierfür wurden mit Hilfe der Elektronenstrahl Lithographie kleinste Keime, Nanopunkte mit dem Durchmesser von circa 20nm, bestehend aus TiO_2 hergestellt. In der Herstellungskette dienen diese Keime später als Kristallisationskeime für das ternäre Oxid BST. Auf diese Weise entsteht eine kontrollierte Abscheidung von BST-Nanokörner. Die elektrische Isolierung der einzelnen Kristallisationskeime wur-

de durch die Einbettung in eine Isolationsmatrix erzielt. Erstmals konnte dafür das Material HSQ (HSQ = Hydrogen Silsesquioxan) eingesetzt werden. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Herstellungsvarianten des Prototypen werden am Ende von Kapitel 1 zusammengefasst.

Um Bauteildimensionen weit unterhalb des heutigen Standards zu realisieren, wurde eine neue Strukturierungstechnik entwickelt (Kapitel 2). Sie basiert auf der Selbstorganisation von Diblock-Copolymer Mizellen. Im Gegensatz zu der heutigen Herstellungsvariante, basiert die hier beschriebene Möglichkeit zunächst auf dem Herstellen der kleinsten Struktur, woraus anschließend größere Strukturen gebildet werden. Diese Integrationsvariante wird deshalb auch als „Bottom-Up“-Verfahren bezeichnet. So lassen sich fast alle lithographischen Schritte eliminieren, was die Kosten deutlich senken könnte. Da die erreichbaren Strukturgrößen teilweise vom Volumen der Diblock-Copolymer Mizellen in Lösung abhängen, sind Neutronenstreu-Versuche zu ihrer Charakterisierung durchgeführt worden. Anschließend wurden Diblock-Copolymer Mizellen durch ein Tauchverfahren auf einer TiO_2 -Oberfläche abgeschieden. Die durchgeführte Optimierung der gesamten Prozesskette erlaubt das kontrollierte Strukturieren von Titanoxid zur Herstellung von Kristallisationskeimen. Lithographieunabhängig konnten so die Dimensionen der Keime auf bis zu 50nm reduziert werden. Das „Bottom-Up“-Verfahren und der Einsatz von selbstorganisierenden Diblock-Copolymer Mizellen im industriellen Herstellungsablauf heutiger CMOS-Fertigungslinien wären jedoch nur durch Umstellungen in der Prozesskette möglich.

Um selbst kleinste Strukturen von nur wenigen Nanometern (wie z.B. Nanopartikel oder Makromoleküle) integrieren zu können, was letztendlich die Anforderung entsprechend der ITRS-Roadmap circa im Jahr 2020 sein wird, wurden Nanoelektroden mit einem Abstand von nur 8nm zueinander durch den Einsatz der Elektronenstrahl-Lithographie erzeugt. Dieser Abstand wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Schichten und Grenzflächen (ISG3) durch die Integration einer elektrochemischen Zelle auf den Prototypen (später auch als Untersuchungs-Plattform bezeichnet) und der elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf bis zu 2nm reduziert. Das Zusammenwachsen der Metallelektroden und das spätere kontrollierte Aufbrechen war so präzise, dass sich quantenmechanisches Tunneln in der Strom-Spannungskurve detektierbar war. Dies lässt den Schluss zu, dass sich der Abstand zwischen den Nanoelektroden auf unter 2nm verkleinert wurde. Diese kontrolliert hergestellten Strukturdimensionen sind etwa um das 30fache kleiner als heutige Bauteilabmessungen und zeigen damit einen möglichen Weg zur Weiterführung des „Moore’s Law“ auch über das Jahr 2016 hinaus. Ob dies auch zu wirtschaftlichen Konditionen möglich sein wird, muss die Zeit erweisen.

Kapitel 1

Integration von resistiven Materialien und TiO_2 -Nanopunkten in Speichermatrizen

Die Anforderungen an künftige Speichergenerationen (niedriger Energieverbrauch; lange Lebensdauer und Wiederbeschreibbarkeit) und die weitere Entwicklung der Bauteilintegration nach Moore führen zu einer verstärkten Untersuchung neuer Speicherkonzepte und Integrationsvarianten. Dabei liegt ein Fokus der weltweiten Untersuchungen darauf, ein Material zu integrieren, dass zerstörungsfreies Auslesen der gespeicherten Information ermöglicht und zusätzlich ein nicht flüchtiges Speicherverhalten zeigt. Weiterhin sollen zukünftige Speicherbausteine stabiles Langzeitverhalten bei niedrigem Leistungsverbrauch zeigen und ein hohes Maß an Skalierbarkeit aufweisen. Diese Ansprüche sind vor allem für mobile Geräte wie zum Beispiel Videokameras, MP3-Geräte und Notebooks der nächsten Generation unabdingbar. Die Motivation für die Experimente des folgenden Kapitels liegt darin, eine mögliche Speichervariante, die allen erwähnten Anforderungen gerecht wird, mit Hilfe von industrienahen Prozessen zu realisieren. Neben dem Nachweis der prinzipiellen Durchführbarkeit, sollten weitergehende Erkenntnisse über Stabilität und Integrierbarkeit von oxidischen Dünnschichten und Perowskit-Nanostrukturen gewonnen werden.

1.1 Überlegungen zu Resistiven Speichermatrizen (Abschätzungen)

Stand der Technik, um den oben erwähnten Anforderungen gerecht zu werden, ist der mit einem „Floating Gate“ ausgestattete MOSFET (MOSFET = Metall Oxid Semiconductor Fieldeffekt Transistor) (siehe Abb. 1.1). Dieses „Floating Gate“ besteht aus einer elektrisch isolierten Halbleiterschicht und ist dafür verantwortlich, dass die Speicherzelle im stromlosen Zustand in Form einer elektrischen Ladung Information bis zu zehn Jahre speichern kann. Dieses Prinzip ist als erstes von Kahng und Sze 1967 vorgeschlagen worden [3]- [6]. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wird eine Verkleinerung der Bauteildimensionen unterhalb von 45nm nur sehr schwer erreichbar sein. Physikalische Effekte und herstellungsbedingte Probleme erschweren die Umsetzung. Aus wissenschaftlicher Sicht gehen die Prognosen dahin, dass der klassische CMOS-Prozess etwa im Jahr 2020 an seine Grenzen stoßen wird.

Aufgrund dieser Limitierung werden zur Zeit alternative Ansätze zur Reduzierung der Strukturgrößen mit großem Interesse erforscht. Dies muss deswegen mit Nachdruck geschehen, weil noch ausreichend Zeit zur Entwicklung und Integration neuer Fertigungstechniken oder neuer Bauteilarchitekturen in den bereits bestehenden Fabrikabläufen vorhanden sein muss. Seit einiger Zeit werden oxidische Nanostrukturen als Materialsystem diskutiert, weil sie spannungskontrollierte bistabile oder multistabile Leitwerte bilden. Binäre oder ternäre Oxidschichten auf der Basis von Titanaten, Zirkonaten oder Niobaten mit akzeptorartigen Übergangsmetallverbindungen können durch eine Gleichspannungsbelastung zwischen zwei oder mehreren stabilen Widerständen, die sich um Größenordnungen unterscheiden können, geschaltet werden. Vor allem resistiv schaltende Materialien wie Perowskite (Chrom dotiertes SrTiO_3 , SrZrO_3 , $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$, oder $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$) oder Oxide (TiO_2 oder Al_2O_3) sind vielversprechende Kandidaten für funktionale Schichten in einer zukünftigen Speicherzelle. Um dieses Schaltverhalten bei einigen angesprochenen Materialien beobachten zu können, kann es durch aus notwendig sein, sie durch einen einmaligen Formierungsprozess (gezieltes Anlegen einer Spannung über einen längeren Zeitraum) in einen höheren Leitwert-Bereich zu bringen. Trotz dieses relativ langsamen Formierungsprozesses lässt sich das Material später relativ schnell (im Bereich von $\mu\text{sec.}$) zwischen zwei bistabilen Zuständen schalten. Dabei werden diese Schichten häufig in einer neuen Bauteilarchitektur eingebettet. Zwischen zwei strukturierten Leiterbahnebenen wird die funktionale Schicht deponiert, um so eine „Crossbar Struktur“ zu erzeugen (1.1 b.) und c.).

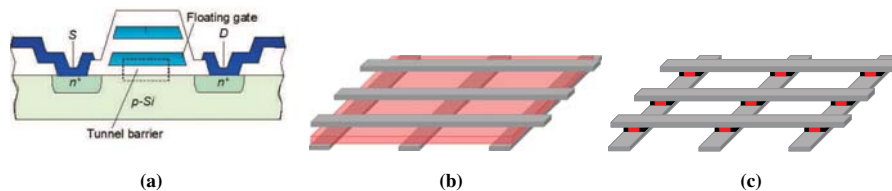


Abbildung 1.1: Vergleich des Aufbaus von unterschiedlichen Speicherzellen Architekturen (MOSFET und Crossbar Struktur).

Abb. a.) Prinzipieller Aufbau eines MOSFET mit „Floating Gate“ [2], [7]. Auf diese Weise produzierte Speicherzellen benötigen einen Platzbedarf zwischen $8F^2$ und $12,5F^2$ [1].

Abb. b.) Strukturierte oder ganzflächige Abscheidung der funktionalen Schicht (rot dargestellt) zwischen zwei sich kreuzenden Leiterbahnen. Diese einfache Herstellungsvariante benötigt einen Platzbedarf von $4F^2$ pro Speicherzelle.

Abb. c.) Um Beeinflussungen von benachbarten Zellen zu verhindern kann die funktionale Schicht in eine Isolationsmatrix (schwarz dargestellt) eingebettet werden. Dabei vergrößert sich der Platzbedarf pro Speicherzelle nicht.

Die „Crossbar Speicherarchitektur“ ist deswegen von besonderem Interesse, weil sie zahlreiche Vorteile gegenüber der zur Zeit eingesetzten Variante (MOSFET mit „Floating Gate“) bietet (siehe Abb. 1.1 a.)). Aufgrund der Tatsache, dass die Struktur nur aus sich kreuzenden Leiterbahnen besteht, kann der Aufwand zur Herstellung solcher Strukturen erheblich reduziert werden. Die kleinste Strukturgröße ist direkt abhängig von der erreichbaren Leiterbahnbreite. Dies ermöglicht eine optimale Ausgangsposition für weitere Skalierungsschritte. Deutlich erkennbar ist diese Tatsache an einem Vergleich der benötigten Fläche pro Speicherzelle. In heutigen Speicherbausteinen benötigt eine Speicherzelle ungefähr $0,065 \mu\text{m}^2$ ($8F^2$) bis hin zu $0,101 \mu\text{m}^2$ ($12,5F^2$). Dabei sind diese Werte auf eine DRAM Zelle (90nm Generation) bzw. auf einer NOR Flash Zelle (90nm Generation) bezogen [1]. Für die Crossbar Architektur hingegen wird eine Größe von $4F^2$ berechnet [6]. Bei dieser Angabe bezeichnet F die in einer Technologiegeneration minimal beherrschbare Strukturabmessung. Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen diskutierten Herstellungsvarianten besteht in der schnell umsetzbaren Einführung der Architektur in die Industrie. Alle benötigten Materialien und Prozesse werden bereits eingesetzt und müssten nur angepasst werden. Die Integration von resistiv schaltbarem Material in eine Crossbar Architektur, wie sie in Abb. 1.1 b.) und c.) gezeigt ist und die Herstellung eines Prototypen stehen im Mittelpunkt dieses Kapitels. Die Industrietauglichkeit der einzelnen Prozessabschnitte wird durch die Realisierung dieses Konzeptes zusammen mit der Infineon Technologies GmbH belegt. Als funktionale Schichten wurden Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ (später vereinfacht als BST bezeichnet) und TiO₂ eingesetzt. Diese beiden Materialien wurden in zwei unterschiedliche Crossbar Strukturen integriert. Die ganzflächige Abscheidung (wie Abb. 1.1 b.)) der Schichten wie auch die Einbettung von Strukturen in eine Isolationsmatrix (wie Abb. 1.1 c.)) wurden untersucht. Erstmals wurde in diesem Zusammenhang die Integration von BST in eine Crossbar Struktur auf einem Siliziumsubstrat untersucht. Nach der Fertigstellung erster Prototypen wurden diese auf Schaltwahrscheinlichkeit und Schaltverhalten hin untersucht.

1.2 Schaltverhalten in resistiven Materialien

In diesem theoretischen Teil wird nicht auf die generellen Aspekte von Ladungstransport in einem Dielektrikum (BST) bzw. einem Isolator (TiO₂) eingegangen. Der Ladungstransport in Dielektrika wurde in den vergangenen Jahren eingehend untersucht und kann in übersichtlicher Weise in [8] oder [2] nachgelesen werden.

Für die hier integrierten Materialien ist besonders der Aspekt des resistiven Schaltens von Interesse. Unter dem resistivem Schalten wird das spannungskontrollierte Schalten zwischen zwei oder mehreren stabilen Widerstandswerten in den hier eingesetzten Oxiden verstanden. Dabei findet eine elektrochemische Formierung innerhalb der oxidischen Nanostrukturen statt, die auf atomarer Ebene nur teilweise verstanden ist. Dies liegt daran, dass gleichzeitig zahlreiche Material- und Grenzflächen-Effekte an dem Leitungstransport durch das Oxid beteiligt sind. Verschiedene Modelle zur Klärung des resistiven Schaltens existieren in der Literatur von Hickmott [9], von Simons und Verderber [10] von Dearnaley [11]. Zur Zeit wird in unserer Arbeitsgruppe die Theorie verfolgt, dass die Reorganisation von Sauerstoffleerstellen im Festkörper einen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit des oxidischen Materials hat. Die Theorie besagt,

dass sich Sauerstoffleerstellen entlang von Defekten während der Abscheidung der oxidischen Schicht ansammeln. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung diffundieren weitere Sauerstoffleerstellen aufgrund des elektrischen Feldes in die unmittelbare Umgebung der Defekte (Versetzungen oder Linien-defekte). Die Neuorganisation im elektrischen Feld erzeugt leitfähige Pfade, sogenannte Filamente. Die graphische Darstellung der Filamente ist in der nachstehenden Zeichnung verdeutlicht.

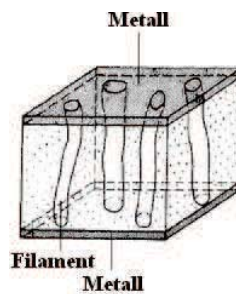


Abbildung 1.2: Graphik zur Erläuterung von Filamenten in einer oxidischen Schicht nach [12], [13].

Das Besondere an dieser Theorie ist, dass unter geeigneten Bedingungen ein Aufbrechen und Schließen der Filamente zwischen beiden Elektroden erklärt werden kann. Durch Anlegen bzw. Umkehrung des elektrischen Feldes wird eine Sauerstoffdiffusion im Festkörper induziert, die zur Ausbildung von durchgängigen Filamenten bzw. zum Aufbrechen der Filamente führt. Durch das Öffnen und Schließen der Filamente kann das System zwischen zwei stabilen Widerstandszuständen geschaltet werden.

Die Theorie dieser Funktionsweise setzt eine Spannungsabhängigkeit zur Initiierung des Filamente-Wachstums voraus. Häufig wird beobachtet, dass vor dem eigentlichen Schaltzyklus das Anlegen einer Spannung, welche größer ist als die eigentlich Schaltspannung, notwendig ist, um die Schaltwahrscheinlichkeit zu erhöhen. Dies wurde in zahlreichen Experimenten festgestellt und wird in der Literatur als Formierung bezeichnet. Bei Einkristallen ist eine Formierung unbedingt notwendig, wohingegen bei epitaktisch gewachsenen Schichten nur teilweise eine Formierung zur Initiierung des Filamente Wachstums eingesetzt wird. Die Aktivierungsenergie einzelner Filamente konnte bereits durch Szot et al. nachgewiesen werden [12].

Mit Hilfe eines kurzen Spannungsimpulses ist es möglich, die beiden eingesetzten Schichtsysteme BST und TiO_2 zwischen zwei oder mehreren stabilen Zuständen zu schalten. Danach kann der Zustand des Systems durch einen weiteren Spannungsimpuls ausgelesen werden. Bei der richtigen Auswahl dieser Auslese-Spannung wird der gespeicherte Zustand des Systems nicht verändert und bleibt stabil. Eine typische Strom-Spannungs-Kurve für die zu untersuchenden Systeme ist in Abb. 1.3 gezeigt. Für potentielle Anwendungen sollte diese Kurve idealerweise unendlich oft durchfahren werden können ohne dabei Fluktuationen in der Spannung oder im Strom aufzuweisen. Weiterhin sollte das Verhältnis zwischen I_{ein} und I_{aus} möglichst groß sein, um eine leichte Detektierbarkeit zu gewährleisten.

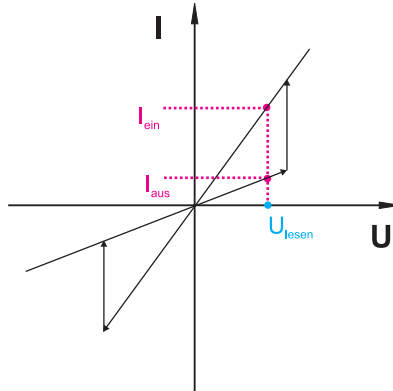


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung einer IV-Kurve, wie sie durch den Schaltvorgang in oxidischen Materialien beobachtbar ist. Der Kurvenverlauf ermöglicht die Unterscheidung zwischen zwei stabilen und resistiv unterschiedlichen Zuständen I_{ein} und I_{aus} bei einer Spannung U_{lesen} .

Eine ähnliche Funktionsweise, welche darauf basiert, dass Filamente gebildet werden, ist bereits in einer neuen nicht flüchtigen Speicherzellenarchitektur an der Arizona State University realisiert worden [14]-[22]. In diesem Aufbau erzeugen mobile Silberkationen innerhalb eines Festkörperelektrolyten (Chalkogenide oder oxidische Gläser) einen leitenden Pfad zwischen einer Silberanode und einer inerten Kathode. Diese neue Variante, auch CBRAM (CBRAM= Conductive Bridge Random Access Memory) genannt, beruht also auf einem ähnlichen Mechanismus. Genau wie bei der Erzeugung von Filamenten in oxidischen Schichten ist es notwendig CBRAM Zellen zu formieren. In beiden Fällen ist die Formierungszeit und die Formierungsspannung abhängig von den verwendeten Elektroden, dem verwendeten Dielektrikum oder Elektrolyten, der Temperatur und der verwendeten Atmosphäre. Einen weiteren Einfluss auf die Schaltwahrscheinlichkeit kann die Dotierung der funktionalen Schichten haben.

1.3 Integration von BST nach dem „Top-Down“-Verfahren

Das folgenden Kapitel beschäftigt sich mit der Integration einer ganzflächigen BST und TiO_2 Schicht in eine Crossbar-Speichermatrix. Zuerst wird die dafür designte Architektur beschrieben. Anschließend wird die selbst eingefahrene Herstellungskette erläutert, die zur Realisierung eines funktionsfähigen Prototypen notwendig ist. Zum Schluss des Kapitels werden erzielte Messwerte aufgezeigt. Ziel hierbei ist die Funktionalität von integrierten resitiven Materialien industrienah zu testen.

1.3.1 Prototypen-Design

Das Probenlayout ist in Zusammenarbeit mit der Firma Infineon Technologies GmbH (Dipl. Ing. Eike Ruttkowski) entstanden. Zur Herstellung wurden sowohl Technologien der Infineon GmbH als auch des Forschungszentrums Jülich verwendet. Die Herstellung der unteren Leiterbahnebene mit Hilfe des lithographischen „step & repeat“ Verfahrens, das anschließende Aufdampfen des Leiterbahnmaterials und der abschließende „Lift-Off“ Prozess ist von Infineon durchgeführt worden. Bei dem sogenannten „step & repeat“ Verfahren wird mit einem Wafer-Stepper jeder Prototyp einzeln belichtet, indem das Substrat auf einem X-Y-Tisch unter der Lichtquelle hindurchbewegt wird. Alle nachfolgenden Herstellungssequenzen wurden im Rahmen dieser Arbeit realisiert. Dies beinhaltet das Auftragen der funktionalen Schicht, das Herstellen der oberen Leiterbahnebene, das Freilegen der Kontaktflächen, sowie das gegebenenfalls notwendige Strukturieren der funktionalen Schicht.

Die Gesamtfläche eines Prototypen beträgt 18x17mm. Diese Flächendimension ist durch das lithographische „step & repeat“ Verfahren von Seiten Infineons limitiert. Auf der Basis eines 7 Zoll Wafers entstanden so 39 einzeln belichtete Prototypen. Insgesamt vier unterschiedlichen Schichtdicken der unteren Leiterbahnebene wurden prozessiert (siehe Tabelle 1.1).

Schichtreihenfolge	Schichtdicke (nm)	Waferanzahl
SiO ₂ /Ti/Pt	30/40/80	2
SiO ₂ /Ti/Pt	30/20/60	2
SiO ₂ /Ti/Pt	30/15/20	2
SiN/Ti/Pt	30/20/60	2

Tabelle 1.1: Überblick der hergestellten Wafertypen und der unterschiedlichen Schichtreihenfolge für die Prototypen.

Insbesondere der Einsatz zweier unterschiedlicher Lithographie-Anlagen ist in dem Design des Prototypen anhand unterschiedlicher Justierelementen (Markern) erkennbar. Die kleinste mit Hilfe von optischer Lithographie erzeugbare Strukturdimension mit 500nm ist an die Lithographieanlage von Infineon angepasst. Für die vollständige Fertigung eines Prototypen sind insgesamt drei lithographische Schritte aufeinander abzustimmen. Justierelemente für die optische Lithographie bestehen aus 50µm kleinen Kreuzen. Für die Elektronenstrahl-Lithographie bestehen die Marker aus 20x20µm kleinen Quadraten. Diese Strukturen sind in allen vier Ecken eines jeweiligen Chips integriert. Die Justierelemente werden gleichzeitig mit der unteren Leiterbahnebene belichtete und hergestellt.

Der gesamte Aufbau des Chips ist anhand einer AutoCAD Datei (Abb. 1.4) erkennbar. Erzeugt wurde der lokale Koordinatenursprung auf der Chip-Oberfläche durch eine lithographisch erzeugte „1“ (roter Kreis). Diese Struktur dient der Orientierung auf der Chipoberfläche und dem schnellen Wiederfinden von Strukturen in einem nicht spiegelsymmetrischen Design. Ebenfalls zu erkennen, sind die Justierelemente für die unterschiedlichen Lithographie Schritte (grün eingekreist). Das Design ist in 5 Hauptblöcke unterteilt. Die einzelnen Strukturblöcke bestehen aus Crossbar-Strukturen unterschiedlicher Größe.

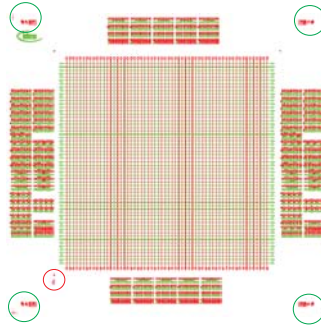


Abbildung 1.4: Überblick über das Design des Prototypen mit unterschiedlichen Crossbar-Strukturen (Leiterbahnbreite und Anzahl der Kreuzungspunkte wurden variiert).

Die farblich mit grün gekennzeichneten Strukturen beinhalten Informationen über die obere Leiterbahnebene, rot beinhaltet Daten für die untere Elektrode. Davon bestehen jeweils der obere und untere bzw. der linke und rechte Block aus identischen Strukturen. Das Abscheideverfahren der ganzflächigen funktionalen BST Schicht macht eine Redundanz innerhalb des Designs erforderlich (siehe Kapitel 1.3.2). Der zentrale Block besteht aus einer einzigen Matrix sich kreuzender Leiterbahnen. Diese größte Crossbar Struktur besteht aus 60×60 Kreuzungspunkten, was einer Speicherkapazität von mehr als 3k Bit entspricht. Die Größe der Kontaktflächen der zentralen Crossbar-Struktur beläuft sich auf $100 \times 100 \mu\text{m}$. Innerhalb dieser Matrix alterniert der Leiterbahndurchmesser der unteren und oberen Elektrode zwischen $1 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$. Diese Variation sollte zur Untersuchung, ob die am Schaltverhalten beteiligte Fläche (Schnittmenge zwischen unterer und oberer Leiterbahnebene) einen Einfluss auf das Schaltverhalten zeigt, dienen. Der obere und untere Block beinhaltet die Zuleitung und Kontaktflächen für eine mögliche Leiterbahnverkleinerung mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie.

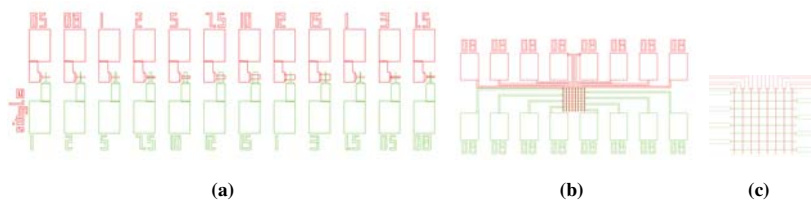


Abbildung 1.5: Verdeutlichung der einzelnen Variationen innerhalb des Designs. Zahlen geben die jeweilige Leiterbahnbreite in μm an.

Abb. a.) Leiterbahnbreiten von $0,5 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$ für die untere und obere Elektrode.

Abb. b.) Kleinste mit Hilfe von optischer Lithographie vorgesehene Struktur mit 64Bit.

Abb. c.) Vergrößerung der Abb. b.)

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die zentrale 60x60 Matrix ein sehr ehrgeiziger Schritt in die Zukunft war. Die vermessenen Strukturen für eine erstmals integrierte resistive Speicher-matrix liegen in den Blöcken auf der linken und rechten Seite. Der rechte Block besteht aus insgesamt 144 einzelnen Strukturen mit jeweils einem Kreuzungspunkt. Hier wurde die Breite der Leiterbahn je-weils zwischen 0,5 μm und 15 μm variiert (siehe Abb. 1.5). Die Zahlen über den Strukturen geben die Leiterbahnbreite in μm wieder. Zusätzlich, im rechten Block, enthalten sind 2x2, 3x3, 4x4 und 8x8 Ma-trixgrößen mit ebenfalls unterschiedlicher Leiterbahnbreite.

Da das Design des Prototypen viele Messmöglichkeiten beinhaltet wurde bei der Entwicklung des De-signs darauf geachtet, dass sowohl die Kontaktflächen (60x90 μm) als auch der Abstand der Kontaktflä-chen untereinander (40 μm) identisch sind. Dies ist Voraussetzung für den Einsatz einer automatischen Erfassung der einzelnen Messwerte durch einen Wafer-Stepper (Typ: 4165C semiconductor parameter analyzer). Auf diese Weise sind knapp 2000 Strukturen vollautomatisch vermessen worden.

1.3.2 Realisierung der Speichermatrizen nach dem „Top-Down“-Verfahren

Ziel des verfolgten Projektes war es in Zusammenarbeit mit der Infineon Technologies GmbH einen CMOS-kompatiblen Prozess zu erarbeiten. Die Realisierung der Crossbar Struktur ist daher mit Hilfe von industrienahen Strukturierungsverfahren (optischer Lithographie und trocken Ätzverfahren) durch-geführt worden.

Basierend auf 7 Zoll Wafern wurde sowohl thermisch oxidiertes Siliziumoxid als auch abgeschiedenes Siliziumnitrid als elektrische Isolierung zwischen Substrat und der unteren Leiterbahnebene verwendet. Nach dem Reinigen der Oxid bzw. Nitridoberfläche und dem Aufschleudern von optischem Fotolack werden die Strukturinformationen der unteren Elektrode mit Hilfe einer Chrom Maske über das litho-graphische „step & repeat“ Verfahren in den Fotolack übertragen. Das anschließende Aufdampfen von Titan und Platin in Schichtdicken von 35nm bis 120nm ist über Elektronenstrahl-Verdampfung realisiert worden. Zur Herstellung der unteren Leiterbahnebene wurden drei Elektrodenkonfigurationen mit un-terschiedlichen Schichtdicken des Ti/Pt Systems hergestellt, erkennbar in Tabelle 1.1. Diese Variation wurde durchgeführt, um einen eventuellen Einfluss der Leiterbahndicke auf die Defektdichte im BST oder TiO₂ infolge mechanischer Deformation ermitteln zu können. Die unterschiedliche Defektdichte müsste sich während der elektrischen Charakterisierung in unterschiedlichen Schaltwahrscheinlichei-ten ausdrücken. Nach dem durchgeführten „Lift-Off“ Prozess verbleiben lediglich die Strukturen auf der Substratoberfläche, welche direkten Kontakt zum Substrat haben. Der letzte von der Infineon Technolo-gies GmbH (Werk Neuperlach Süd) durchgeführte Herstellungsabschnitt beinhaltet das Vereinzelnen der Prototypen in 18x17mm große Stücke. Die genauen Prozessparameter für diesen Herstellungsabschnitt sind in der Diplomarbeit [23] bzw. Dissertation [24] zusammengefasst.

Proben mit fertig prozessierter unteren Leiterbahnebene sind nach einer gründlichen Reinigung in Jü-lich weiter verarbeitet worden. Die Reinigung ist identisch zu der Verfahrensweise, wie sie im Anhang beschrieben wird (siehe Anhang 5). Danach wurde die gesamte Fläche des Chips mit der funktionalen

Schicht (BST oder TiO₂) bedeckt. BST wurde mit Hilfe von gepulster Laserdeposition in einer Schichtdicke von 150nm aufgedampft. Für die Abscheidung wurde ein Target mit 0,2% Chrom Dotierung verwendet, da hiermit bereits in vorherigen Versuchen gute Reproduzierbarkeit und eine hohe Schaltwahrscheinlichkeit erhalten wurden [25], [26]. Die 150nm dicke BST Schicht ist bei einer Temperatur von 650°C abgeschieden worden. Diese exakte Depositionstemperatur wurde aufgrund einer Versuchsreihe festgelegt.

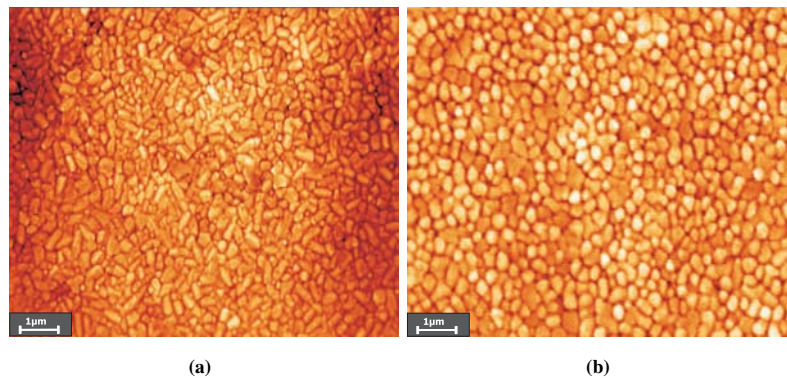


Abbildung 1.6: Vergleich von BST Oberflächen deponiert mit Hilfe von gepulster Laserdeposition PLD (PLD = Pulsed Laser Deposition).

Abb. a.) Deposition bei 750°C. Abb. b.) Deposition bei 650°C.

Bei gleichbleibender Schichtdicke und Targetzusammensetzung wurde der Einfluß der Temperatur, zwischen 650°C und 800°C, auf die Korngröße und Oberflächenrauigkeit ermittelt. Die oben aufgeführten SEM Aufnahmen zeigen zwei bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen abgeschiedene BST-Oberflächen. Fazit der Versuchsreihe war, dass mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenrauigkeit und Korngrößenverteilung zu. Die Oberflächenrauigkeit wurde nach der Deposition mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM = Atomic Force Microscope) bestimmt. Bei einer Depositionstemperatur von 650°C wird eine Oberflächenrauigkeit kleiner als 2nm erzeugt. Aufgrund dieses Experimentes wurde eine Depositionstemperatur von 650°C festgelegt. Die PLD-Anlage selber ist nur für 1x1cm Substrate konzipiert. Aus diesem Grund ist eine gewisse Schichtdickenvariation über der Gesamtfläche des Prototypen herstellungsbedingt unvermeidbar, was Grund für die Redundanz in den Crossbar Strukturen ist. Die Variation der Schichtdicke ist am Farbverlauf auf der Chipoberfläche erkennbar (siehe Abb.1.7). Für Titanoxid als funktionale Schicht wurde zwei Abscheidungsverfahren, Elektronenstrahl-Verdampfung und Sputter-Verfahren, bereitgestellt. Das aufgedampfte Titan wurde mit einer Depositionsrate von 0,05nm/sec mit einer Schichtdicke von 20nm abgeschieden.

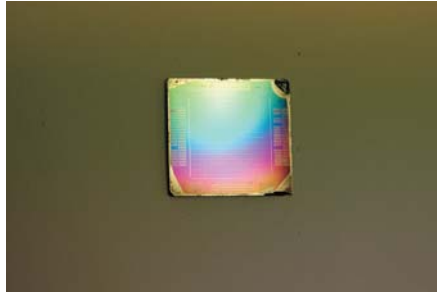


Abbildung 1.7: *Gesamtaufnahme eines Prototypen mit Crossbar-Architektur und einer BST Zwischenschicht hergestellt über PLD-Verfahren. Deutlich zu erkennen, der inhomogene Verlauf der Schichtdicke (Farbverlauf) auf der gesamten Chipoberfläche.*

Eine anschließende Temperaturbehandlung in einer RTA (RTA= Rapid Thermal Annealing) bei 700°C in Stickstoffatmosphäre mit unterschiedlichem Sauerstoffanteil (siehe Anhang 5.2) sorgt für die Umwandlung des Titans in Titanoxid. Nach der Deposition der jeweiligen funktionalen Schicht wird der Chip in eine Sputter-Anlage eingebaut, um ganzflächig 200nm Platin auf die BST oder TiO₂ Oberfläche abzuscheiden. Erst nach der Deposition des Platins, welches als Metall für die obere Leiterbahnebene Verwendung findet, wird diese Schicht indirekt durch ein Plasma-Ätzverfahren strukturiert. Die indirekte Strukturierung der oberen Leiterbahnebene dient dazu, dass die Zwischenschicht, funktionales Material obere Leiterbahnebene, nicht durch später in der Herstellungsrouten verwendete Chemikalien verändert wird, was sich positiv auf die Schaltwahrscheinlichkeit auswirken soll [27].

Die indirekte Strukturierung der obersten Metallschicht wird durch strukturierten Fotolack in einem Plasmaätzverfahren umgesetzt. Dabei wird der optische Fotolack AZ5214EA als Hartmaske verwendet und beinhaltet das positive Abbild der obersten Leiterbahnebene. Durch eine 15min 30sec. lange Behandlung in einem Argon-Plasma (Ionfab 300plus) werden Strukturdetails vom Fotolack in die Platinschicht übertragen. Die lange Ätzdauer wird jeweils nach 5 Minuten kurz unterbrochen, um hinterher das Entfernen des Fotolacks mit Hilfe von Aceton zu erleichtern. Die Ätzrate für Platin beträgt bei einem Neigungswinkel von 45° Grad 13nm/min. Dabei rotiert der befestigte Prototyp 10mal in der Minute um die eigene Achse, um eine gleichmäßige Abtragung innerhalb des Argon-Plasmas zu gewährleisten.

Als letzter Herstellungsabschnitt müssen die Kontaktflächen der unteren Leiterbahnebene, welche durch die ganzflächige Abscheidung der funktionalen Schicht bedeckt sind, freigelegt werden. Ein innerhalb der Ionenstrahl-Ätzanlage (Ionfab 300plus) integriertes Massenspektrometer ermöglicht das definierte Abtragen unterschiedlicher Materialien. Hierzu werden die Strukturinformationen der Kontaktflächen für die untere Leiterbahnebene wiederum in den Fotolack AZ5214EA übertragen und anschließend einem Plasma ausgesetzt.

Als Vorversuch wurden mehrere Proben mit identischen Schichtsystemen hergestellt und einem Argon-Plasma ausgesetzt. So wurde es möglich, dieses Plasma-Ätzverfahren auf die exakten Parameter (Ätzdauer und Ätzrate) für eine 150nm dünne BST oder eine 20nm dünne TiO₂ Schicht einzufahren.

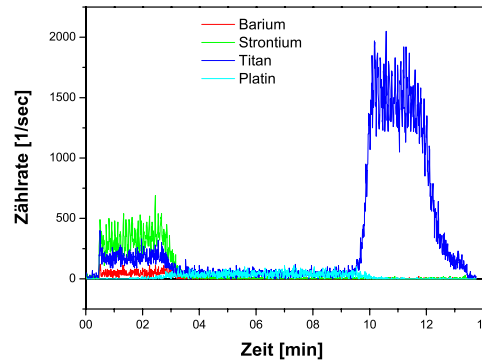


Abbildung 1.8: Graphische Darstellung des Massenspektrometer-Signals während des Ätzvorganges. Die Schichtreihenfolge besteht aus 32nm BST; 50nm Platin und 5nm Titan.

Das während des Ätzvorganges aufgezeichnete Massenspektrometer-Signal ist in Abb. 1.8 dargestellt. Die für diesen Versuch hergestellten Proben bestanden aus dem Schichtsystem BST, Platin und Titan. In Abb. 1.8 sind diese drei unterschiedlichen Materialien im Massenspektrometer wieder zu finden. Es resultieren Ätzzraten von: $\sim 10\text{nm/min}$ für BST; $\sim 13\text{nm/min}$ für Platin und $\sim 3\text{nm/min}$ für Titan. Mit Hilfe der erzielten Parameter ist ein definiertes Abtragen der 150nm dünnen BST bzw. einer 20nm Titan Schicht möglich. Da Argon Plasma keinen material-spezifischen Abtrag verursacht wurde angenommen, dass die Ätzzrate von Titan und TiO₂ ungefähr gleich sind. Nach der Fertigstellung der Prototypen wurden alle prozessierten Proben unter dem SEM und einem optischen Mikroskop kontrolliert.

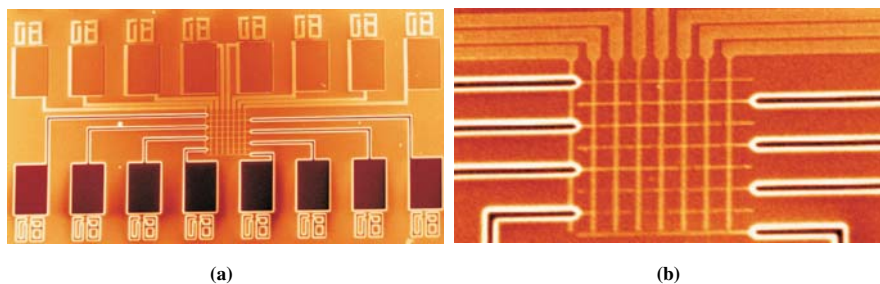


Abbildung 1.9: SEM Bilder nach der Fertigstellung des Prototypen basierend auf der AutoCAD-Datei von Abb.1.5 und realisiert mit optischer Lithographie (Kontakt Belichter MA6).
Abb. a.) 64Bit Crossbar-Struktur mit einer Leiterbahnbreite von 800nm.
Abb. b.) Vergrößerung von Abb. a.)

Eine auf dem Prototypen enthaltene und fertig prozessierte Crossbar-Struktur ist in Abb. 1.9 gezeigt. Im oberen Bild dargestellt ist eine 8×8 Crossbar-Matrix bestehend aus Leiterbahnen mit einer Breite von $0,8 \mu\text{m}$. Die oberen Kontaktflächen kontaktieren die Leiterbahnen der unteren Ebene. Die zusammengefassten Herstellungsparameter für die gesamte Prozesskette ist zur Verdeutlichung im Anhang in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Vergrößerung zeigt deutlich, dass alle Strukturebenen durch den gesamten Prozess hindurch optimal aufeinander abgestimmt werden können.

1.3.3 Elektrische Charakterisierung der Crossbar-Strukturen

Die Charakterisierung der fertig gestellten Proben wurde mit Hilfe eines automatischen Wafer Steppers (4165C semiconductor parameter analyzer) durchgeführt. Insgesamt wurden im Rahmen der Arbeit sowohl durch die Infineon Technologies GmbH (Dipl. Ing. Eike Rutkowski) als auch durch die Rheinisch Westfälische Universität Aachen (Dipl. Ing. Rob Oligschläger) knapp zweitausend Messungen an BST funktionalen Schichten durchgeführt. Vermessen wurden Strukturen der linken und rechten Seite des Prototypen, welche einzelne Kreuzungspunkte enthalten. Von diesen Messungen zeigten ungefähr 10% der Kreuzungspunkte resistives Schalten bereits beim Durchfahren der ersten zwei Schaltzyklen. Die Messkurven waren auch noch nach zwei Wochen wiederholbar. Ein gemessener Schaltzyklus ist in der Abb. 1.10 verdeutlicht.

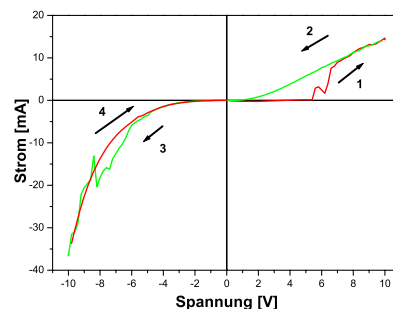


Abbildung 1.10: *Schaltkurve des Prototypen mit einer 150nm BST Zwischenschicht und einer Schnittfläche zwischen oberer und unterer Leiterbahnebene von $7,5 \times 7,5 \mu\text{m}$.*

Das resistive Schalten von Abb. 1.10 wurde an Proben mit der Schichtfolge $\text{SiO}_2(30\text{nm})/\text{Ti}(40\text{nm})/\text{Pt}(80\text{nm})/\text{BST}(150\text{nm})/\text{Pt}(200\text{nm})$ beobachtet. Der durchfahrene Spannungsbereich liegt zwischen -10V und 10V . Die Schnittfläche zwischen den beiden Leiterbahnebenen der untersuchten Crossbar-Struktur besitzt eine Fläche von $7,5 \times 7,5 \mu\text{m}$. Die höchste Ausbeute an schaltbaren Crossbar-Strukturen konnte bei Prototypen mit der unteren Leiterbahnebene bestehend aus $\text{Ti}(40\text{nm})/\text{Pt}(80\text{nm})$ beobachtet werden. Die geringe Ausbeute von 10% kann unter anderem auf das komplexe Herstellungsverfahren zurückgeführt werden. Weiterhin ist aus früheren Untersuchungen bekannt, dass auf der hier verwendeten unteren

Leiterbahnebene aus Platin kein epitaktisches Wachstum der BST Körner stattfindet. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Schalten an epitaktisch gewachsenen BST Schichten ist um den Faktor 5 höher [25]. Für die CMOS-Kompatibilität des Konzeptes musste jedoch auf Silizium-Substraten und Platin-Leiterbahnen zurückgegriffen werden.

Eine deutlich bessere Ausbeute in der Schaltwahrscheinlichkeit lieferte die Verwendung von TiO₂ als Zwischenschicht. Es zeigt sich, dass alle TiO₂ Schichten aus aufgedampften Titan bei der elektrischen Charakterisierung ein durchweg ohmsches Verhalten aufweisen. Jedoch zeigten TiO₂-Schichten aus gesputterten Titan, welche später ebenfalls durch eine Temperaturbehandlung oxidiert wurden, resistives Schaltverhalten. Um die Ursache dieses Phänomens zu untersuchen, wurde der Sauerstoffgehalt durch XPS (XPS= X-Ray Photoelectron Spectroscopy) Tiefenprofil-Messungen an aufgesputterten und aufgedampften und anschließend oxidierten TiO₂ Schichten festgestellt. Die bei der Infineon Technologies GmbH durchgeführten XPS-Analysen wurden an einer Quantum 2000 realisiert. Die detaillierten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Diplomarbeit [23] zusammengefasst. Mit Hilfe eines Argon Sputter-Prozesses wurde die Oberfläche in Intervallen von 5nm abgetragen und anschließend analysiert. Die erhaltenen Messkurven belegen die Vermutung, dass aufgedampftes Titan, welches anschließend aufgeheizt wird, vollständig oxidiert war. Eine Temperaturbehandlung von 700°C mit einem Gasfluß von 200sccm O₂ reicht aus, um eine Oxidation der gesamten Schicht zu gewährleisten [23]. Gesputterte TiO₂ besaßen einen deutlich kleineren Widerstand und waren nicht vollständig oxidiert. Dies läßt den in der Literatur seit längerem bekannten Schluss zu, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Schaltwahrscheinlichkeit und Sauerstoffgehalt vorhanden sein muss. Eine direkte Aussage über diesen Zusammenhang ist aufgrund von den zwei realisierten unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen innerhalb des TiO₂ nicht möglich.

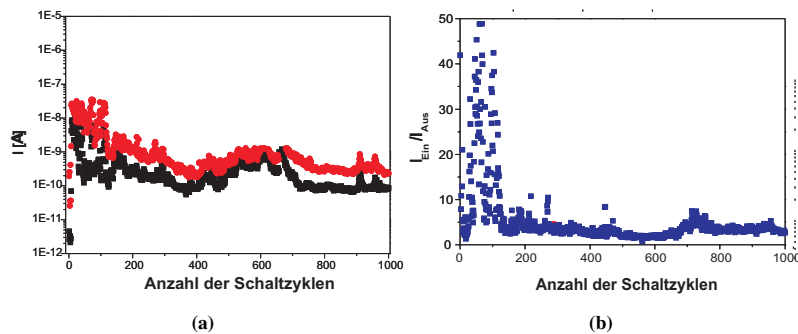


Abbildung 1.11: Über mehrere Zyklen stabiles Schaltverhalten von gesputterten Titanoxidschichten integriert in eine Crossbar Architektur mit einer Elektrodenfläche von $4\mu^2$ [23].

Abb. a.) Ein- und Ausschaltstrom aufgetragen über 1000 Messzyklen.

Abb. b.) Quotient zwischen Ein- und Ausschaltstrom

Die TiO₂-Strukturen zeigten ein deutlich stabileres Schaltverhalten als die Crossbar-Strukturen mit einer funktionalen BST Zwischenschicht. An einer TiO₂ Struktur mit einem Kreuzungspunkt konnte 1000mal hintereinander eine identische Messkurve aufgezeichnet werden. Im Fall von BST konnten an selben Strukturen maximal 5mal hintereinander gleiche Messwerte aufgezeichnet werden. Ein Langzeitstabilitätstest an TiO₂-Strukturen wurde zusätzlich durchgeführt, indem der eingeschriebene Zustand des Systems mit einem Leseimpuls von $U=-2,9V$ über einen Zeitraum von 22000s ausgelesen wurde. In Abb. 1.11b.) ist das Verhältnis zwischen Einschalt und Ausschaltstrom zu sehen. Der anfangs große Unterschied der Ströme von $\frac{I_{ein}}{I_{aus}} = 50$ relativiert sich nach einiger Zeit auf ungefähr $\frac{I_{ein}}{I_{aus}}=3$ bis 5. Aufgrund der erhaltenen Messwerte konnte für beide Schichtsysteme keine Korrelation zwischen der Schnittfläche der Leiterbahnebenen und der Schaltwahrscheinlichkeit gefunden werden. TiO₂ weist aber im direkten Vergleich mit BST eine deutlich höhere Ausbeute auf.

1.3.4 Bewertung der resistiven Speichermatrix nach dem „Top-Down“-Verfahren

Die Integration von Perowskitschichten bestehend aus BST mit 0,2%Chrom-Dotierung und oxidischen Schichten aus TiO₂ in eine Crossbar-Architektur ist durch die Herstellung von Prototypen untersucht worden. Dabei wurde die Abscheidung von BST über das PLD-Verfahren realisiert. Titan Schichten wurden über das Elektronenstrahl-Verdampfen und das Sputter-Verfahren realisiert und anschließend in einer RTA unter definierten Sauerstoffatmosphären oxidiert.

Der hergestellte Prototyp basiert auf einer Speichermatrix mit Crossbar Architektur (siehe Abb. 1.4). Die Struktur besteht zwei Leiterbahnebenen mit einer dazwischen liegenden ganzflächigen Perowskit- oder Oxidschicht. Für alle Prototypen besteht die untere Leiterbahnebene aus Titan und Platin, mit einer gewissen Schichtdickenvariation (siehe Tabelle 1.1). Die obere Leiterbahnebene besteht einheitlich aus 200nm Platin, welches über ein reaktives Plasma-Verfahren indirekt strukturiert wird. Eine Zusammenfassung der exakten Prozessparameter ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Die Fertigung von Crossbar-Architekturen in einem CMOS-kompatiblen industrienahen Prozess konnte bis zu Speichergrößen von 3kBIT durch die eingefahrene Herstellungskette zusammen mit der Infineon Technologies GmbH nachgewiesen werden. Beide eingesetzten funktionalen Schichten zeigten das erwartete resistive Schaltverhalten. Bei Prototypen mit BST Zwischenschicht ließen sich ungefähr 10% der hergestellten Crossbar-Strukturen schalten. Die untere polykristalline Leiterbahnebene aus Platin ist dafür verantwortlich, dass BST nicht epitaktisch aufgewachsen werden kann. In der Literatur erwähnte, auf einkristallinen Substraten abgeschiedene epitaktische BST Schichten zeigen eine deutlich größere Ausbeute. Jedoch konnte wegen der geforderten industrienahen Prozesskette nur auf Silizium-Substrate zurück gegriffen werden.

Bei Prototypen mit TiO₂ Zwischenschicht war die Ausbeute mit über 40% deutlich höher. Während der elektrischen Charakterisierung fiel auf, dass sich nur unvollständig oxidierte aufgesputterte TiO₂ Schichten schalten ließen. Belegt wurde diese durch XPS Tiefenprofil Messungen. Über die Elektronenstrahl-Verdampfung aufgebracht und anschließend oxidiertes TiO₂ zeigte durchweg ohmsches Verhalten. An einer TiO₂ Crossbar-Struktur konnte tausend mal hintereinander dieselbe resistive Schaltkurve durch-

fahren werden. Ebenso wurde das Auslesen eines eingespeicherten Zustandes mit einem Leseimpuls von $U = -2,9\text{V}$ über einen Zeitraum von 22000s realisiert.

Die erfolgreiche Herstellung einer industriell einsetzbaren resistiv schaltenden Speichermatrix basierend auf Crossbar-Architektur sollte aufgrund der Ergebnisse eher auf TiO_2 basieren. Die Erhöhung der Ausbeute kann durch eine präzise Oxidation der funktionalen TiO_2 Schicht bereit gestellt werden. Dazu sollte der Zusammenhang zwischen Schaltwahrscheinlichkeit und Oxidationsgrad der funktionalen Schicht genauer untersucht werden. Mit Hilfe der eingefahrenen Prozesskette konnte die erfolgreiche Herstellung von 3kBit Matrizen aufgezeigt werden. Eine Beschränkung der Speichermatrixgröße liegt aus technologischer Sicht nicht vor. Innerhalb des Designs wurde die Verwirklichung kleinster Leiterbahnen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie vorgesehen. So lassen sich deutlich kleinere Strukturabmessungen herstellen, wie sie heute in der Industrie üblich sind. Aufgrund der einfachen Herstellung mit nur zwei lithographisch hergestellten Leiterbahnebenen ist die Crossbar-Architektur eine echte Alternative zu heutigen Speicherkonzepten. Sie hat den Vorteil, dass ein einzelner Kreuzungspunkt bei einer leichteren Herstellung weniger Platz benötigt als heutige MOSFET's. Um die Herstellungsmöglichkeiten zu ergänzen, wird die ganzflächige Abscheidung der funktionalen Schicht durch die strukturierte Ausführung im folgenden Kapitel erläutert.

1.4 Template basierte Herstellung von BST-Nanokristalliten

Das Wachstum von Titanaten soll über Elektronenstrahl-Lithographisch hergestellte TiO_2 Kristallisationspunkte definiert eingestellt werden. In einer vorherigen Diplomarbeit [28] konnte bereits gezeigt werden, dass es möglich ist, auf diese Verfahrensweise PbTiO_3 -Kristallite an TiO_2 Säulen abzuscheiden. Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zu verdeutlichen, sollte dieses Verfahren auch auf BST-Kristallite angewendet werden.

1.4.1 Elektronenstrahl-lithographisch definierte TiO_2 -Nanopunkte

Durch den Einsatz eines elektronenstrahl-empfindlichen Zweilagigen-Fotolackes konnten Kreise in unterschiedlicher Größe und mit variablem Abstand zueinander realisiert werden. In der Verwendung befinden sich das positiv arbeitende Polymer PMMA (PMMA = Polymethylacrylat) sowie das positiv arbeitende Copolymer PMMA/MAA (Polymethylacrylat/ Methacrylic Acid). Zuerst wird der PMMA/MAA mit 1000rpm aufgeschleudert und bei 210°C für 2min ausgehärtet. Anschließend wird eine zweite Schicht bestehend aus PMMA bei 6000rpm aufgeschleudert und für 2min bei 180°C ausgebacken. Das Elektronenstrahl-Lithographie-System Leica EBPG5-HR wurde für die Belichtung des Lacksystems verwendet. Sowohl der Abstand der Kreise untereinander (zwischen 150nm und 20nm) als auch der Kreisdurchmesser wurde innerhalb des Designs verändert. Nach dem direkten Strukturieren des Fotolacks wurde das Lacksystem entwickelt. Anschließend wurde eine 2nm dünne Titanschicht über Elektronenstrahl-Verdampfung mit einer Depositionrate von 0,05nm/sec bei Raumtemperatur aufgedampft. Ein anschließender „Lift-Off“ Prozess wird durch ein 24stündiges Acetonbad realisiert.

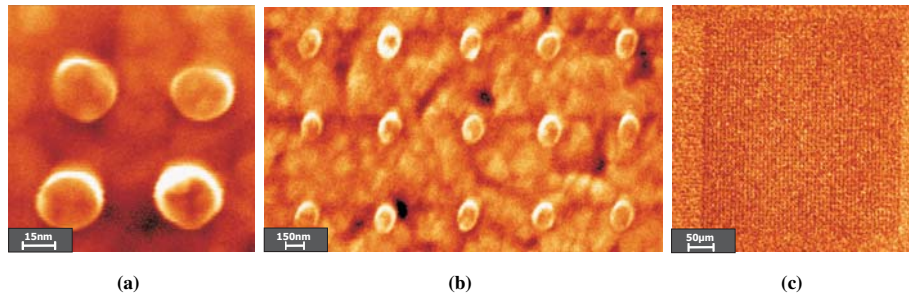


Abbildung 1.12: Über Elektronenstrahl-Lithographie hergestellte Titanstrukturen von unterschiedlicher Größe und mit variierendem Abstand.

Abb. a.) Titanstruktur mit einem Durchmesser von 30nm und 30nm Abstand.

Abb. b.) 50nm grosse kreisförmige Titanstrukturen mit 200nm Abstand.

Abb. c.) 2500 Titanpunkte mit einem Durchmesser von 100nm und einem Abstand von 150nm.

Die 2nm dünnen Kristallisationskeime bilden direkt nach dem Ausschleusen aus der Aufdampfanlage an Luft ein natürliches Oxid. Es konnten bis zu 20nm kleine TiO₂ Kristallisationspunkte mit einem Abstand von 25nm hergestellt werden. Diese Strukturen sind um einen Faktor 8 kleiner als es bisher in der Literatur erwähnt wird [29]. Ebenfalls war die Herstellung von großflächigen Anordnung einzelner TiO₂-Keime erfolgreich. Bis zu 2500 Nanopunkte mit einem Abstand von 100nm wurden verwirklicht.

1.4.2 Herstellung von BST-Nanokristalliten

Ein Vorteil bei der Verwendung von TiO₂-Kristallisationskeime wären natürlich gewachsene Perowskite, deren Randbereiche nicht durch vorherige Strukturierung beeinflusst worden sind und somit prinzipiell eine höhere Schaltwahrscheinlichkeit aufzeigen sollten.

Die auf diese Weise hergestellten TiO₂-Nanosäulen sollten während der chemischen Flüssigphasenabscheidung als Startpunkte zur Nukleation von BST-Kristallite dienen. Dazu wurde eine Butoxyethanol basierende Lösung mit BST in einer Verdünnung von 1:40Vol% mit 3000rpm aufgeschleudert. Die so behandelte Probe wurde 2min lang bei 350°C auf einer Heizplatte ausgebacken. Anschließend führt eine zusätzliche Temperaturbehandlung unter Sauerstoffatmosphäre bei 700°C für 15min zum Kristallisieren der aufgetragenen Feststoffe. Die Begutachtung der Ergebnisse unter dem SEM konnten keine bevorzugte Kristallisation an den dafür vorgesehen TiO₂ Strukturen erkennen lassen. Die Vermutung war, dass diese Art von Strukturen und der prozentuale Anteil von Titan nicht ausreichen, um als Kristallisationspunkte zu fungieren.

Um einen Eindruck der unterschiedlichen Nukleationwahrscheinlichkeiten von PZT auf einer Platin bzw. TiO₂-Oberfläche zu erhalten, stellten P. Muralt et al. [29] 2x2µm kleine quadratische TiO₂ Strukturen auf einem platinisiertem Substrat her. Auf diese Weise konnte eine bis zu 60fach höhere Nukleationsrate

auf dem Titanoxid als auf der plattinierten Substratoberfläche nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der entsprechende Versuch mit identischen Strukturen von TiO_2 auf Platin gemacht und die Nukleationsrate von BST untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen wird in den nachstehenden SEM-Aufnahmen gezeigt.

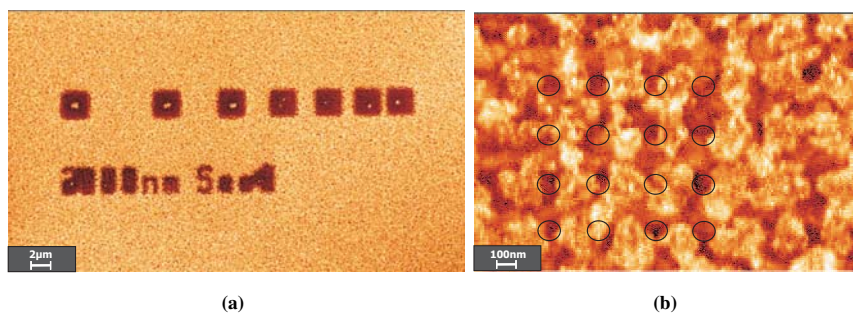


Abbildung 1.13: Über die chemischen Flüssigphasenabscheidung aufgeschleudertes BST kristallisiert an 100nm großen Titankeimen.

Abb. a.) 2x2µm kleine Quadrate aus TiO_2 zur experimentellen Beobachtung der Nukleationswahrscheinlichkeit zwischen Platin und TiO_2 .

Abb. b.) Elektronenstrahl-lithographisch definierte TiO_2 -Kristallisationssäulen (dargestellt als schwarze Kreise) mit einem Durchmesser von 100nm und einem Abstand zum nächsten Nachbarn von ebenfalls 100nm hergestellt auf einer darunterliegenden Platinelektrode. Im Vergleich ist die Nukleationswahrscheinlichkeit von BST auf Platin größer als auf TiO_2 . Zu erkennen ist dies an den vermehrten Kristallanhäufungen auf Platin.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Muralt, wo die gesamte 2x2µm Struktur mit kleinsten Kristalliten bedeckt war, ist in dem hier untersuchten Fall für BST keine vermehrte Nukleation ersichtlich. Im Gegenteil wurden sogar mehr BST Kristallite auf der Platin Elektrode beobachtet als auf den dafür vorgesehenen TiO_2 Kristallisation-Säulen (siehe Abb. 1.13 b.)). Die gezielte Abscheidung von BST-Strukturen mit vorhandenen CSD-Lösungen war nur wenig erfolgreich. Für diesen Prozess wäre eine Optimierung der Lösungszusammensetzung erfolgreich gewesen, auf die aus Kapazitätsgründen verzichtet wurde. Denn die Demonstration des weiteren Herstellungsprinzips war sowohl mit PZT-Strukturen als auch mit selbstorganisierten BST-Strukturen möglich.

1.5 Hydrogen Silsesquioxan als Isolationsmatrix

Dieser Abschnitt dient zur Ermittlung der Eigenschaften einer Isolationsmatrix bestehend aus HSQ. Es wurde sowohl die gezielte Herstellung unterschiedlichster Schichtdicken, als auch die Bestimmung der

relativen Dielektrizitätszahl durchgeführt. Zusätzlich stehen die Vernetzungseigenschaften von HSQ im Mittelpunkt, um kleinste Strukturen im Bereich von wenigen Nanometern formschlüssig einzubetten.

1.5.1 Ein neues Material als Isolationsmatrix: Hydrogen Silsesquioxan

Die Anforderungen an eine Isolationsmatrix sind verschiedenster Natur. Zunächst einmal muss das ausgewählte Material gute isolierende Eigenschaften aufweisen d.h. einen Durchbruch erst bei hohen Feldstärken zulassen. Zusätzlich soll die verwendete Isolationsmatrix die freiliegenden Strukturen homogen einbetten. Die bisher im Einsatz befindlichen anorganischen Passivierungsschichten, wie SiO₂ oder Si₃N₄, bilden die darunterliegenden Strukturen an der Oberfläche der Schutzschicht ab. Nachteilig daran ist die dadurch erzeugte hohe Oberflächenrauigkeit. Vor allem dann, wenn nachträglich auf dieses Material Leiterbahnen aufgebracht werden, wie dies in dem hier beschriebenen Layout durch die obere Leiterbahnebene der Fall sein wird. Aus diesem Grund erleichtert das homogene Einbetten von Strukturen, ohne Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, nachfolgende Prozessschritte. Weiterhin sollte sich das Material mit Standardmethoden strukturieren lassen. Dies ist dann entscheiden, wenn die Herstellung eines Chips auf CMOS-verwandte Prozesse basieren soll. Als letzte Voraussetzung ist die Depositions- oder Kristallisationstemperatur des Materials zu berücksichtigen. Die Depositionstemperatur der Isolationsmatrix darf die Depositionstemperatur der eigentlich funktionalen Schicht nicht überschreiten, um eine mögliche stöchiometrische Reorganisation zu verhindern. Diese genannten Eigenschaften weist das Material HSQ (HSQ = Hydrogen Silsesquioxan) auf.

Von Hydrogen Silsesquioxan (HSQ) wurde das erste Mal 1998 berichtet. Damals wurde es als idealer Kandidat für einen ultrahochauflösenden negativen Elektronenstrahl-Lack entwickelt worden. Mit Hilfe von HSQ wurden Leiterbahnbreiten von 2nm erzielt [30], [31]. Auf Grund der Ähnlichkeit zu SiO₂ werden Silsesquioxane in der Halbleitertechnologie auch als aufschleuderbare Oxide bereits länger verwendet. Hierzu wird HSQ, wie jeder Fotolack, aufgeschleudert und anschließend ausgebacken. Bei einer der wenigen Hersteller Dow Corning Corporation ist die Produktbezeichnung für HSQ auch Fox-1x. Diese Bezeichnung lässt sich auf die Anwendung als „flowable oxide“ zurückführen. Die Verwendung von HSQ als Isolationsmatrix wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Aufgrund des flüssigen Zustandes von HSQ vor dem Aushärten liefert es die optimalen Bedingungen kleinste Nanometer-Strukturen formschlüssig einzubetten. Dabei werden die eingebetteten Strukturen nicht an der Oberfläche der Schutzschicht abgebildet. Weiterhin sorgt die chemische Ähnlichkeit zu SiO₂ für einen elektrischen Durchbruch erst bei hohen Feldstärken.

Silsesquioxane sind oligomere oder polymere Moleküle mit der stöchiometrischen Formel (RSiO_{3/2})_{2n}, wobei R für einen organischen Rest steht. Besteht dieser Rest allerdings nur aus Wasserstoff, so ergibt sich (HSiO_{3/2})_{2n}, ein anorganisches Molekül auf Siliziumbasis das als Hydrogen Silsesquioxan bezeichnet wird.

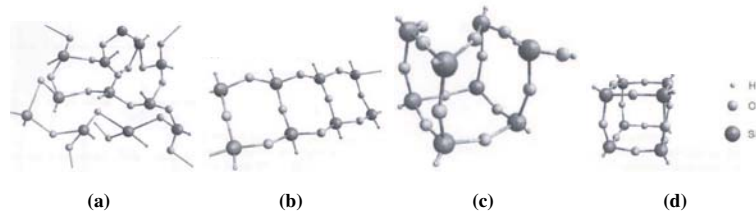


Abbildung 1.14: Erläuterung der möglichen Strukturformeln von HSQ (nach [32] - [34]).

Abb. a.) ungeordnete Struktur Abb. b.) Leiterstruktur

Abb. c.) partielle Käfigstruktur Abb. d.) Käfigstruktur

HSQ tritt in verschiedenartigen Strukturformeln auf: ungeordnete Struktur, Leiterstruktur, Käfigstruktur und partielle Käfigstruktur. Im HSQ der Sorte Fox-12, welches hier zum Einsatz kommt, liegt eine Mischung dieser Strukturen vor. Der hier verwendete HSQ ist gelöst in Methylisobutylketon (MIBK = Methylisobutylketon) und wurde von Dow Corning Corporation geliefert.

In das HSQ System durch Wärme oder durch den Beschuss mit Elektronen eingebrachte Energie bewirkt das Aufbrechen von Wasserstoffbindungen. Über einen chemischen Prozess kann jeweils zwischen zwei nicht abgesättigten Siliziumatomen eine neue Sauerstoffverbindung hergestellt werden (siehe Reaktionsschema Abb. 1.15). Diese Vernetzung geschieht dreidimensional und führt zu einer amorphen SiO₂-ähnlichen Struktur [32], [33].

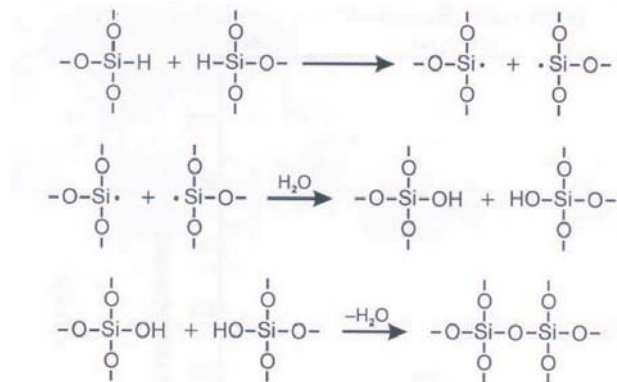


Abbildung 1.15: Vernetzung von HSQ beim Soft-Bake-Prozess bei dem schwache Wasserstoffbrücken aufgebrochen werden. Durch Feuchtigkeit bilden sich an diesen Stellen Silanole (SiOH-Gruppen). Über die Abgabe von H₂O vernetzen sich zwei Si-Atome über eine Sauerstoffbindung (nach [32] - [35])

Dabei hängt der einzubringende Energiebetrag von der Schichtdicke der Isolationsmatrix ab. Obwohl HSQ flüssig ist und aufgeschleudert wird, ist die Schichtdicke von HSQ rotationsunabhängig. Nur über das Mischungsverhältnis zwischen Feststoff Fox-12 und MIBK ist es möglich eine Schichtdickenvariation der Isolationsmatrix herbeizuführen. Selbstverständlich gibt es auch einige Beschränkungen, die den Einsatz von HSQ erschweren. Die relative Dielektrizität ϵ_r der HSQ Isolationsmatrix hängt von der Dauer und Höhe der Temperatureinwirkung ab, mit der das Lösungsmittel MIBK verdampft wird. Auf die Besonderheiten der Temperatureinwirkung ist in Kapitel 1.5.2 hingewiesen. Weiterhin ist die Handhabung von HSQ kritisch, da es gekühlt bei -5°C bis $+5^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden muss. Bei Temperatureinwirkung oberhalb 5°C neigt es zur Polymerisation. Insbesondere reagiert es mit Luftfeuchtigkeit, weshalb es innerhalb von wenigen Minuten nach der Entnahme aufgeschleudert werden sollte. Zusätzlich sollten zur Dosierung keine Glaspipetten und zum Verrühren von MIBK und HSQ sollte keine Glasbecher verwendet werden, da HSQ mit Bestandteilen aus Glas oder Verunreinigungen sehr schnell reagiert. Aus diesem Grund wurde HSQ nur in HDPE-Flaschen (HDPE = High Density Polyethylen, also Polyethylen hoher Dichte) aufbewahrt und nur HDPE-Becher wurden zur weiteren Verwendung verwendet.

1.5.2 Die Einbettung von TiO₂ Nanopunkten in eine Isolationsmatrix

Die erste Anforderung an eine Isolationsmatrix ist, dass unterschiedliche Schichtdicken herstellbar sein müssen, um Kristallite unterschiedlicher Grösse einbetten zu können. Als ersten Versuch wurden deshalb gereinigte Substrate, bestehend aus Silizium und 400nm thermischen Siliziumoxid verwendet. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Schichtdicke von HSQ unabhängig von der Schleudergeschwindigkeit ist [36], [37]. Der einzige Weg die Dicke der HSQ Isolationsmatrix zu beeinflussen ist über das Mischungsverhältnis zwischen MIBK und HSQ. Fünf unterschiedliche Verdünnungen von HSQ wurden hergestellt, die zwischen 1000 und 5000 Umdrehungen/Minute aufgeschleudert wurden. Die prozessierten 1x1 Zoll Stücke wurden mit drei aufeinanderfolgenden Temperaturschritten ausgebacken.

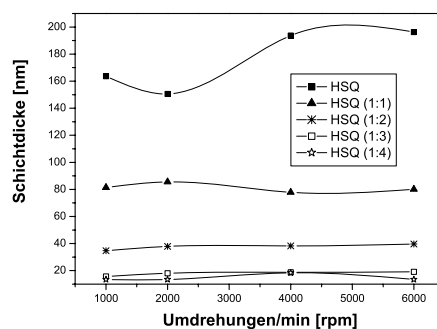


Abbildung 1.16: HSQ Schichtdicken variiert über den Anteil an Lösungsmittel MIBK und mit unterschiedlichen Schleudergeschwindigkeiten aufgetragen.

Zunächst auf einer Heizplatte für 2min bei jeweils 150°C und 220°C und in der RTA für 60min bei 400°C. Anschließend wurde die Schichtdicke mit Hilfe eines Ellipsometers gemessen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abb. 1.16 erkennbar. Über den Anteil an Lösungsmittel MIBK ist es möglich die Schichtdicke zwischen 13nm und 180nm einzustellen. Diese Eigenschaft erlaubt eine optimale Anpassung an die jeweiligen Strukturen. Anhand der relativen Dielektrizitätszahl kann eine Aussage über die Qualität der HSQ Isolationsschicht getroffen werden. In der Literatur sind für die relative Dielektrizität ε_r Werte zwischen 3,0 und 4,0 zu finden. Diese Werte werden erzielt bevor die Schicht 60min lang bei 400°C ausgebacken wird. Um einen Vergleich mit der Literatur zu ermöglichen wurde eine 45nm dünne HSQ Schicht mit den oben beschriebenen Temperaturschritten, jedoch ohne die abschließende Temperaturbehandlung bei 400°C, auf einer Heizplatte gehärtet. Nach der Temperaturbehandlung sind 200nm dünne Platin Elektroden über eine Schattenmaske auf die HSQ Schicht aufgedampft worden. Dies dient der Bestimmung der frequenzabhängigen Kapazität zwischen 100Hz und 100kHz. Mit Hilfe der Formel

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \Rightarrow \varepsilon_r = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (1.5.1)$$

kann die Dielektrizitätskonstante berechnet werden. Mit C, der frequenzabhängige Kapazität, d der HSQ Schichtdicke, A der Fläche der oberen Elektrode und ε_0 der Dielektrizitätskonstante, ergibt sich die relative Dielektrizität ε_r von HSQ nach der Temperaturbehandlung. Die exakte Fläche A der oberen Elektroden ist, bedingt durch den Herstellungsprozess, in einem gewissen Rahmen nicht exakt. Da die Schattenmaske nicht überall mit der Probenoberfläche im direkten Kontakt ist, entstehen teilweise größere oder kleinere Elektrodenflächen.

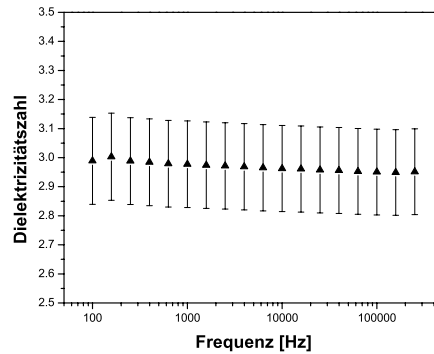


Abbildung 1.17: Messung der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r einer 45nm dünnen HSQ-Schicht mit herstellungs-bedingter Variation der oberen Elektrodengröße zwischen 1,025mm und 1,05mm. Die Messwerte wurden an einer Probe erzielt die ausschließlich bei 150°C und 210°C auf der Heizplatte ausgeheizt wurde.

Diese Ungenauigkeit im Herstellungsprozess und in der Vermessung der Elektrodenfläche A ist in der nachstehenden Grafik der Grund für den Fehlerbalken. Für die untersuchte HSQ Schicht konnte auf die Weise eine relative Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r \sim 3,0$ ermittelt werden. Wird die angesprochen HSQ Schicht noch mit der anschließenden Temperaturbehandlung von 400°C für 60min ausgehärtet ergeben sich teilweise große Schwankungen für ϵ_r . Dieses Phänomen ist in der Literatur bekannt und lässt sich auf Reorganisationsmechanismen in der HSQ Isolationsmatrix und dem Aufbrechen von zusätzlichen Sauerstoffbrückenbindungen zurückführen [38]- [43].

Nach der Charakterisierung der Isolationsschicht standen die Vernetzungs- und Einbettungseigenschaften von HSQ im Mittelpunkt der Untersuchungen. Um diesbezüglich eine Aussage zu treffen, wurden Strukturen unterschiedlichster Größe hergestellt. Mit Hilfe der chemischen Flüssigphasenabscheidung (CSD = chemical solution deposition) wurden selbstorganisierte BST Körner auf einer Siliziumoxid Oberfläche erzeugt [44]. Die Vorgehensweise für diesen Prozessschritt ist identisch zu der im vorherigen Kapitel. Nach dem Kristallisieren des Feststoffes auf der SiO₂-Oberfläche wurde HSQ im Mischungsverhältnis 1(HSQ):2,5(MIBK) bei 4000rpm aufgeschleudert und in drei Temperaturschritten, bei 150°C, 210°C und 400°C, ausgehärtet. Die prozessierten Proben wurden halbiert und unter dem SEM auf Formschlüssigkeit charakterisiert. In Abb. 1.18 sind die erzeugten Bilder dargestellt. Sehr deutlich erkennbar ist der Schichtaufbau der Probe, SiO₂/Ti/Pt/BST/HSQ (von unten nach oben).

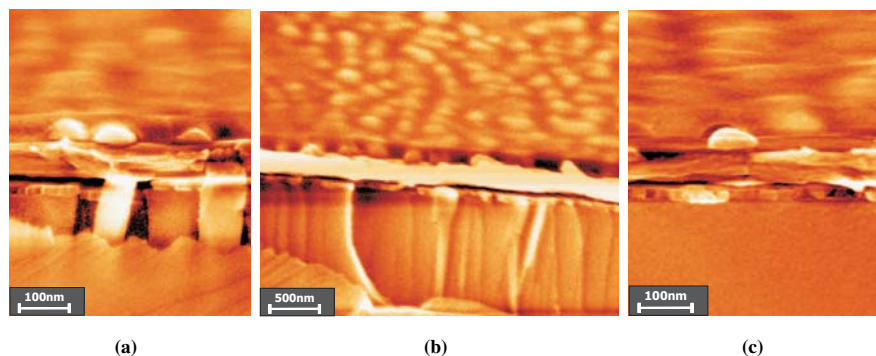


Abbildung 1.18: *Bilderserie von selbstorganisierten BST Nanopunkten eingebettet in eine HSQ Isolationsmatrix. In allen Bildern ist die Schichtreihenfolge SiO₂/Ti/Pt/BST/HSQ (von unten nach oben) deutlich zu erkennen.*

Auf den Abb. 1.18 a.) und c.) ist die formschlüssige Einkapselung von Strukturen im Bereich kleiner als 70nm deutlich erkennbar. Die Abb. 1.18 b.) zeigt, dass auch eine großflächig homogene Verteilung von HSQ als Isolationsmatrix leicht zu erreichen ist.

1.5.3 Strukturieren von Hydrogen Silsesquioxan

Um die funktionalen Strukturen oder Schichten adressieren zu können muss ein elektrischer Kontakt zwischen unterer Leiterbahnebene und den obersten Kontaktflächen möglich sein. Zu diesem Zweck muss die Freilegung der unteren Elektrodenfläche durch das Strukturieren der Isolationsschicht realisiert werden.

Dies wurde durch einen weiteren Strukturierungsschritt, der nach dem Auftragen der Isolationsschicht eingeführt wird, erreicht. Dabei werden nur dort Flächen freigelegt, wo später elektrischer Kontakt zwischen funktionaler Schicht und den unteren Leiterbahnen bestehen soll. Die bereits mit einer unteren Elektrode versehenen Prototypen sind ganzflächig mit einer HSQ Schicht bedeckt worden. Das Mischungsverhältnis zwischen HSQ und MIBK wurde dabei so gewählt, dass die Isolationsschicht nur wenige Nanometer dicker ist als die Höhe der verwendeten unteren Elektrode. Durch den Einsatz von optischer Lithographie wurden Quadrate mit einer Fläche von $25 \times 25 \mu\text{m}$ über eine Chrommaske in den mit 4000rpm aufgeschleuderten und bei 90°C für 5min ausgehärteten optischen Fotolack AZ5214EA übertragen. Der anschließende Umkehrprozess und das Entwickeln des Fotolacks (Temperaturbehandlung bei 120°C für 1min, eine Flutbelichtung für 1min) erreicht das Herauslösen des Lacks an den ausgewählten Stellen. Die Position dieser Depositionsfenster kann dabei mit Hilfe der bereits auf dem Substrat vorhandenen Justierelemente individuell an jeden Prototypen angepasst werden. Idealerweise wurde die Position aber so gewählt, dass sie sich genau zwischen der bereits hergestellten unteren Elektrode und der noch herzustellenden oberen Elektrode befindet. Nach der optischen Lithographie wurde die Probe einem reaktiven Argon-Plasma (Ionfab 300plus) für 230sec ausgesetzt. Der strukturierte Fotolack, der als Hartmaske Verwendung findet, ermöglicht so das vollständige Öffnen der HSQ Isolationsschicht an den dafür vorgesehenen Stellen. Das Ergebnis für diese Herstellungsabfolge ist in Abb. 1.19 zu erkennen.

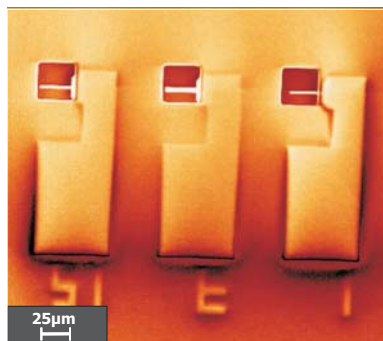


Abbildung 1.19: Das Öffnen eines Depositionsfensters innerhalb einer HSQ Isolationsschicht mit Hilfe von reaktivem Ionenstrahl Ätzen. Das quadratische Depositionsfenster besitzt die Kantenlänge von $25 \mu\text{m}$ mit freiliegenden Leiterbahnen unterschiedlicher Größe ($1,5 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$).

Die SEM-Aufnahme zeigt, dass eine Strukturierung der Isolationsschicht ohne Zerstörung der unteren Leiterbahnebene möglich ist. Weiterhin konnten die Abmessungen des Depositionsfensters ($25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$) über alle Herstellungsabschnitte (Lithographie und Plasma-Ätzen) hinweg eingehalten werden.

1.5.4 Kontaktieren der in Hydrogen Silsesquioxan eingebetteten Strukturen

Die in HSQ eingebetteten und voll funktionsfähigen Strukturen können über zwei Wege kontaktiert werden. Zum Einen durch eine direkt auf die HSQ Isolationsschicht aufgebrachte obere Leiterbahnebene. Zum Anderen durch das teilweise Freilegen der funktionsfähigen Strukturen und das spätere Adressieren mit Hilfe des PFM.

Für die erste Methode wurde, die obere Elektrodenanordnung über optische Lithographie, Aufdampfen von Platin und einen anschließenden „Lift-Off“-Prozess realisiert. Zur sicheren Herstellung der Strukturen sollte die Adhesion zwischen der Isolationsmatrix und dem Material der oberen Leiterbahnebene ausreichend gross sein. Dazu ist auf einer HSQ Schicht der unter Abschnitt 1.3.2 beschriebene Lithographie Schritt für die obere Elektrode durchgeführt worden. Das Ergebnis ist in nachstehenden Aufnahmen mit einem optischen Mikroskop aufgenommen worden.

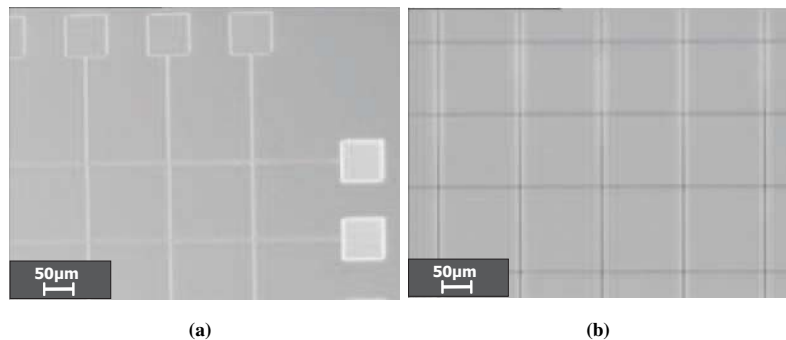


Abbildung 1.20: Aufnahme mit einem optischen Mikroskop. Dargestellt sind zwei Leiterbahnebenen zwischen denen sich ganzflächig eine circa 75nm dünne HSQ-Schicht befindet. Die obere Leiterbahnebene besteht aus 200nm dünnem Platin.

Die erfolgreiche Durchführung der Prozesskette kann anhand von Abb. 1.20 a.) und b.) festgehalten werden. Die Herstellung von großen Flächen, wie $100 \times 100\mu\text{m}$ großen Kontaktflächen, aber auch von Leiterbahnen mit Breiten bis zu $1\mu\text{m}$ ist auf der HSQ Schicht realisierbar. Dabei liegt diese Limitierung nicht an der zu geringen Adhesion zwischen Isolationsschicht und Leiterbahnmaterial sondern an der wellenlängen-abhängigen Auflösung der optischen Lithographieanlage.

Die zweite Methode zum Strukturieren der Isolationsschicht hat die großflächige Freilegung von Strukturen ohne zusätzliche Lithographie zur Folge. Diese Herstellungsvariante findet besonders dann Anwendung, wenn selbstorganisierte Strukturen über einen gesamten Chip oder Wafer angeordnet sind. Dabei

muss nicht die gesamte Isolationsschicht bis zur unteren Leiterbahnebene freigelegt werden, sondern lediglich der obere Teil der eingebetten Strukturen freigelegt werden. Nach dem Einbetten der Perowskit Nanostrukturen (siehe Abb. 1.12a.) bis c.) ist die Oberflächenrauigkeit von HSQ so gering, dass verschiedenste Verfahren zur vertikalen Skalierung und Strukturierung zum Einsatz kommen können. Sowohl das reaktive Ionenstrahl Ätzen als auch das chemisch-mechanische Polieren (CMP = Chemical Mechanical Polishing) sind mögliche Verfahren, um definiert große Bereiche der HSQ Isolationsmatrix abzutragen.

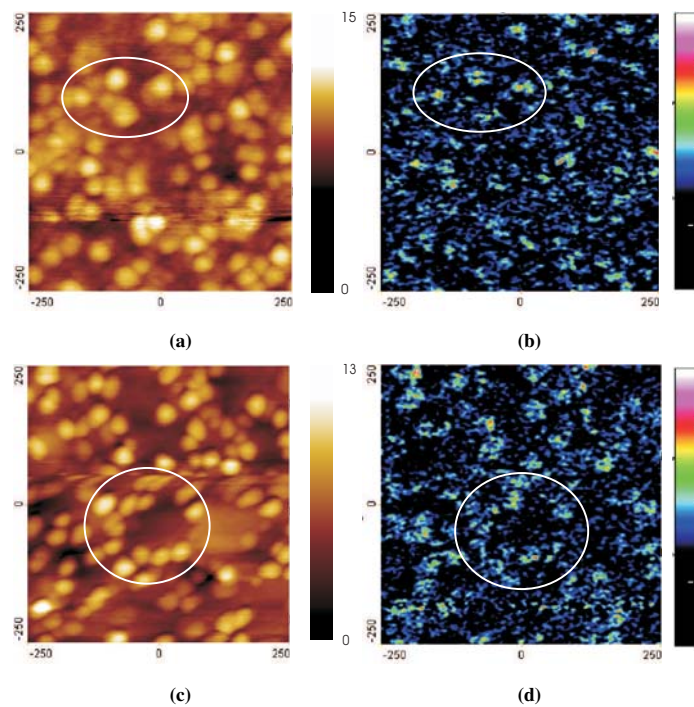


Abbildung 1.21: Piezoelektrischen Aktivität von eingebetteten BST Strukturen.

Abb. a.) Oberflächenstruktur von nicht eingebetteten BST Strukturen.

Abb. b.) piezoelektrische Antwort der Strukturen von Abb. a.).

Abb. c.) in HSQ eingebettete BST Strukturen, teilweise freigelegt durch RIBE.

Abb. d.) piezoelektrische Antwort der Strukturen von Abb. c.).

Im Rahmen der Arbeit ist das reaktive Ionenstrahl Ätzen an HSQ Isolationsschichten optimiert worden. Das in die Anlage (Ionfab 300plus) eingebaute Massenspektrometer erlaubt die stetige Überwachung des Ätzvorganges. In den ersten Versuchen wurde eine Ätzrate von 8nm/min für HSQ in einem Argonplasma ermittelt. Die Kontrollparameter Ätzrate und Signal des Massenspektrometers erlauben die Freilegung

der Nanokristallite mit der Genauigkeit von wenigen Nanometern. Die Genauigkeit des eingefahrenen Prozesses ist in den folgenden Abb. 1.21 a.) bis d.) zu erkennen. Um den Erfolg dieser ganzflächigen Strukturierung zu belegen wurde die Funktionalität von BST Nanostrukturen mit Hilfe des PFM (pfm = Piezo Force Microscope) an eingebetten und teilweise freigelegten Strukturen und an normal abgeschiedenen Kristalliten aufgezeichnet. Dabei wurde gleichzeitig die Oberflächenbeschaffenheit und das PFM-Signal ermittelt. In Abb. 1.21a.) und b.) sind die erhaltenen Signale aus der Versuchsreihe mit normal abgeschiedenen BST Nanostrukturen auf einer leitfähigen Platinelektrode ohne HSQ Schicht gezeigt. Die Abb. 1.21c.) und d.) zeigen die mit Hilfe des reaktiven Argon-Plasmas behandelte HSQ Schicht und die teilweise freigelegten BST Strukturen. Dabei fällt auf, dass die piezoaktiven Signale teilweise von tiefer liegenden Strukturen aufgezeichnet werden. Erklärbar ist dies durch die annähernd identischen Ätzraten für BST und HSQ im Argonplasma. Für BST wurde eine Abtragleite von ungefähr 10nm/min, für HSQ eine Ätzrate von ungefähr 8nm/min ermittelt. Bei einer Ätzdauer von 90 Sekunden ergibt dies nur eine theoretische Differenz von ungefähr 3nm.

1.6 Diskussion

Die Herstellung einer resistiv schaltenden Speichermatrix ist durchgeführt worden, um die Integration von BST oder TiO₂ für industriennahe Anwendungen zu verdeutlichen. Dabei basierte die Architektur auf zwei sich kreuzende Leiterbahnebenen, dem sogenannten „Crossbar-Array“ zwischen denen die abgeschiedenen funktionalen Schichten deponiert wurden. Das Probendesign besteht aus mehreren Leiterbahnen mit variierender Breite eingebunden in unterschiedlichen Matrizengrößen. Die Prozessierung des Designs basiert auf drei lithographischen Schritten, zur Realisierung der unteren und oberen Leiterbahnebene bzw. zum Öffnen der unteren Kontaktflächen, und dem Abscheiden der funktionalen Schicht. Nach der Fertigstellung von Prototypen bis zu einer theoretischen Speicherkapazität von 3kBIT sind sowohl Messungen durch Infineon als auch durch das Forschungszentrum Jülich durchgeführt worden. Die Herstellung basiert auf einer CMOS kompatiblen Prozesskette, die genauen Prozessparameter sind im Anhang 5.1 zusammengefasst.

Messungen wurden an einzelnen Kreuzungspunkten in der Crossbar-Architektur durchgeführt. Im direkten Vergleich der Materialsysteme schneidet TiO₂ für eine künftige Integration aus mehreren Gründen deutlich besser ab. So ist zum einen die Ausbeute d.h. die Schaltwahrscheinlichkeit einzelner Kreuzungspunkte bei TiO₂ um einen Faktor 4-5 höher. Weiterhin war es im Rahmen der Untersuchungen deutlich häufiger möglich reproduzierbare Schaltzyklen an TiO₂-Strukturen zu messen. Nur an TiO₂ konnte eine Langzeitstabilität von 22000s nachgewiesen werden. Diese positiven Ergebnisse wurden an aufgesputterten Titanoxid-Strukturen erzielt. Aufgedampfte und anschließend oxidierte TiO₂ Strukturen wiesen kein resistives Schaltverhalten auf. Die Tatsache, wieso aufgedampftes und anschließend oxidiertes TiO₂ nicht schaltfähig ist wurde durch ein schrittweises Abtragen der Probenoberfläche mit gleichzeitigen XPS-Untersuchungen aufgeklärt. Auf diese Weise wurde der Sauerstoffgehalt in unterschiedlichen Schichttiefen bestimmt. Resultat der Untersuchungen ist, dass aufgesputtertes TiO₂ nur teilweise oxidiert ist. Die gesputterte Titanoxidschicht besteht sowohl aus oxidierten Bereichen als auch

aus Bereichen die noch teilweise metallische Eigenschaften aufweisen. Wohingegen aufgedampfte und anschließend in einer RTA unter variierender Sauerstoffatmosphäre bei 700°C für 10min oxidierte TiO₂ Schichten elektrisch isolierend wirken. Durch den direkten Vergleich zwischen aufgedampfter und aufgesputterter Schicht, scheint es so als ob, dass aufgesputterte TiO_{2-x} noch leitfähig ist.

Die ungünstigen Ergebnisse für den Prototypen auf der Basis einer ganzflächigen funktionalen BST Schicht lassen sich durch hauptsächlich zwei Phänomene erklären. Reproduzierbares und über lange Zeit stabiles resistives Schalten an BST-Strukturen konnten bisher nur an epitaktisch gewachsenen Schichten oder Strukturen in der Literatur untersucht werden. Aufgrund der Anforderung an einen industrienahen CMOS-tauglichen Prozess mußte auf ein polykristallines SiO₂-Substrat zurückgegriffen werden. Die auf der SiO₂-Substratoberfläche (400nm thermisch oxidiertes Silizium) erzeugte untere Leiterbahnebene wies daher keine epitaktischen Eigenschaften auf. Trotzdem zeigten nach den ersten zwei Schaltzyklen ungefähr 10% der ganzflächigen funktionalen BST-Schichten ein resistives Verhalten. Das Besondere daran ist, dass es erstmalig gelungen war, die Integration von BST auf Silizium-Wafern so durchzuführen, dass resistives Schalten beobachtbar war.

Um nicht nur die Eigenschaften von ganzen Schichten sondern auch von strukturierten Elementen zu untersuchen wurden ebenfalls TiO₂-Nanosäulen als Kristallisationskeime für BST verwendet. Der Vorteil dieser Herstellungsmethode wären natürlich gewachsene Perowskite, deren Randbereiche nicht durch vorherige Strukturierung beeinflusst worden sind und somit eine höhere Schaltwahrscheinlichkeit aufzeigen sollten. Der Einsatz eines Elektronenstrahlschreibers ermöglichte die Herstellung von 2nm hohen TiO₂-Nanosäulen mit unterschiedlichen Durchmessern (25nm bis 100nm) und Abständen (30 bis 100nm). Anhand dieser Variation sollten optimale Wachstumseigenschaften für BST-Kristallite, welche über die chemische Flüssigphasenabscheidung auf die strukturierte Oberfläche aufgetragen wurden, untersucht werden. Die durchgeführten Experimente konnten nicht nachweisen, dass die Nukleationsrate von BST an TiO₂-Nanosäulen erhöht ist. Bezüglich der prinzipiellen Funktionsweise ist dies aber keine generelle Verneinung. Die chemische Optimierung des verwendeten CSD-Precursors, insbesondere der Titangehalt in der Lösung, könnte Abhilfe schaffen.

Weiterführende Untersuchungen kleinste Strukturen in eine Isolationsmatrix einzubetten, wurden an selbstorganisierten BST-Nanokörner in HSQ durchgeführt. HSQ wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals als Material für eine Isolationsmatrix eingesetzt. Die bisherigen Untersuchungen zur Anpassung des Materials an die geforderten Eigenschaften wurden zusammen mit Dipl. Ing. S. Clemens erarbeitet. Nach einer dreistufigen Temperaturbehandlung, die unter Kapitel 1.5.2 beschrieben ist, verhält sich HSQ fast wie SiO₂. Die Vernetzungseigenschaften des flüssigen HSQ bewirken, dass die Schichtdicke der HSQ Isolationsschicht unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit ist. Jedoch konnten durch eine Verdünnungsreihe mit dem Lösungsmittel (MIBK) unterschiedlichste Schichtdicken, zwischen 170nm und 15nm, hergestellt werden. Durch das Aufschleudern von HSQ auf einen platiniierten Wafer, dem anschließend Ausheizen auf einer Heizplatte und dem Aufbringen einer oberen Elektrode über eine Schattenmaske ist die relative Dielektrizitätskonstante einer 45nm dünnen HSQ Schicht ermittelt worden. Diese liegt, vergleichbar mit Literaturwerten, bei einem Wert von $\epsilon_r \sim 3,0$. Wird die HSQ Schicht zusätzlich für eine Stunde bei 400°C in einem Ofen unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, zeigen erste

Versuche eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante. Dieses Verhalten ist teilweise in der Literatur erwähnt [38] - [43] und wird durch Reorganisationsmechanismen erklärt.

Unabhängig davon zeigt HSQ als Isolationsmatrix-Material hervorragende Eigenschaften. Da sowohl die ganzflächige Abtragung als auch das definierte Herauslösen von bestimmten Flächen der HSQ-Isolationsmatrix mit einem in der Industrie üblichen Verfahren durchführbar ist. Die Charakterisierung der eingebetten Strukturen mittels PFM lieferte ausschließlich piezosensitive Signale von freiliegenden oder von mit wenigen zehntel Nanometer bedeckten Strukturen.

1.7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem Forschungszentrum Jülich und der Infineon Technologies GmbH wurden zwei Materialien, das ternäre Oxid BST und TiO₂, für den künftigen Einsatz in einer resistiv schaltenden Speichermatrix-Architektur („Crossbar-Array“) untersucht. Das mit einer 0,2%igen Chrom-Dotierung ternäre Oxid BST wurde durch den Einsatz einer PLD Anlage am Forschungszentrum Jülich ganzflächig auf eine strukturierte Leiterbahnebene abgeschieden. TiO₂ als zweites Material wurde sowohl durch aufgesputtertes als auch aufgedampft Titan, welches anschließend unter Sauerstoffatmosphäre oxidiert wurde, hergestellt. Die genauen Parameter für die gesamte Prozesskette und die Besonderheiten im Herstellungsverfahren wurden im Kapitel 1.3.2 beschrieben.

Die Untersuchungen zeigten, dass TiO₂ deutlich zuverlässiger ist als BST. Aufgesputterte Titanoxidschichten wiesen die höchste Schaltwahrscheinlichkeit auf, wohingegen an aufgedampften und anschließend oxidierten Titanoxidschichten kein Schalten zu beobachten war. Das schlechte Abscheiden von ganzflächigen BST Schichten lässt sich mit Hilfe des nicht epitaktischen Wachstums auf einem polykristallinem SiO₂ Substrat bzw. auf einer zuvor strukturierten unteren Leiterbahnebene erklären. Aufgedampft und anschließend in einer RTA oxidiertes Titan war vollständig durchoxidiert, was mit Hilfe von XPS-Tiefenprofilmessungen nachgewiesen werden konnte. Daher konnte an aufgedampften und anschließend oxidierten Titanoxidschichten kein Schalteffekt beobachtet werden. Die gute Ausbeute für aufgesputtertes Titanoxid lässt sich durch eine teilweise Oxidation erklären d.h. die hergestellte Titanoxidschicht besteht sowohl aus oxidierten Bereichen als auch aus Bereichen, die noch teilweise metallische Eigenschaften aufweisen. Aufgrund dieser metallischen Eigenschaften der TiO₂ Schicht kann die Reorganisation von Sauerstoff Leerstellen leichter initialisiert werden. Das Schaltverhalten der entwickelten Bauelemente könnte somit über das aktuelle Modell in der Arbeitsgruppe erklärbar sein. Zusammenfassend lässt das den Schluss zu, dass Titanoxid im Gegensatz zu BST mehr Potential bietet in den CMOS-Prozess integriert zu werden und möglicherweise deshalb einen Einsatz in einer künftigen Speichergeneration vorstellbar ist.

Zusätzlich konnte der Einsatz von HSQ als möglichen Kandidaten für eine Isolationsmatrix aufgezeigt werden. Eine formschlüssige Einkapselung wurde für Strukturen unterhalb von 70nm nachgewiesen. Weiterhin konnte verdeutlicht werden, dass HSQ sowohl ganzflächig als auch strukturiert verwendbar ist. Experimentell konnten für beide Verwendungszwecke die Prozessparameter festgestellt werden. Ein ganzflächiges Abtragen der HSQ-Isolationsmatrix wurde durch reaktives Ionenstrahlätzen (Argon-

Plasma) realisiert. Soll die HSQ Isolationschicht strukturiert werden, wird derselbe Plasmaprozess verwendet, wobei Fotolack als Hartmaske Verwendung findet. Die Abtragsrate in einem Argonplasma konnte so genau bestimmt werden, dass wenige Nanometer dünne Strukturen nur teilweise freigelegt und mit Hilfe des PFM einzeln charakterisiert werden konnten.

In weiterführenden Arbeiten sollte untersucht werden, bei welcher Sauerstoffkonzentration die Schaltwahrscheinlichkeit des TiO₂ am Größten ist. Dazu sollten TiO₂ Schichten mit unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstofffluß oxidiert und hinterher messtechnisch untersucht werden. In diesem Zusammenhang könnte auch ein Einfluß auf das $\frac{I_{\text{ein}}}{I_{\text{aus}}}$ -Verhältnis beleuchtet werden. Wünschenswert wären weitere Versuche, um stabile Schaltzyklen unter unterschiedlichen Umgebungsbedingungen zu realisieren.

Kapitel 2

Strukturierung mit Diblock- Copolymer Mizell Templates

Bisheriger Stand der Technik zur Realisierung von Mikro- und Nanostrukturen ist das sogenannte „Top-Down“-Verfahren. Hierbei werden durch verschiedene Strukturierungstechniken aus großen Elementen Strukturen mit kleineren Dimensionen hergestellt.

Im Gegensatz dazu wird im folgenden Kapitel die Herstellung von Nanostrukturen mit Hilfe von selbstorganisierenden Diblock-Copolymer Mizellen als Template beschrieben. Diese alternative Herstellungsart basiert auf dem Zusammenfügen von Strukturen mit kleinsten Dimension. Daher werden Methoden wie diese allgemein als „Bottom-Up“-Verfahren bezeichnet. Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel würde ein längerer zeitlicher Aufwand notwendig sein, um dieses Herstellungsverfahren im industriellen Maßstab umzusetzen. Aus diesem Grund wird diese Prozessvariante, um Strukturen im Bereich weniger Nanometer herzustellen, als zweites vorgestellt.

2.1 Motivation

Die Herstellung von Bauteilen im Bereich weniger Nanometer ist geprägt durch lange Herstellungszeiten und geringe Durchsatzraten bei der Produktion. Die damit verbundenen hohen Kosten sind Nachteile des aktuell in der Industrie eingesetzten „Top-Down“-Verfahrens.

Eine alternative Herstellungstechnik basiert auf der Selbstorganisation von Nanometer großen Teilchen oder gar Molekülen. Diese besondere Variante des „Bottom-Up“-Verfahrens eröffnet neue Wege, um Strukturen kostengünstig zu generieren. Der Vorteil hierbei liegt darin, dass kein Lithographieschritt notwendig ist, weil sich die Teilchen oder Moleküle auf den unterschiedlichsten Schichten selbst organisieren. Hierdurch wird die kostenintensive Herstellung von Chrom-Masken für die Lithographie reduziert oder das lithographische Strukturieren durch Elektronenstrahlen überflüssig. Weiterhin sind diese Verfahren leicht anzuwenden. Die gewünschten Strukturen sind durch die vorprogrammierten Eigenschaften des Ausgangsmaterials (Teilchen oder Molekül) realisierbar. Dieser Ansatz birgt ebenso das Potential für große Flexibilität in Bezug auf die Organisation und Architektur von Strukturen.

Zu der Rubrik der Teilchen und Moleküle mit dem Potential zur Selbstorganisation zählen auch Diblock-Copolymer Mizellen. In neuerer Zeit sind zahlreiche Publikationen von selbstorganisierten Diblock-Copolymer Mizellen auf den unterschiedlichsten Substraten (Glimmer, Silizium, Siliziumoxid, Germanium, Galliumarsenid oder Gold) [46]- [58] veröffentlicht worden. Durch diese hohe Flexibilität bei der Substratwahl ist der Zugang zu vielen Integrationstechniken gewährleistet. Da ebenfalls Silizium und Siliziumoxid als Substrat Verwendung finden ist eine prinzipielle industrielle Umsetzung der beschriebenen Prozesskette durchführbar. Die Verwendung von Diblock-Copolymer Mizellen weist zusätzliche Vorteile auf. Zum Einen lässt sich die Größe des Diblock-Copolymers variieren, was die Herstellung größenvariabler Strukturen ermöglicht [52]- [58]. Zum Anderen lassen sich Diblock-Copolymere mit unterschiedlichsten Metallpartikeln beladen. Anschließend lässt sich mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas die organische Matrix, welche die Nanopartikel umschließt, veraschen. Zurück bleiben metallische Nanoin-seln auf der Substratoberfläche. Auf diese Weise ermöglicht die Verwendung von Diblock-Copolymer Mizellen die Deposition von verschiedensten Metallpartikeln.

Im folgenden Kapitel werden Diblock-Copolymer Mizellen als Template für ein „Bottom-Up“-Verfahren verwendet. Die folgende Graphik beschreibt schematisch den erarbeiteten Herstellungsablauf für das Wachstum von PbTiO_3 Körnern auf einer TiO_2 -Keimstruktur, die mit Hilfe eines Diblock-Copolymer Templates hergestellt wurde.

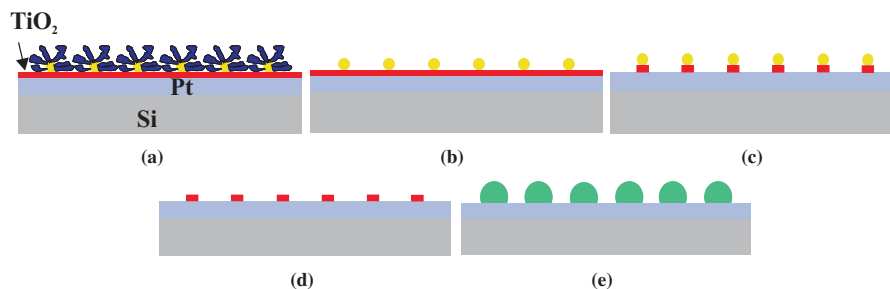


Abbildung 2.1: Darstellung der Prozesskette zum gezielten Wachstum von PbTiO_3 mit Hilfe von Diblock-Copolymer Mizellen.

Abb. a.) Selbstorganisation von goldbeladenen Mizellen auf einer mit TiO_2 beschichteten Oberfläche.

Abb. b.) Entfernen der organischen Verbindungen und Reduktion des Metallsalzes. Verbleib der Metallnanopartikel auf einer TiO_2 beschichteten Oberfläche.

Abb. c.) Strukturierung der TiO_2 -Oberfläche durch ein Ätzverfahren.

Abb. d.) Entfernen der verbliebenen Goldpartikel von der TiO_2 - Oberfläche.

Abb. e.) Abscheiden von Perowskiten (PbTiO_3 , BST) mit Hilfe des CSD (chemical solution deposition) Verfahrens an den TiO_2 -Keimen.

Ziel des Herstellungsablaufes ist das geordnete Wachstum von Perowskiten in definierter Größe und in definierten Abständen. Dies wird durch die Verwendung von, mit Metallpartikeln beladenen, Diblock-Copolymer Mizellen als Hartmaske in einem Strukturierungsverfahren erzielt. Die untersuchte

Herstellungsabfolge ist in Abb. 2.1 verdeutlicht. Die selbstorganisierenden mit HAuCl_4 beladenen Diblock-Copolymer Mizellen physisorbieren aufgrund eines Eintauchverfahrens an einer TiO_2 Schicht. Mit Hilfe unterschiedlicher Plasmabehandlungen wird anschließend das Goldsalz reduziert und die Polymere entfernt. Danach dienen die auf der TiO_2 Schicht verbliebenen Nanopartikel als Hartmaske in einer zusätzlichen Plasmabehandlung, um die darunter liegende Titanschicht zu strukturieren. Auf diese Weise hergestellte TiO_2 -Strukturen werden dann als Kristallisationskeime für perowskitische Oxide verwendet, ähnlich dem von Murali [29] oder Clemens [59] vorgestelltem Verfahren. Jedoch beruht das hier vorgestellte Verfahren auf dem Vorteil der Selbstorganisation von Diblock-Copolymeren, was die Herstellung wesentlich vereinfacht, Zeit spart und dadurch kostengünstiger ist.

Das Selbstorganisationsverhalten von Diblock-Copolymeren auf thermisch oxidierten Siliziumoxid oder TiO_2 wird in Kapitel 2.4.2 beschrieben. Die Deposition von Mizellen wird mit Hilfe eines Tauchverfahrens (siehe Kapitel 2.2.3) realisiert.

2.2 Selbstorganisation von Diblock-Copolymeren

Im folgenden Abschnitt werden die notwendigen Begriffe definiert und die Grundlagen zur Bildung von Diblock-Copolymer Mizellen erläutert. Dabei wird sowohl die Selbstorganisation der Diblock-Copolymere in Lösung und deren anschließende Beladung mit Goldsalz als auch die Selbstorganisation auf unterschiedlichen Oberflächen erläutert. Weiterhin wird ein Überblick über die Zusammensetzung der Diblock-Copolymere, die bisher in der Literatur zur Herstellung von monomizellaren Schichten verwendet wurden, gegeben. Am Ende dieses Abschnittes werden die Vorarbeiten für die Durchführung der Experimente beschrieben.

2.2.1 Diblock-Copolymer Mizellen in Lösung

Polymere sind als Makromoleküle, bestehend aus einer großen Anzahl von Monomeren (Wiederholungseinheiten), definiert. Setzt sich ein Polymer nur aus einer Art von Monomeren zusammen so wird es als Homopolymer bezeichnet. Besteht, wie in dem hier beschriebenen Fall, das Polymer aus zwei unterschiedlichen Arten von Wiederholungseinheiten so wird von einem Copolymer gesprochen. Diese Copolymere können in vier Klassen unterteilt werden. Statistische Copolymere in denen die Verteilung der beiden Monomere in der Copolymer-Kette zufällig ist. Alternierende Copolymere mit einer regelmäßigen Anordnung der Monomere entlang der Kette. Blockcopolymere, welche aus zwei längeren Sequenzen oder Blöcken eines jeden Monomeren bestehen und Pfropfcopolymere, bei denen Blöcke eines Monomeren auf das Gerüst eines anderen Monomeren aufgepfropft sind.

In dem hier beschriebenen Fall besteht ein Diblock-Copolymer sowohl aus Polystyrol (Polymer A) als auch aus Poly(2-vinylpyridin) (Polymer B). Die Polymerkette hat also die Form AAABBBB. Wird dieses Diblock-Copolymer in Toluol (unpolar) gelöst, so bildet das hydrophobe Polystyrol (PS), welches besser löslich ist, eine Schutzhülle um das schlechter lösliche Poly(2-vinylpyridin) (P2VP), um energetisch

ungünstige Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zu verhindern. Das Resultat dieser Organisation auf molekularer Ebene sind unter anderem Strukturen mit polarer Mitte und apolarer Außenhülle. Die beschriebene Selbstorganisation von Diblock-Copolymeren in einem geeigneten Lösungsmittel ist für die Bildung von Mizellen verantwortlich.

Die Form der Diblock-Copolymere ist im Allgemeinen von der Polymerkonzentration und dem Polymerverhältnis abhängig. Während sich bei niedrigen Konzentrationen eher sphärische Mizellen bilden, können bei höheren Konzentrationen auch scheibenförmige oder lamellare Assoziate entstehen (siehe Abb. 2.2). Die Form der eingesetzten Diblock-Copolymere in Lösung ist im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von Neutronenstreuversuchen und dynamischen Lichtstreuversuchen untersucht worden und wird in Kapitel 2.3.4 beschrieben.

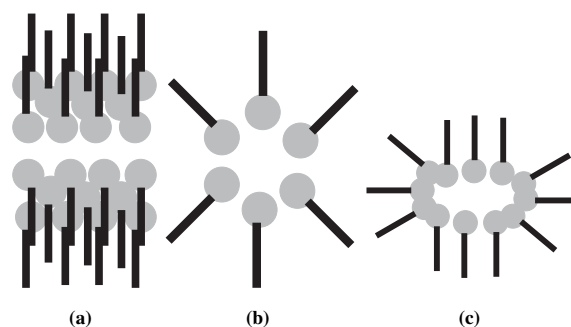


Abbildung 2.2: Beispiele von möglichen Mizellformen:

Abb. a.) lamellar, Abb. b.) sphärisch, Abb. c.) scheibenförmig

Wird der Mizellkern zum Beispiel durch eine ionische Komponente (Salz) stabilisiert, so bleiben auch bei höheren Konzentrationen die spärlichen Mizellen stabil. In dem hier eingesetzten Fall wird zusätzlich zu den beiden Copolymeren Tetrachlorogold-(III)-Säure (HAuCl_4 ; Goldsalz) dem Toluol zugefügt. Da das Metallsalz im unpolaren Toluol unlöslich ist, löst es sich im polaren Mizellkern. Die Wechselwirkungen entstehen zwischen dem negativ geladenen AuCl_4^- und dem positiv geladenen NH^+ (Pyridinium) im Mizellinneren. Hierdurch lagert sich das Salz im Kern der Mizelle an. Dieser Vorgang der Synthese ist in Abb. 2.3 dargestellt und wird auch als „Beladung“ der Mizelle bezeichnet [60]. Die genauen chemischen Prozesse sind in [61] beschrieben.

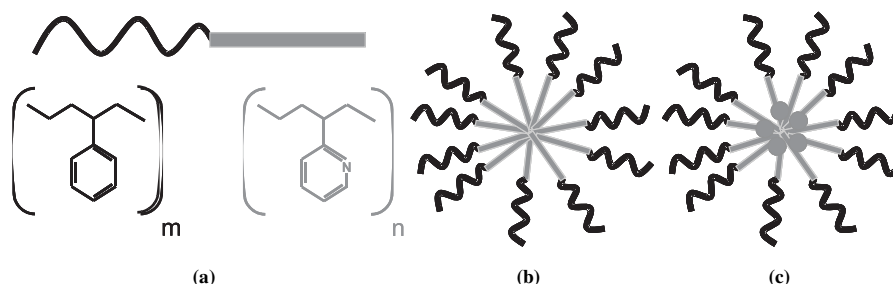


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von Diblock-Copolymer Mizellen.

Abb. a.) Struktur des verwendeten Diblock-Copolymers.

Abb. b.) Anordnung der Mizellen mit apolarer Außenhülle und polarer Mitte in Toluol gelöst.

Abb. c.) Beladene Mizelle mit Goldpartikeln.

Die molare Menge von Tetrachlorogold-(III)-Säure bezogen auf die molare Menge der Pyridiniumeinheiten in Lösung wird als L bezeichnet. Das m bzw. n in Abb. 2.3 steht für die Anzahl der Monomere, die das Diblock-Copolymer bilden. Die Anzahl der Monomere von Copolymer A wird als m bezeichnet; die Anzahl der Wiederholungseinheiten des Copolymers B ist mit n abgekürzt.

2.2.2 Mizellare Monofilme auf Substratoberflächen

Anhand der Grafik 2.3 sind drei wesentliche Vorteile des mizellaren Ansatzes erkennbar. Eine Addition der Monomereinheiten m und n ergibt die Länge des Gesamtpolymers und damit den einstellbaren Abstand der Mizellen untereinander. Durch eine Variation von m , Länge des Copolymers A, (in Abb. 2.3 schwarz dargestellt) kann der Abstand der Mizellen zu dem nächsten Nachbarn variabel eingestellt werden. Dabei lässt sich die Länge des Polymers durch die Anzahl der eingebauten Monomere variieren. Durch die Zahl der Wiederholungseinheiten von Polymer B (n) und die Beladung der Mizelle mit Tetrachlorogold-(III)-Säure (L) kann die Menge des eingelagerten metallischen Salzes beeinflusst werden. Copolymer B und die Menge des eingelagerten metallischen Salzes sind direkte Faktoren, die später die Größe der Nanopartikel auf der Substratoberfläche nach der Veraschung der organischen Hülle einstellen. Für die Beladung von Diblock-Copolymer Mizellen sind unterschiedliche Metalle oder Metallsalzkomplexe bekannt. So wird unter anderem von den Metallen Pt [62], [63], Fe, Co [64], [65], Ni und Au [66], [67] berichtet. Ein Schwerpunkt bei den eingelagerten Materialien liegt dabei auf Übergangsmetallverbindungen der dritten und vierten Hauptgruppe.

Einen Überblick über die Zusammensetzung der Diblock-Copolymer Mizellen, die bisher in der Literatur zur Herstellung von mizellaren Monofilmen verwendet wurden, gibt Tabelle 2.1.

Hierbei ist der Mizellabstand (1), der Durchmesser der Nanopartikel (2) und das Substrat (3) auf dem die Diblock-Copolymere deponiert wurden, aufgelistet. Anhand der Tabelle ist zu erkennen, dass haupt-

PS-P2VP Polymer	Metallsalz	L	Abstand ¹ (nm)	Durchmesser ² (nm)	Substrat ³	Autor
PS(510)-P2VP(480)	HAuCl ₄	0,5	50 ± 5	45 ± 5	SiO ₂ Glimmer	[52]
PS(989)-P2VP(182)	HAuCl ₄	0,5	73 ± 8	2 ± 1	SiO ₂	[53]
PS(500)-P2VP(270)	HAuCl ₄	0,5	58 ± 7	5 ± 1	SiO ₂	[56]
PS(190)-P2VP(190)	HAuCl ₄	0,2	28 ± 5	2 ± 1	SiO ₂	[56]
PS(989)-P2VP(385)	HAuCl ₄	0,5	73 ± 8	6 ± 1	SiO ₂	[56]
PS(1350)-P2VP(385)	HAuCl ₄	0,5	85 ± 9	8 ± 1	SiO ₂	[56]
PS(800)-P2VP(860)	HAuCl ₄	0,5	80 ± 7	12 ± 3	Glimmer	[46]
PS(350)-P2VP(50)	HAuCl ₄	0,5	25 ± 5	2 ± 1	Glimmer	[46]
PS(1700)-P2VP(450)	HAuCl ₄	0,1	140 ± 8	3 ± 2	Glimmer	[46]
PS(1700)-P2VP(450)	HAuCl ₄	0,5	100 ± 8	10 ± 2	Glimmer	[46]

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der Diblock-Copolymere, die mit H₂AuCl₄ beladen sind und zur Herstellung mizellarer Monofilme verwendet wurden. In der Tabelle zusammengefasst ist der Abstand der Mizellen untereinander (1), der Durchmesser der reduzierten Goldnanopartikel (2) und das verwendete Substrat (3).

sächlich einkristalline Substrate, wie Glimmer oder SiO₂, zur Deposition von mizellaren Monofilmen verwendet wurden. Auf diesen Substraten selbstorganisieren sich die Diblock-Copolymere in einem quasi-hexagonalen Gitter. Die Anordnung auf einer polykristallinen TiO₂ Schicht ist bisher noch nicht untersucht worden. Weiterhin ist erkennbar, dass die Beladung der Diblock-Copolymere häufig mit Goldsalz und einer Beladung L=0,5 realisiert wird. Eine systematische Untersuchung, welchen Einfluss die Beladung L auf den Mizellkern hat, ist erstmals im Kapitel 2.3.4 aufgezeigt. In der Literatur wird über eine Vielzahl von unterschiedlich langen Diblock-Copolymer Systemen berichtet. Oftmals wird nach der Beladung der Mizelle mit Tetrachlorogold-(III)-Säure das Reduzieren des eingelagerten Metallsalzes hin zum Goldpartikel realisiert. Bekannt ist, dass das Reduzieren bereits in der Lösung durch Zugabe von Hydrazin (H₂N-NH₂) realisiert werden kann oder alternativ nach der Deposition auf einem Substrat mit Hilfe eines Plasmas oder einer Temperaturbehandlung (90°C für 60min). Teilweise führt auch eine Belichtung mit UV Licht (λ= 235nm) zum Reduzieren des Goldsalzes. In fast allen Literaturstellen wird nach dem Reduzieren des Goldsalzes die organische Matrix des Diblock-Copolymers in einem Plasma verascht und anschließend der Abstand der auf der Substratoberfläche verbliebenen Goldpartikel mittels AFM oder SEM ermittelt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Diblock-Copolymer Systeme untersucht. Beide Diblock-Copolymere wurden bei der Firma Polymer Source Inc. in Canada gekauft. Sie bestehen aus Polystyrol und Poly(2-vinylpyridin) mit unterschiedlicher Anzahl eingesetzter Monomere.

Diblock-Copolymer 1 besteht aus Polystyrol (1426) und Poly(2-vinylpyridin) (182). Die Zahlen hinter den jeweiligen Polymeren bezeichnen die Anzahl der jeweiligen Monomereinheiten. Somit ist Diblock-Copolymer 1 durch ein relativ großes m, entsprechend einem großen Abstand der Mizellen untereinander und einem kleinen n, entsprechend einem kleinen Mizellkern gekennzeichnet. Das Hülle/ Kern-

Verhältnis beträgt $\simeq 7,8$ und ist somit deutlich größer als in vergleichbaren Literaturangaben. Dieses Diblock-Copolymer wurde ausgewählt, um die Grenzen der Variationsmöglichkeiten von Mizellabstand und Mizellkern zu testen. Ein Mizellkern gebildet aus Poly(2-vinylpyridin) (182) beladen mit Goldsalz ($L=0,5$) führt gemäß [53] zu Goldpartikeln mit einem Durchmesser von $2\text{nm} \pm 1\text{nm}$. Aufgrund der beiden Literaturstellen sind für **Diblock-Copolymer 1** folgende geometrische Abmessungen abschätzbar. Polystyrol (1426), verantwortlich für den Abstand zum nächsten Partikel, wird zu einem ungefähren Abstand von 85nm führen. Poly(2-vinylpyridin) (182) bildet Partikel von $2\text{nm} \pm 1\text{nm}$ Durchmesser.

Diblock-Copolymer 2 wird unter anderem in den Literaturstellen [55]- [57] erwähnt. Es besteht aus einem Polystyrol mit (989) Monomereinheiten und Poly(2-vinylpyridin) mit 385 Monomereinheiten. Dies führt zu einem Abstand von $75\text{nm} \pm 8\text{nm}$ zur nächsten Mizelle und einem Mizellkern von ungefähr $5\text{nm} \pm 1\text{nm}$ Durchmesser. **Diblock-Copolymer 2** mit einem üblichen Hülle/ Kern-Verhältnis von $\simeq 2,8$ wurde gewählt, um die Vergleichbarkeit zu Literaturdaten zu haben und gezielt die Übertragbarkeit der Literaturangaben auf die verwendeten Substratoberflächen überprüfen zu können.

Beide Diblock-Copolymer Systeme sind Teil der Streuversuche sowohl mit Licht als auch mit Neutronen.

2.2.3 Vorarbeiten zur experimentellen Durchführung

Erfolgt die Abscheidung von Mizellen auf einer Substratoberfläche durch Eintauchen des Substrates in eine Mizelllösung und anschließendes kontrolliertes Herausziehen aus dieser Lösung, so können sich die Diblock-Copolymer Mizellen zu einer periodischen homogenen Anordnung selbstorganisieren.

Die Realisierung von strukturierten TiO_2 -Keimen auf der Basis von Diblock-Copolymeren, die mit Goldsalz HAuCl_4 beladen sind, wird zunächst mit Hilfe von **Diblock-Copolymer 2**, Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385), untersucht. Die Verwendung dieses Systems ist gegenüber der optischen Strukturierung mittels Chrom-Masken aus mehreren Gründen zu bevorzugen. Die zu erwartenden Größe des TiO_2 -Keims weist deutlich kleinere Dimensionen auf, als das zurzeit mit Hilfe von standardisierten Lithographiegeräten möglich ist. Zusätzlich sind die Strukturgrößen der einzelnen Verfahrensschritte so, dass sie sich leicht kontrollieren lassen.

Für die Mizellendeposition werden $1 \times 1\text{cm}$ große Substrate eingesetzt. Verwendung finden Si/SiO_2 Substrate mit 400nm thermisch oxidiertem SiO_2 oder $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti}$ (Haftvermittler)/ Pt/Ti Substrate. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass Titanschichten $\leq 10\text{nm}$ aufgrund der experimentellen Bedingungen vollständig zu TiO_2 oxidieren. Durch diese Wahl der Schichtreihenfolge des Substrates ist es möglich, dass die TiO_2 Nanostrukturen direkt auf einer darunterliegenden Elektrode (Pt) strukturiert werden können. Dies erleichtert später die Charakterisierung der Bleititanat Körner mittels PFM (PFM= Piezo Force Microscope).

Zuerst wurde die Probe in eine Mizelllösung eingetaucht und langsam mit der Hand wieder herausgezogen. Bei diesen Experimenten ist schnell deutlich geworden, dass die Geschwindigkeit, mit der das Substrat aus der Lösung gezogen wird, entscheidend für die gleichmäßige Ordnung der Mizellen auf der Probenoberfläche ist. Bei hoher Geschwindigkeit kann sich keine geschlossene Mizellenlage ausbilden. Ist die Geschwindigkeit jedoch zu niedrig, scheiden sich mehrere Lagen von Mizellen übereinander ab.

Aus diesem Grund wurde eine maschinelle Vorrichtung gebaut, mit der ein geschwindigkeitskontrolliertes Eintauchen und Herausziehen der Probe aus der mit Mizellen angereicherten Lösung möglich ist. Der Versuchsaufbau basiert auf einem CD-ROM Laufwerk, an dem Optimierungen vorgenommen wurden. Zunächst wurde der vorinstallierte Motor, der für das Ein- und Ausfahren der CD-ROM-Schublade verantwortlich ist, durch einen langsameren und über einen regelbaren Widerstand einstellbaren Schrittmotor ersetzt. Durch diese Veränderung wurde gewährleistet, dass die Eintauch- und Herauszieh-Geschwindigkeit definiert eingestellt werden kann. Weiterhin ist die vorhandene CD-ROM-Schublade entfernt und durch einen stabilen Al_2O_3 Stab mit Krokodil-Klemme am Ende ersetzt worden (siehe Abb. 2.4). Diese dient dem Befestigen eines Probenhalters aus Teflon. Um eine definierte Eintauchtiefe des Probenhalters zu gewährleisten, wurden zwei Schalter eingebaut. Werden die Schalter durch das Hinauf- oder Hinabfahren des Stabes ausgelöst, betätigen sie ein Relais, dass das weitere Eintauchen des Al_2O_3 Stabs in die Mizellen-Lösung stoppt.

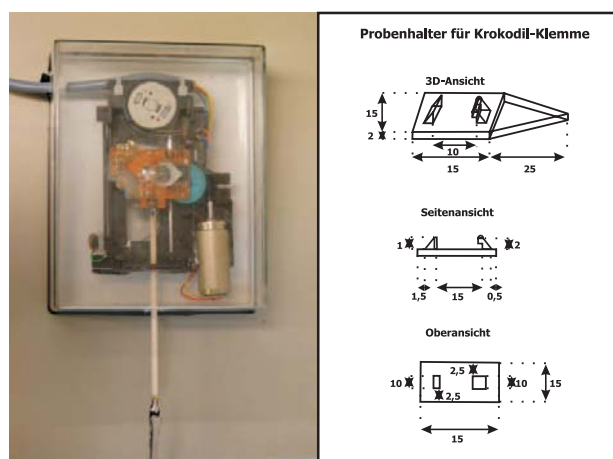


Abbildung 2.4: *Fotografie und technische Zeichnung des Versuchsaufbaues zum reproduzierbaren Eintauchen und Herausziehen einer Probe aus einer Lösung. Der Probenhalter dient dem Einklemmen einer 1x1cm großen Probe und ist hydrodynamisch geformt, um ein gleichmäßiges Abfließen der Diblock-Copolymer Lösung zu gewährleisten.*

Der in Abb. 2.4 gezeigte Probenhalter (rechtes Bild) ist für 1x1cm große Substrate konzipiert. Er wurde aus einem Stück Teflon zur Vermeidung von Klebstoffflächen gefertigt. Hierdurch wird eine mögliche Verunreinigung der Mizell-Lösung vermieden. Desweiteren wurde besonders berücksichtigt, dass die Verankerungsschienen für die Probe ein ungehindertes Abfließen der Mizelllösung erlauben. Dies ist wesentlich für das Herstellen einer mizellaren Monoschicht. Reinigung des Probenhalters erfolgt durch Spülen mit Aceton, Isopropanol und anschließendem trockenblasen mit Stickstoff.

2.3 Strukturaufklärung der verwendeten Diblock-Copolymer Mizellen in Lösung

Durch die Strukturaufklärung der Diblock-Copolymere ist es zum Einen möglich, Aussagen über die Mizellbildung in Lösung in Abhängigkeit von der chemischen Struktur des Diblock-Copolymers zu machen. Zum Anderen kann durch Vergleich der Mizell-Struktur in Lösung mit dem intermizellaren Abstand auf dem Substrat eine Aussage bezüglich der Übertragbarkeit auf ein Substrat der Mizellstruktur gegeben werden. Daher bildet die Strukturaufklärung der Mizellen in Lösung, wie auch die Selbstorganisation der Mizellen (Kapitel 2.4.2), auf verschiedenen Substratoberflächen den Schwerpunkt bei den experimentellen Untersuchungen. Die Mizellform wird im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von Neutronenkleinwinkelstreuungen und dynamischer Lichtstreuung untersucht. Die verwendeten Wellenlängen bei Neutronenstreu-Experimenten liegen typischerweise unter 1nm. Aufgrund der Natur des Neutrons geben Neutronenstreuexperimente Informationen über den Atomkern. Licht hingegen wechselwirkt an den Elektronen der Außenschalen. Durch Lichtstreuversuche sind eher Aussagen über die Schale oder geometrische Form des untersuchten Elements möglich. Die so durchgeführten Experimente liefern Aussagen über die geometrische Form, die innere Struktur und die Anordnung der Mizellen in Lösung bzw. deren mittleren Abstand in Lösung. Auch die Abhängigkeit dieser Größen von der Konzentration der Mizellen in Lösung und von der Beladung L des Mizellkerns mit (HAuCl_4) wurde untersucht. Es wird kurz der Aufbau der Neutronen-Kleinwinkelstreuanlage beschrieben, anschließend werden die wichtigsten Formeln hergeleitet. Schließlich erfolgt die Darstellung der erzielten Messkurven.

2.3.1 Aufbau der Neutronenkleinwinkelanlage KWS-1

Die zur Strukturuntersuchung benötigten freien Neutronen können über zwei Wege freigesetzt werden. In einer sogenannten Spallationsquelle werden hochenergetische Teilchen auf ein Ziel (Target) gelenkt und erzeugen dort freie Neutronen. Die andere Möglichkeit wird in einem Kernreaktor über die Kernspaltung realisiert. Der Forschungsreaktor FRJ-2 im Forschungszentrum Jülich erzeugt freie Neutronen für drei gleichzeitig einsetzbare Kleinwinkelstreuanlagen (an KWS-1 wurde gemessen). FRJ-2 ist ein Schwimmbeckenreaktor der DIDO-Klasse, der mit Brennelementen aus hochangereichertem Uran²³⁵ betrieben wird. DIDO bezeichnet hierbei das schwere Wasser (D_2O), welches als Abbremsmedium (Moderator) eingesetzt wird. Die bei der Kernreaktion freigesetzten schnellen Neutronen werden zunächst durch den Moderator (D_2O) und weiter mit Hilfe der „Kalten Quelle“ auf noch kleinere Energien abgebremst.

Hat sich das thermische Gleichgewicht eingestellt, so wird die kinetische Energie des Neutrons vollständig von der Temperatur des Moderators bestimmt. Während das schwere Wasser, auf Raumtemperatur gehalten wird, werden tiefe Temperaturen von 25K („Kalten Quelle“), durch flüssigen Wasserstoff (D_2) eingestellt und erzeugen so kalte Neutronen. Kalte Neutronen sind wegen ihrer Energie von ca. 5meV ideal für Kleinwinkelstreuung-Messungen.

Seit dem Jahr 1973 erzeugt der Forschungsreaktor nach entsprechenden Umbaumaßnahmen eine ther-

mische Leistung von 23MW. Der für diese Leistung hohe Fluß thermischer Neutronen (25meV) von $2^{14}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ direkt am Beginn des Strahlrohrs wird durch den kompakten Reaktorkern erreicht.

Die abgebremsten Neutronen werden durch leicht gekrümmte Neutronenleiter zu den verschiedenen Messplätzen geführt. Dies ist aufgrund der mit Ni^{58} beschichteten Borglaswände, an denen die Neutronen totalreflektiert werden, möglich. Die Krümmung des Neutronenleiters verhindert Kernreaktionen, so entstehen keine γ -Quanten die zu den Experimenten gelangen und die Messung stören könnten (Abb. 2.5).

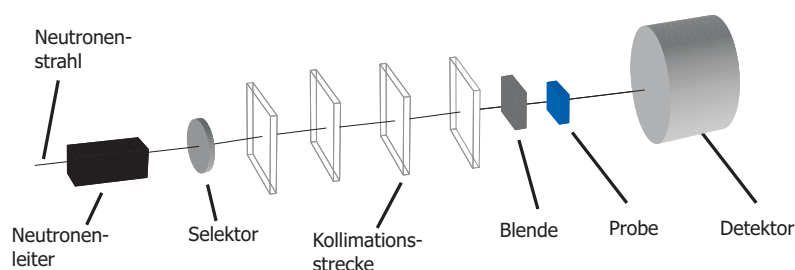


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Kleinwinkelstreuanlage für Neutronen.

Für die Kleinwinkelexperimente wird monochromatische Strahlung benötigt. Die erzeugten Neutronen haben eine breite Geschwindigkeitsverteilung und dadurch auch eine große Verteilung der Wellenlänge λ und des Impulses p . Ein Geschwindigkeitsregulator und zwei große doppelfokussierende Monochromatoren (in Abb. 2.5 als Selektor bezeichnet) gewährleisten, dass aus dem kontinuierlichen Spektrum die gewünschte Wellenlänge herausgefiltert werden kann.

Durch die Variation der Kollimationsstrecke (mehrere aktivierbare Schlitzenblenden) wird der monochromatische Neutronenstrahl dem jeweiligen Experiment angepasst. Dabei geschieht die Anpassung durch das Einstellen der jeweiligen Fokussierungsebene. Um den bestmöglichen Kompromiss zwischen der Zählrate am Detektor und der Auflösung zu erhalten, sollte die Länge der Kollimationsstrecke und der Abstand der Probe zum Detektor ungefähr gleich groß gewählt werden. Die Kollimationsstrecke kann in Intervallen zwischen 1m und 20m und der Abstand der Probe zum Detektor kontinuierlich zwischen 1m und 24m variiert werden. Unmittelbar vor der Probe befindet sich eine quadratische Blende aus Cadmium, die zur Anpassung des Strahldurchmessers an die Küvettengröße dient. Die untersuchten Lösungen mit unterschiedlicher Verdünnung befinden sich in Quarzglasküvetten mit einem Durchmesser von 20mm.

Die an der Probe bzw. Küvette gestreuten Neutronen werden von einem großflächigem positionsempfindlichen Neutronen-Szintillationsdetektor mit Auger-Kamera und einer sensitiven Fläche von $60 \times 60 \text{cm}^2$ detektiert. Dieser Neutronen-Detektor befindet sich in einem evakuierten Metallrohr von ungefähr 2m Durchmesser und ist auf einem verschiebbaren Wagen montiert. Die Neutronen werden vom Detektor nachgewiesen, indem sie durch Kernreaktion zu elektrisch geladenen Teilchen konvertieren. Die ermittelten Detektorpulse werden mit Hilfe eines Computers weiterverarbeitet und orts aufgelöst dargestellt.

Der gesamte Strahlengang bis zum Detektor, einschließlich der Neutronenleiter, ist evakuiert, um Streuungen der Neutronen an Luftmolekülen zu verhindern. Lediglich in einem ca. 20cm langen Teilstück, in das die Probe bzw. Küvette eingebracht wird, befindet sich Luft.

2.3.2 Theorie der Neutronenstreuung

Trifft ein Neutronenstrahl mit der Wellenlänge λ und der Intensität I_0 auf einen Atomkern, so wird er gestreut. Bei jedem Streuprozess werden durch die einfallende Neutronenstrahlung sekundäre Kugelwellen, ausgehend von allen Streuzentren der beteiligten Probe, erzeugt.

Um die Wechselwirkungen mathematisch genauer beschreiben zu können wird davon ausgegangen, dass die auf die Probe treffenden Strahlen kohärent und monochromatisch sind und zusätzlich elastisch an der Probe gestreut werden. Aufgrund des Versuchsaufbaus, großer Abstand zwischen Strahlenquelle und Probe bzw. zwischen Probe und Detektor, werden im ganzen Experiment ebene Wellen angenommen (Fraunhofer-Näherung). Die theoretische Beschreibung vereinfacht sich weiter, wenn Einfachstreuungen (Erste Bornsche Näherung) vorliegen und anstelle der Streuzentren die kontinuierliche Streulängendichtevertelung ϱ verwendet wird. Dies ist deswegen erforderlich, da weder die Anzahl der Streuzentren eines einzelnen Teilchens noch ihr Aufenthaltsort bekannt ist.

Die Streulängendichte für ein einzelnes Teilchen $\varrho(r)$ beschreibt die Anzahl der Streuzentren pro Volumeneinheit V am Ort r . $\varrho(r)$ ergibt sich aus dem Molekulargewicht des Teilchens M ; der Dichte ρ des Teilchens in Lösung; der Avogadrokonstante N_A und aus der Summe der Streulängen l .

$$\varrho(r) = \frac{N_A \rho \sum l}{M} \quad (2.3.1)$$

Die Streuintensität wird durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt beschrieben. Definiert ist der Wirkungsquerschnitt als:

$$\sigma = \frac{\text{Zahl der Reaktionen pro Streuzentrum und Zeiteinheit}}{\text{Stromdichte } j_{ref} \text{ der detektierbaren Teilchen}} \quad (2.3.2)$$

Dabei hat der Wirkungsquerschnitt die Einheit einer Fläche. Im realen Experiment können nicht alle gestreuten Teilchen detektiert werden. Daher wird bei Messungen zusätzlich über das Raumwinkelement $d\Omega = \frac{A}{r^2}$ integriert. Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ beschreibt das Maß der Wahrscheinlichkeit, dass ein Neutron in das Raumwinkelement $d\Omega$ gestreut wird.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Zahl der Reaktionen in } d\Omega \text{ pro Streuzentrum und Zeiteinheit}}{\text{Stromdichte } j_{ref} \text{ der detektierbaren Teilchen}} \quad (2.3.3)$$

Die Position des Detektors (siehe Abb. 2.5) legt hierbei den Streuwinkel und das Raumwinkelement $d\Omega$ fest. Die Stromdichte des einfallenden Strahls ist j_0 , während mit j_{ref} die Stromdichte der gestreuten

Teilchen bezeichnet ist.

Die resultierende Amplitude einer Streuwelle $A(q)$ ist durch das Aufsummieren aller am Prozess beteiligten gestreuten Wellen erhältlich.

$$A(q) = \int_V \varrho(r) e^{-iqr} dr \quad (2.3.4)$$

Dabei wird q als Streuvektor bezeichnet und beschreibt den Impulsübertrag auf den am Streuprozess beteiligte Atomkern. Aus dem Betragsquadrat der Streuamplitude $A(q)$ ergibt sich die eigentliche Messgröße $I(q)$.

$$I(q) = |A(q)|^2 = \int_V \int_V \varrho(r_1) \varrho(r_2) \cdot e^{-iq(r_1-r_2)} dr_1 dr_2 \quad (2.3.5)$$

Das Doppelintegral dieser Gleichung kann mit Hilfe einer Variablensubstitution gelöst werden. Bei diesem Vorgehen wird über alle Paare von Streulängendichten mit einem relativen Abstand von $r = r_1 - r_2$ integriert. Diese mathematische Beschreibung entspricht der Berechnung der Autokorrelationsfunktion. Bildlich gesprochen wird die Kopie eines jeden Teilchens um einen Vektor R verschoben. Betrachtet wird anschließend das Überlappungsvolumen dieser beiden Teilchen. Das mathematische Ergebnis ist dabei vom Betrag und der Richtung der Verschiebung abhängig. Die Teilchenform ist genau dann bekannt, wenn Volumen und Verschiebungsvektor gegeben sind. Im zweiten Integrationsschritt wird dann über alle mathematisch möglichen Abstände integriert. Durch diese Fouriertransformation ist die Streuintensität $I(q)$ mit der Autokorrelationsfunktion verknüpft. Nachteil dieser Herangehensweise ist, dass aufgrund der Faltung sämtliche Informationen über die Phase der Streuwellen verloren gehen.

Im Kleinstwinkelbereich, wie hier zur Charakterisierung der Diblock-Copolymer Mizellen am KWS-1 eingesetzt, dient das Guiniergesetz der Beschreibung der Streuintensität. Nach dem Guiniergesetz besitzen sämtliche Partikel unabhängig von ihrer Form und ihrem inneren Aufbau bei kleinen Winkeln genau dann identische Streuintensitäten, wenn sie den selben effektiven Radius in Lösung (Gyrationsradius) aufweisen. Der Gyrationsradius R_G wird in der Literatur auch als Streumassenradius oder Trägheitsradius bezeichnet.

In realen Experimenten, unabhängig vom Winkelbereich, kann die gemessene Streuintensität in zwei Anteile faktorisiert werden. Die intermolekularen Interferenzen, welche auch als Formfaktor bezeichnet werden, und die intramolekularen Beiträge, Strukturfaktor. Der Strukturfaktor $S(q)$ gibt die Interferenzen aufgrund der räumlichen Lage der Einzelteilchen zueinander wieder. Wohingegen der Formfaktor $P(q)$ räumliche Verteilung im Inneren der Diblock-Copolymer Mizelle widerspiegelt. Befinden sich in einem Probenvolumen V eine gewisse Menge von monodispersen, isotropen Kugeln N so kann gesagt werden:

$$I(q) = \frac{N}{V} (\Delta \varrho)^2 P(q) \cdot S(q) \quad (2.3.6)$$

Der Formfaktor $P(q)$ dient dem Vergleich des Streuverhalten verschiedener Moleküle. Der Formfaktor beschreibt das Verhältnis zwischen der Streuintensität eines Einzelteilchens beim Streuvektor q und der Vorwärtsstreuung bei $q=0$. Analytische Ausdrücke des Formfaktors können nur mit der Hilfe einiger Annahmen hergeleitet werden.

Für den Fall von goldbeladenen Diblock-Copolymer Mizellen wird ein Hülle-Schale Modell mit einer abgestuften Grenzfläche zwischen dem goldbeladenen Poly-2-vinylpyridin Kern (PVP) und der Polystyrol (PS) Schale. Dabei sind die Volumenverhältnisse durch die Volumenanteile der beiden Copolymere V_{PVP} und V_{PS} , welche die Mizelle bilden, festgelegt. Weiterhin legt die Beladung L mit Tetrachlorogold-(III)-Säure das Volumenverhältnis zwischen dem Kernbereich (V_{PVP}) und dem Gold (V_{AU}) fest. Um eine exakte mathematische Beschreibung zu erhalten wird die Verteilung der Tetrachlorogold-(III)-Säure im dichteren Kernbereich durch eine Fermifunktion beschrieben:

$$\psi(r) = 1 + e^{\frac{r-R_{PVP}}{\xi_{PVP}}} \quad (2.3.7)$$

ξ_{PVP} und R_{PVP} geben hierbei die Ausdehnung und den Radius der Goldverteilung im Kernbereich an. Für den eher ausgedehnten Bereich der Schale (V_{PS}) wird ein exponentiell abfallendes sternförmiges Profil angenommen:

$$\psi(r) = A(r) \cdot r^{-\alpha} (1 + e^{\frac{r-R_{PS}}{\xi_{PS}}}) \quad (2.3.8)$$

Durch die Verwendung von R_{PS} als Angabe für den Schalendurchmesser mit einer Breite von ξ_{PS} . Mit diesen Formeln kann die räumliche Geometrie einer Diblock-Copolymer Mizelle in Lösung aufgeklärt werden.

2.3.3 Auswertung des Kleinwinklexperimentes

Bevor die Datensätze aus dem Kleinwinkelstreuexperiment ausgewertet werden können, wurden Aufbereitungsschritte notwendig, um z.B. Messartefakte und Detektorinhomogenitäten auszugleichen. Die direkt gemessenen Intensitäten enthalten kohärente und inkohärente Streubeiträge von allen Teilen der Probe: Probenzelle (20mm Hellma Quarzglas Küvette), Lösungsmittel (deutertes Toluol), Diblock-Copolymer und der benachbarten Instrumente. Aus diesen Gründen wurde die Hintergrundstrahlung subtrahiert und verschiedene Korrekturen eingeführt.

Die inhomogene Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors wurde durch Division der Datei durch eine Normierungsdatei korrigiert, die die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der einzelnen Detektorelemente beinhaltet. Um die gemessene, mittlere Zählrate der einzelnen Proben nicht zu verändern, wurde jedes Element mit dem Mittelwert der Normierungsdatei multipliziert.

Anschließend wurde eine mit deuteriertem Toluol gefüllte Küvette vermessen. Diese Daten ermöglichen die Hintergrundstreuung durch das Lösungsmittel zu eliminieren. Da diese Hintergrundstreuung keine

Information über die Gestalt der Diblock-Copolymere enthält, wird der Mittelwert dieser Kalibrierungsmessung von allen übrigen Daten abgezogen.

Die Streuung an Luft (ca. 20cm nicht evakuierter Weg), sowie Restintensitäten des Primärstrahls auf den Detektor wurden durch Subtraktion einer Leermessung (Messung der Küvette ohne Lösung) korrigiert. Die Neutronenmessung weist an einigen Stellen Artefakte in Form von scharfen Peaks auf, die mit der Streuung an der Probe nicht in Zusammenhang stehen. Damit diese Bereiche die Messung nicht verfälschen, wurden die Messergebnisse vom Detektorrand und einige Elemente um den Primärstrahlfänger gelöscht.

Die so aufbereiteten Messdaten wurden für zwei unterschiedliche Diblock-Copolymer Systeme (siehe Kapitel 2.2) mit unterschiedlicher Verdünnung von 0,125%; bis 2,0% vermessen. Diese Variation in der Polymerkonzentration wird in der folgenden Auswertung als ϕ_p bezeichnet. Bei dieser Zusammenstellung wird ebenfalls die Beladung L der beiden Diblock-Copolymere von 0 bis 0,5 in 0,1 Schritten variiert. Insgesamt sind 48 Lösungen vermessen worden. Einen detaillierten Überblick verschafft Tabelle 5.3 (siehe Anhang).

2.3.4 Auswertung der Neutronenstreuung an Diblock-Copolymer Lösungen

Die Guinier-Auftragung von $I(q)$ gegen q erlaubt die Aufklärung der inneren Struktur der Diblock-Copolymer Mizellen. Bei den durchgeführten Messungen wurden für den Streuvektor q Werte zwischen $2,24 \cdot 10^{-2} nm^{-1}$ und $1,56 nm^{-1}$ mit einem Detektorabstand von 2,8 und 20m erreicht. Hier lag die Kollimationsstrecke bei 8m für Detektorabstände von 2 und 8m für 20m Kollimationsstrecke betrug der Detektorabstand ebenfalls 20m. Die durchschnittliche Wellenlänge der Neutronen lag während der Messungen bei $\lambda_0 = 0,70 nm$ mit einer Bandbreite $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$ von 20%.

Mit Hilfe des Maximums bei kleinen Streuvektoren kann der Abstand der Mizellen untereinander in Lösung (Strukturfaktor) berechnet werden. Weiterhin kann der Einfluss der Beladung L auf die geometrischen Dimensionen der Diblock-Copolymer Mizellen ermittelt werden (Formfaktor).

Werden die beschriebenen Prozeduren (Kapitel 2.3.3) an den erhaltenen Messdaten durchgeführt, so ist es möglich, in dem angenommenen Fall für sphärische sternförmige Diblock-Copolymere die nachstehenden Grafiken Abb. 2.6 a.) und b.) bzw. Abb. 2.8 a.) und b.) für die beiden Diblock-Copolymer Mizell Lösungen zu erhalten.

Anhand der beiden ersten Grafiken, die jeweils gegen die Polymerkonzentration ϕ_p normalisiert sind, lässt sich der intermizellare Abstand der Mizellkerne in Lösung berechnen. Beide Grafiken enthalten jeweils die realen Messwerte für beladene (L=0,5) Diblock-Copolymer Mizellen PS(989)-P2VP(385) (Abb. 2.6 a.)) und PS(1426)-P2VP(182) (Abb. 2.6 b.)) gelöst in deuteriertem Toluol.

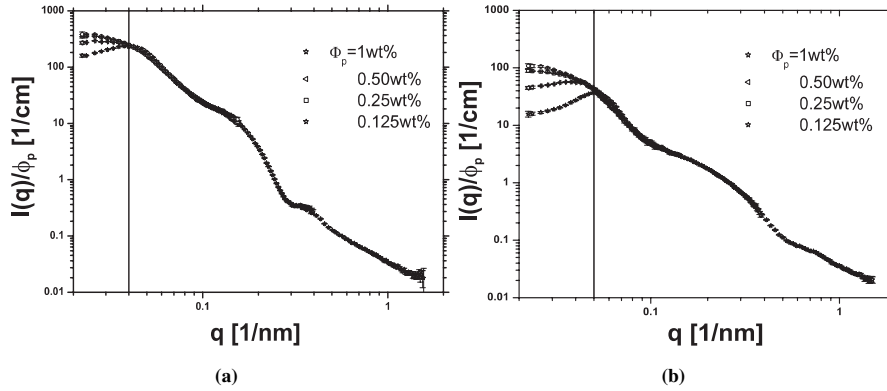


Abbildung 2.6: Ergebnisse aus den Neutronenstreuversuchen für die mit HAuCl_4 beladenen ($L=0,5$) Diblock-Copolymer Mizellen PS(989)-P2VP(385) und PS(1426)-P2VP(182). Das Spektrum ist normalisiert gegen ϕ_p .

Abb. a.) Neutronenstreuspektrum für PS(989)-P2VP(385). Bei einer Konzentration von $\phi_p=1\text{wt}\%$ befindet sich das Maximum bei $q=0,04 [\text{nm}^{-1}]$, was einem Abstand von $d=157\text{nm}$ zum nächsten Nachbarn entspricht.

Abb. b.) Neutronenstreuspektrum für PS(1426)-P2VP(182). Bei einer Konzentration von $\phi_p=1\text{wt}\%$ befindet sich das Maximum bei $q=0,05 [\text{nm}^{-1}]$, was einem Abstand von $d=127\text{nm}$ zum nächsten Nachbarn entspricht.

Durch die Variation der Polymerkonzentration ϕ_p bei konstanter Beladung ($L=0,5$) ist der Strukturfaktor der beiden Diblock-Copolymer Systeme untersucht worden. Dabei sind hohe Polymerkonzentrationen (1%) bei niedrigen q -Werten aufgetragen und niedrige Konzentrationen bei hohen q -Werten. Der q -Wert des ersten Maximums für das Diblock-Copolymer System PS(989)-P2VP(385) liegt bei ($q = 0,04\text{nm}^{-1}$). In die Formel $d = \frac{2\pi}{q}$ eingesetzt, ergibt dies einen Abstand der einzelnen Mizellkerne zueinander von $d=157\text{nm}$ d.h. das längerkettige Diblockcopolymer ($1426 + 182 = 1608$ Monomereinheiten) bildet in Lösung einen kürzeren intermizellaren Abstand als das kurzketttige Diblockcopolymer ($989 + 385 = 1374$ Monomereinheiten). Analog dazu liegt der Abstand von Diblock-Copolymer PS(1426)-P2VP(182) bei $d=127\text{nm}$ ($q = 0,05\text{nm}^{-1}$). Für das Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) ist weiterhin die Beladung L bei konstanter Polymerkonzentration variiert worden.

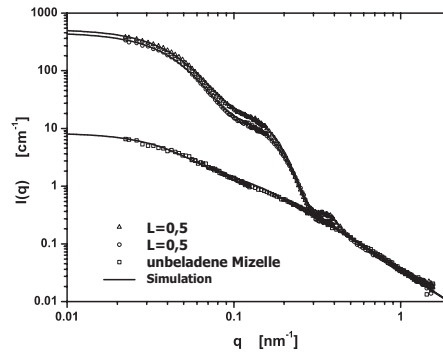


Abbildung 2.7: Formfaktor für Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) mit variierender Beladung von $L=0,0$ bis $L=0,5$.

Die Beladung des Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) Systems liegt bei $L=0,2$ und $L=0,5$. Als Referenz wurden unbeladene Diblock-Copolymer Mizellen ($L=0,0$) ebenfalls untersucht. In der Graphik werden die realen Messwerte mit einer Simulation verglichen. Dabei dient eine Fermi-Funktion der Beschreibung eines Kern-Schale Modells mit dem Volumenverhältnis zwischen dem Poly(2-vinylpyridin) Kern und der Polystyrol Schale. Eine genaue Beschreibung der Formel ist unter [69] zu finden. Daraus lässt sich der Formfaktor, der auch Informationen über die räumliche Verteilung der Beladung im Kern der Diblock-Copolymer Mizelle beinhaltet, berechnen.

Anhand dieser Darstellungen werden die geometrischen Abmessungen der beiden untersuchten Diblock-Copolymer-Systeme verdeutlicht. Abb. 2.8a.) beinhaltet die Volumenverhältnisse von Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385). Der Kernbereich, mit Beladung, ist auf 18,5nm beschränkt und damit sehr kompakt. Zwischen der Schale und dem Kern wird ein 1,2nm großer Übergangsbereich gebildet. Anschließend wird die Schale durch einen exponentiell weit auslaufenden Querschnitt mit einer Länge von 59nm beschrieben. Für das Polystyren(1426)-block-poly-2-vinylpyridin(182) System ist ein Durchmesser von 11,5nm in Abhängigkeit der Beladung ermittelt worden. Dabei besitzt der Schalenbereich Abmessungen von 48nm mit einem weit auslaufenden Abschlussbereich. Weiterhin erkennbar ist der Einfluss der Beladung auf die räumliche Verteilung der Goldeinlagerung im Mizellinneren. Im Fall von Abb. 2.8a.) lässt sich die Ausdehnung der Goldeinlagerung im Mizellinneren zwischen 9,6nm und 16,3nm variieren. Dabei fällt auf, dass das Mizellinnere bereits bei einer Beladung von $L=0,4$ vollständig gefüllt scheint. Wird eine höhere Beladung verwendet, so nimmt lediglich die Goldanreicherung im Mizellvolumen zu. Ähnliches wird im Fall des zweiten Diblock-Copolymer-Systems erkennbar, wobei das Mizellinnere zwischen 4,5nm und 8,6nm einstellbar ist.

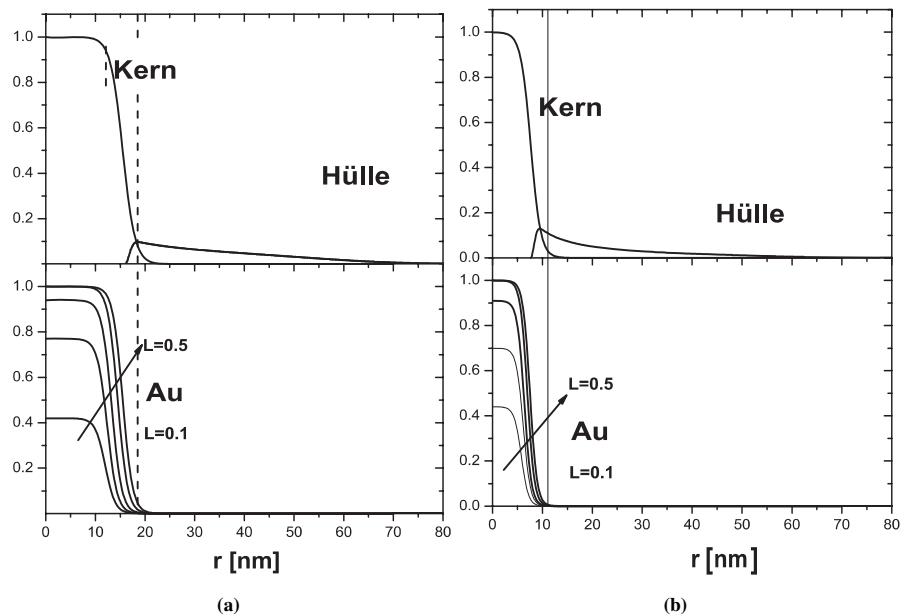


Abbildung 2.8: Berechnetes Dichteprofil mit Hilfe einer Kern-Hülle Simulation bei variierender Beladung L für die Diblock-Copolymer Mizellen Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) und Polystyren(1426)-block-poly-2-vinylpyridin(182). Vorgabe sind die ermittelten Formfaktoren aus den Neutronenstreuversuchen. Der obere Teil verdeutlicht die Abmessungen des P2VP Kerns und der PS Hülle. Die untere Graphik zeigt die Verteilung des Goldsalzes als Funktion der Beladung L .

Abb. a.) Simulation für Diblock-Copolymer Mizelle Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385)).

Abb. b.) Simulation für Diblock-Copolymer Mizelle Polystyren(1426)-block-poly-2-vinylpyridin(182).

Werden beide Grafiken miteinander verglichen zeigt sich, dass das Diblock-Copolymer System Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) entsprechend des größeren PVP-Blocks eine deutlich größere Menge an Goldsalz aufnehmen kann. Dies führt später zu größeren Goldpartikeln auf der Substratoberfläche. Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385)) bildet einen Kern von 15-20nm Größe, während Polystyren(1426)-block-poly-2-vinylpyridin(182) einen Kernbereich zwischen 6-10nm aufweist.

2.3.5 Dynamische Lichtstreuversuche an Diblock-Copolymer Lösungen

Ergänzend zu dem Neutronenstreuexperiment wurden dynamische Lichtstreuversuche realisiert, um zusätzliche Informationen über die Struktur der Diblock-Copolymere in Lösung zu erhalten. Ausserdem sollten bereits erhaltene Daten von einer zweiten unabhängigen Methode bestätigt werden. Mit Hilfe von dynamischen Lichtstreuversuchen ist es möglich, die Größe der Diblock-Copolymere bzw. deren hydrodynamischen Radius in Lösung zu ermitteln. Somit sollte eine Größenverteilung der Diblock-Copolymere Mizellen messbar sein.

Dynamische Lichtstreuversuche basieren auf einer Frequenzverschiebung, welche über den Dopplereffekt erklärbar ist [70]. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung unterliegen Partikel (Diblock-Copolymere Mizellen) in Lösung einer verteilten Dynamik. Einfallendes kohärentes Laserlicht wird an den Diblock-Copolymer Mizellen gestreut und durch die Molekularbewegung wird die Linienbreite des einfallenden Laserlichtes vergrößert. Anhand der Halbwertsbreite der ermittelten Linie lässt sich direkt die Geschwindigkeitsverteilung und damit der mittlere Diffusionskoeffizient berechnen.

In der Praxis wird jedoch nicht die Linienverbreiterung gemessen, sondern die zeitliche Fluktuation des Streulichtes. Diese messbare Streufunktion $\frac{I(q,t)}{I(q,0)}$ wurde mit Hilfe von zwei unabhängigen Methoden analysiert. Die Größenverteilung der beladenen Diblock-Copolymer Mizellen ist mit Hilfe einer inversen Laplace Transformation realisiert worden. Das CONTIN-Programm [71] ermöglicht die Anwendung dieses Rechenschrittes auf die zeitliche Verteilung der Streufunktion.

Um die Wechselwirkungen zwischen den Diblock-Copolymer Mizellen in Lösung erfassen zu können ist die zweite Methode (Kumulantenmethode [72]) angewendet worden. Basis dafür bildet die Annahme, dass monodisperse sphärische Teilchen in stark verdünnter Lösung vorliegen. Der erste Kumulant K_1 bezieht sich auf die räumliche Verteilung des Diffusionskoeffizienten; wohingegen der zweite Kumulant K_2 die Abweichungen des Diffusionskoeffizienten erfasst. Für die Streufunktion gilt:

$$\frac{I(q,t)}{I(q,0)} = 1 - K_1 t + \frac{K_2}{2} t^2 \quad (2.3.9)$$

Für die Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen den Diblock-Copolymer Mizellen in Lösung dient folgende Formel als Grundlage:

$$D(\phi_p) = D_0(1 + k_D \cdot \phi_p) \quad (2.3.10)$$

Hier wird der Diffusionskoeffizient D_0 in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration ϕ_p betrachtet. Dabei beschreibt D_0 den Diffusionskoeffizienten bei einer extrapolierten Polymerkonzentration von 0% und k_D ist eine Konstante. Weiterhin ist innerhalb dieser Methode der mittlere Diffusionskoeffizient mit dem hydrodynamischen Radius über die Stokes-Einstein Relation miteinander verknüpft:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot D_0} \quad (2.3.11)$$

Hierbei bezeichnet T die Temperatur, die während der Versuchsdurchführung dauerhaft auf $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ gehalten wurde. η ist der Literatur entnommen ($\eta=0,59\text{cP}$) und beschreibt die Viskosität des Lösungsmittels (deuteriertes Toluol). Mit k als der Boltzmann Konstante sind sämtliche Parameter gegeben.

2.3.6 Technische Realisierung der Dynamischen Lichtstreuversuche

Für die Lichtstreu-Experimente sind dieselben Proben zum Einsatz gekommen, wie sie für die Neutronenstreuversuche hergestellt worden sind (siehe Tabelle 5.3). Nach der Vermessung am Kleinwinkelexperiment KWS-1 wurden die Lösungen jeweils über einen $0,2\mu\text{m}$ Filter (Millipore) in eine Hellma Quarzglasküvette mit einem Durchmesser von 20mm umgefüllt. Die zuvor mit Aceton gereinigten Küvetten enthielten Polymerkonzentrationen von $\phi_p = 2 \cdot 10^{-3}\text{wt\%} - 7 \cdot 10^{-3}\text{wt\%}$. Die dynamischen Lichtstreuexperimente sind am Max Planck Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt worden. Dabei wurden die erzielten Ergebnisse mit einem Yttrium-Aluminium-Granat Laser, Model DPY 425II von Adlas gewonnen. Der Laser erzeugt vertikal polarisiertes Licht mit einer Wellenlänge $\lambda = 532\text{nm}$ und einer Leistung von 2W (150mW an der Küvette). Avalanche Dioden des Typs SPCM-PQ von EG&G, Canada, werden in dem selbstaufgebauten Versuchsplatz als Detektorsystem verwendet. Um eine Signalverzerrung durch elektronisches Rauschen zu unterdrücken werden diese Dioden im Kreuzkorrelations-Modus betrieben.

Mit Hilfe eines zirkulierenden Badthermostaten sind die Proben bei konstanten 20°C gehalten worden. Das Spektrum wurde zwischen 20° und 150° in 2° Schritten aufgenommen. Dabei ergaben sich Streuvektoren zwischen $5, 15 \cdot 10^{-3}$ und $3, 4 \cdot 10^{-2}\text{nm}^{-1}$.

2.3.7 Auswertung der Dynamischen Lichtstreuversuche an Diblock-Copolymer Lösungen

Die erhaltenen Streufunktionen $\frac{I(q,t)}{I(q,0)}$ für beide Diblock-Copolymer Mizelle Varianten mit einer Beladung von $L=0,5$ gelöst in deuteriertem Toluol und mit einer Polymerkonzentration $\phi_p = 7 \cdot 10^{-3}\text{wt\%}$ sind in den nachstehenden Graphiken abgebildet.

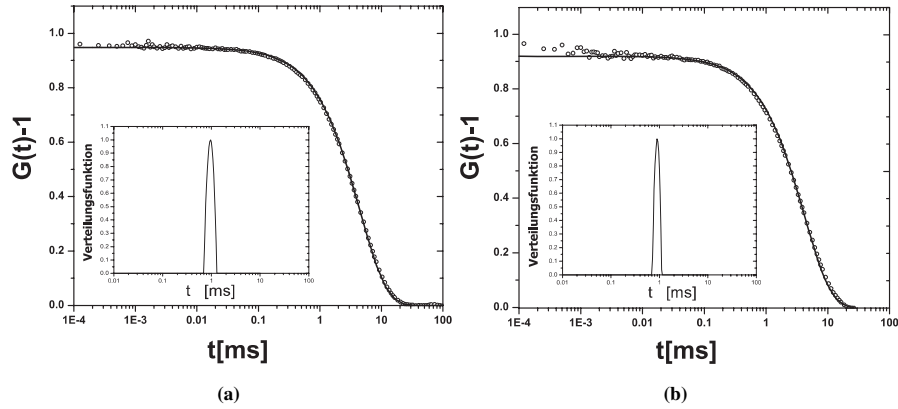


Abbildung 2.9: Vergleich der Ergebnisse aus den dynamischen Lichtstreuversuchen an den Diblock-Copolymer Mizellen PS(989)-P2VP(385) und PS(1426)-P2VP(182). Beide Autokorrelations-Funktionen wurden für eine Beladung von $L=0,5$ mit HAuCl_4 berechnet. Dabei entsprechen die Punkte realen Messwerten und die durchgezogene Linie einer exponentiellen Anpassung.

Abb. a.) Berechnete Autokorrelations-Funktion für Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385).

Abb. b.) Berechnete Korrelations-Funktion für Polystyren(1426)-block-poly-2-vinylpyridin(182).

Anhand der schmalen Halbwertsbreite ist eindeutig zu erkennen, dass in der Lösung monodisperse Diblock-Copolymere, d.h. Diblock-Copolymere mit einem identischen hydrodynamischen Radius, vorhanden sind.

Mit Hilfe der Kumulantenmethode (Gl. 2.3.9) ist eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{ϕ_P} von der Polymerkonzentration ϕ_P nicht nachweisbar. Aus diesem Grund wird D_{ϕ_P} mit D_0 ($1,09 \pm 0,003 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$) gleichgesetzt. Wird dieser Wert in Gl. 2.3.11 eingesetzt, so ist ein hydrodynamischer Radius $R_h = 66.8 \pm 0,6 \text{ nm}$ erhältlich. Weiterhin läßt sich die relative Verteilung des hydrodynamischen Radiuses $\frac{\Delta R_h}{R_h}$ auf $22 \pm 4\%$ berechnen. Die selben Parameter eingegeben in das CONTIN Programm ergeben $\frac{\Delta R_h}{R_h} = 19 \pm 4\%$.

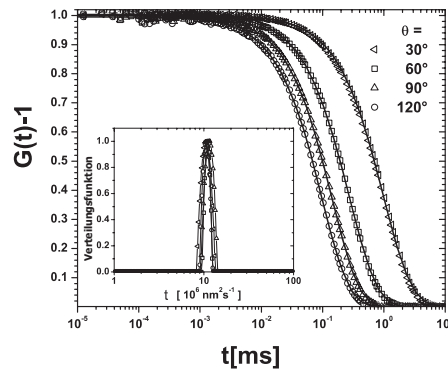


Abbildung 2.10: Berechnete Autokorrelations-Funktion für Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) mit einer Beladung von $L=0,5$ für unterschiedliche Streuwinkel. Die Messpunkte sind durch Marker dargestellt, wobei die Linien Simulationsergebnisse darstellen.

Für unterschiedliche Streuwinkel ist im Fall für Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) bei einer Beladung von $L=0,5$ und einer Polymerkonzentration $\phi_p = 7 \cdot 10^{-3}$ die Streufunktion gemessen worden. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse aus der Kumulantenmethode (Gl. 2.3.9). Anhand dieser Ergebnisse kann gesagt werden, dass sich die mit HAuCl_4 beladenen Diblock-Copolymer Mizellen als monodisperse Teilchen im Toluol befinden. Ein Hinweis auf Agglomeration konnte in den Untersuchungen nicht festgestellt werden.

2.4 Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Nanokristalliten mit Hilfe von selbstorganisierenden Masken

2.4.1 Preparation und Charakterisierung von Substratoberflächen

Die Substrate basieren auf $1 \times 1 \text{ cm}$ großen, mit Hilfe einer Diamantsäge aus einem Wafer zurecht geschnittenen Stücken. Das Bereitstellen dieser Probenstücke wird im Anhang 5 genauer beschrieben und ist für die drei zum Einsatz kommenden Schichtfolgen identisch. Die unterschiedlichen Substrate basieren auf einem $\langle 100 \rangle$ orientierten Silizium-Wafer mit 400 nm thermisch hergestellten Siliziumoxid. Zusätzlich zu dieser Basisvariante wurden platinierter Wafer, mit Titan als Haftvermittler, und einer obersten Schicht aus oxidiertem Titan hergestellt. Die Schichtfolge ergibt sich zu $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt/TiO}_2$, wobei die letzte Titanoxid Schicht sowohl in 2 nm als auch in 10 nm Dicke hergestellt wurde.

Bei der Herstellung der Mizell-Lösung sind jegliche Verunreinigungen zu vermeiden, da sonst die Mizellbildung der Diblock-Copolymere verringert oder ganz unterbunden wird. Desweiteren ist auf absolute Wasserfreiheit zu achten, um ein späteres Beladen der Mizellen mit Goldsalz zu ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die besten Erfahrungen zur Herstellung mizellarer Monoschichten mit

1%ige **Diblock-Copolymer 2**, Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) Lösung und einer Beladung $L=0,5$ gemacht.

Hierzu werden 0,1g des Diblock-Copolymer Pulvers unter Schutzatmosphäre in einem Handschuhkasten mit 10g wasserfreiem Toluol fünf Stunden lang gerührt. Die entstandene 1%ige Diblock-Copolymer Lösung wird mit 52,5mg HAuCl_4 versetzt und wiederum 36h gerührt. Mit dem letzten Schritt werden die Diblock-Copolymere mit Tetrachlorogold-(III)-Säure beladen. Die so hergestellte Lösung ist lange einsatzfähig, falls sie unter Argonatmosphäre in einem Kühlschrank bei 6°C aufbewahrt wird.

Die gereinigten Substrate werden in den Probenhalter (siehe Abb. 2.4) eingebaut und durch Absenken vollständig in die Mizell-Lösung (ca. 20ml) eingetaucht. Hierbei hat die Geschwindigkeit des Eintauchvorganges keine Einwirkung auf die Selbstorganisation der Mizellen an der Probenoberfläche. Nach circa zwei Minuten wird die Probe so langsam wie möglich, mit circa 10mm/min, aus der Lösung herausgezogen. Durch das gleichmäßige Herausziehen selbstorganisieren sich die Mizellen auf der Probenoberfläche während die überschüssige Lösung abfließt. Nach dem vollständigen Herausfahren der Probe wird die Probe auf einem Reinraumentuch an Luft getrocknet. Erkennbar ist dies durch den Farbwechsel von aquamarin-blau hin zu bernstein-rot bei dem Einsatz von $\text{Si/SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt/TiO}_2$ Substraten. Nach diesem Verfahren hergestellte Proben bilden die Grundlage für die weiteren Prozessschritte.

2.4.2 Selbstorganisation von Diblock-Copolymer Mizellen auf unterschiedlichen Substratoberflächen

Zur Charakterisierung der einzelnen Herstellungsschritte wird sowohl die Rasterkraftmikroskopie (AFM = Atomic Force Microscope, Ultra Objective Gerät der SIS GmbH) als auch die Rasterelektronenmikroskopie (SEM = Scanning Electron Microscope, Leo1530) genutzt.

Anfangs steht der Vergleich, zwischen gereinigter Probenoberfläche und bereits in die Mizelllösung eingetauchter Probenoberfläche im Vordergrund. Dazu wurde eine gereinigte Probe mit einer obersten Schicht aus 10nm dünnen TiO_2 mit dem AFM (Oberflächenrauigkeit) und mit Hilfe des SEM charakterisiert. Aufgrund dieser Untersuchungen ist bei einer $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen abgerasterten Fläche ein rms-Wert von 1,8nm ermittelt worden. Das SEM-Bild der gleichen Oberfläche ist in Abb. 2.11 a.) zu sehen. TiO_2 -Korngrenzen sind auf der gereinigten Probenoberfläche deutlich zu erkennen.

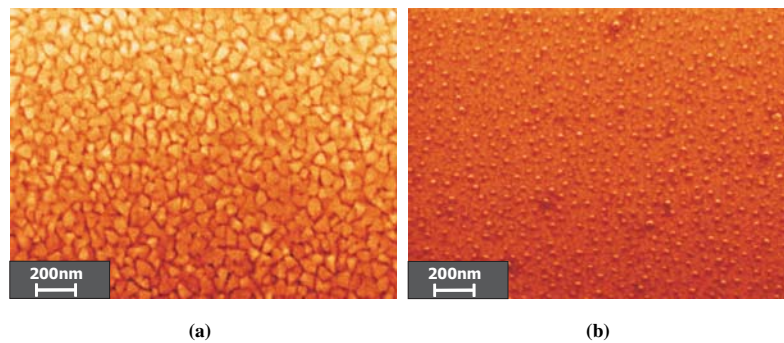


Abbildung 2.11: Vergleich einer gereinigten TiO_2 -Oberfläche mit einer Oberfläche auf der Mizellen deponiert sind.

Abb. a.) SEM-Aufnahme der gereinigten TiO_2 -Oberfläche.

Abb. b.) TiO_2 -Oberfläche nach der Deponierung von beladenen Mizellen; deutlich zu erkennen ist die Einlagerungen des Goldsalzes (Erhebungen). Die Aufnahme wurde unter 30° Neigungswinkel aufgenommen.

Im Kontrast dazu steht das rechte Bild in Abbildung 2.11, welches die Probenoberfläche nach der Deposition der Mizellen zeigt. Ebenfalls gut in diesem SEM-Bild zu sehen sind die Einlagerungen der Tetrachlorogold-(III)-Säure im Mizellkern, die als runde Erhebungen erkennbar sind.

Nachdem die Herstellungsparameter für das reproduzierbare Herstellen einer Monolage von Diblock-Copolymeren auf der TiO_2 -Oberfläche bestimmt sind, wird ein Si/SiO₂ Substrat zum Auftragen der Monoschicht verwendet. Laut Angaben des Herstellers liegt bei diesen Proben eine Oberflächenrauigkeit von kleiner als 0,5nm vor. Dies dient der Kontrolle, ob die Kornstruktur des TiO_2 einen Einfluss auf die Selbstorganisation der Mizellen und damit auf die Anordnung der Mizellen auf der Probenoberfläche hat. Als Substrat wird ein $\langle 100 \rangle$ orientiertes Silizium Substrat mit 400nm thermisch oxidiertem Siliziumoxid verwendet. Die Herstellung der Mizellschicht ist bei dieser Probe identisch zur Vorherigen. Ein Vergleich zwischen den unterschiedlichen Substraten zeigen die folgenden Abb. 2.12 und Abb. 2.13. Alle drei Bilder sind mit 10kV bei einem Neigungswinkel von 30° Grad mit dem SEM aufgenommen. In beiden Bilder-Serien ist jeweils unter a.) eine Übersicht gegeben. Die Abbildungen unter b.) zeigen eine Vergrößerung und c.) verdeutlicht die Fourier Transformation von b.).

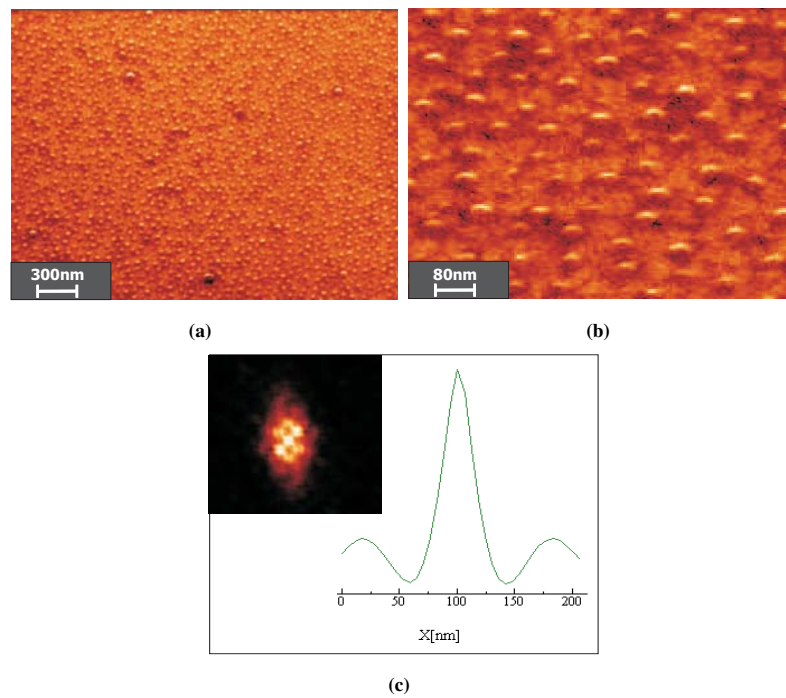


Abbildung 2.12: Über das Eintauch-Verfahren aufgebraachte Mizellen auf 400nm thermisch gewachsenem SiO₂.

Abb. a.) Aufnahme von Mizellen auf einer SiO₂ Oberfläche aufgenommen mit einem SEM unter 30° Grad Neigungswinkel.

Abb. b.) Eine Vergrößerung der linksseitigen Aufnahme.

Abb. c.) Fourier Transformation von Abb. b.)

Anhand der Abb. 2.12 b.) kann mit Hilfe der Fourier Transformation ein Abstand der Mizellen von circa 95nm auf dem SiO₂ Substrat ermittelt werden. Dabei herrscht eine schwache hexagonale Ordnung. Wird dieses Ergebnis mit der Abb. 2.13 c.) verglichen, ist zu erkennen, dass sich der Abstand der einzelnen Diblock-Copolymer Mizellen zueinander auf 78nmn verkleinert hat. Zusätzlich dazu ist die hexagonale Anordnung der Diblock-Copolymer Mizellen etwas stärker ausgeprägt. Der Abstand der Diblock-Copolymer Mizellen zueinander ist unabhängig, von der Dicke der verwendeten TiO₂-Schicht (2nm oder 10nm).

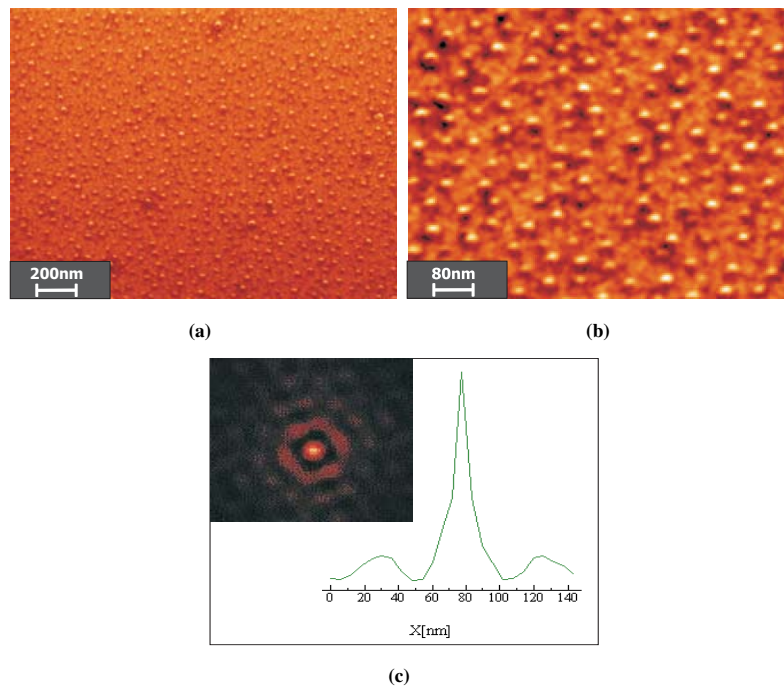


Abbildung 2.13: Über das Eintauch-Verfahren aufgebraute Mizellen auf einer 2nm TiO_2 Schicht; Ziehgeschwindigkeit von 10mm/min.

Abb. a.) Aufnahme von Mizellen auf einer TiO_2 Oberfläche aufgenommen mit einem SEM unter 30° Grad Neigungswinkel.

Abb. b.) Eine Vergrößerung der linksseitigen Aufnahme.

Abb. c.) Fourier Transformation von Abb. b.)

Nachdem der Einfluß des Substrates auf die Selbstorganisation der Diblock-Copolymer Mizellen untersucht ist, wird beim nächsten notwendigen Schritt in der Herstellungsabfolge das Reduzieren und das Veraschen der Diblock-Copolymer Mizellen mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren getestet.

2.4.3 Entfernen der Diblock-Copolymere und Reduktion der Goldsalze

Die im Kapitel 2.4.2 auf Substrate aufgebraute Diblock-Copolymer Mizellen sollen als Hartmaske in einem Ätzverfahren benutzt werden. Dazu müssen mehrere Zwischenschritte in der Prozessabfolge durchgeführt werden. Ein Schritt ist das Reduzieren der Tetrachlorogold-(III)-Säure (HAuCl_4) zu Goldpartikeln. Weiterhin muß mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas die organische Hülle entfernt werden. Das Resultat dieser beiden Schritte sind reduzierte Goldpartikel auf einer Substratoberfläche.

In der Literatur wird die Reduktion der Tetrachlorogold-(III)-Säure, welche innerhalb des Mizellkerns

eingelagert ist, über drei unterschiedliche Wege beschrieben. Die chemische Reaktion in der Mizelle, die in allen drei Fällen identisch ist, wird in Abb. 2.14 schematisch gezeigt.

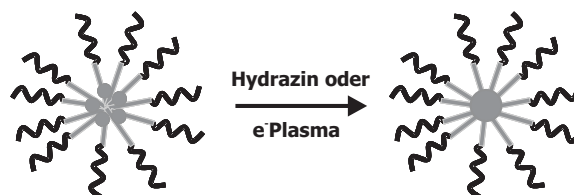


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Reduktion von Tetrachlorogold-(III)-Säure (HAuCl_4) im Mizellinneren.

Prinzipiell ist die Reduktion des Metallsalzes bereits in der Lösung möglich. Für diesen Zweck wird bei dem hier beschriebene Diblock-Copolymer System, wasserfreies (N_2H_4) eingesetzt [46]; [57]. Diese Technik beinhaltet jedoch einige Schwierigkeiten, wie das exakte Einwiegen des Reduktionsmittels. Weiterhin muss die Reduktion der Goldsäure durch die Zugabe von HCl (Chlorwasserstoff) stark verlangsamt bzw. gestoppt werden. Es muss also der genau Zeitpunkt für das Stoppen des Reduziervorganges ermittelt werden.

Die Reduktion des Metallsalzes kann nicht nur in Lösung erfolgen, sondern auch nach der Deposition der Diblock-Copolymer Mizellen auf einer Probenoberfläche. In diesem Fall geschieht der Ladungsübertrag durch die Bestrahlung mit Elektronen oder durch Ionen in einem Plasma [56] und [52]. Während in Lösung die Bildung eines einzelnen Nanopartikels pro Mizelle erfolgt, entstehen durch Elektronenbestrahlung oder Plasmabehandlung mehrere kleinere Nanopartikel in einer Mizelle. Das Plasma hat jedoch den entscheidenden Vorteil, dass während des Reduzierens gleichzeitig die rückstandsfreie Entfernung der organischen Matrix durch Zerstörung möglich ist. Bei den richtigen Prozessparametern wird die bereits bestehende Ordnung der Goldpartikel auf der Probenoberfläche nicht zerstört. Somit sind nach dem Plasmaprozess reine Nanopartikel auf dem Substrat vorhanden. Nachteil ist die Entstehung mehrerer kleiner Partikel. Dieses Problem kann jedoch zum großen Teil durch einen anschließenden Temperaturschritt korrigiert werden. Dieser Prozessschritt führt zu einem Zusammenwachsen der Primärpartikel hin zu einem Goldnanopartikel pro Mizellkern auf der Substratoberfläche.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reduktion des Metallsalzes mit Hilfe einer O_2 -Plasmabehandlung untersucht. Hierfür wurde zunächst ein Plasmaverascher getestet, der normalerweise die Aufgabe hat, organische Reste auf optischen Quarzglasmasken zu entfernen. Um die optimalen Parameter zu finden, ist sowohl die Leistung zwischen 30Watt und 100Watt als auch die Zeit zwischen 1min und 5min verändert worden. Jedoch führte jede der durchgeführten Behandlungen zu einer vollständigen Entfernung der Diblock-Copolymer Mizellen von der Oberfläche, was mit Hilfe des SEM's nachgewiesen wurde. Dies führte zu der Wiederholung der Versuchsreihe mit einer leistungsschwächeren Plasmabehandlung durch die Integration eines Faradaykäfigs innerhalb des Plasmaveraschers. Es stellte sich jedoch heraus,

dass auch derart behandelte Proben einen großflächigen Abtrag der Mizellen von der Probenoberfläche aufweisen.

Um eine feinere Manipulation der Einstellungsparameter während der Plasmabehandlung und einen geringen Leistungseintrag zu erreichen, wurde das Veraschen der deponierten Diblock-Copolymer Mizellen mit Hilfe einer reaktiven Ionenstrahl Ätzanlage (RIBE = reaktiv ion beam etching) von Oxford Instruments getestet. Mit der Ionfab 300Plus ist es möglich, die Leistung des Plasmas über verschiedenste Faktoren zu variieren. Es kann der Gasdurchfluss, die Gas Sorten (N_2 , O_2 ; SF_6 , Cl_2 , Ar, CF_4 , HBr , CHF_3), der Neigungswinkel der Probe, die Leistung und die Rotationsgeschwindigkeit der Probe eingestellt werden. In der Literatur wird die Reduktion der Mizellen mittels Sauerstoffplasma beschrieben. Deshalb sind die oben angesprochenen Parameter für den Sauerstoffplasma-Prozess, angepasst auf die Ionfab 300Plus, ermittelt worden. Das Ergebnis dieser Versuchsreihen ist in Abb. 2.15a.) dargestellt.

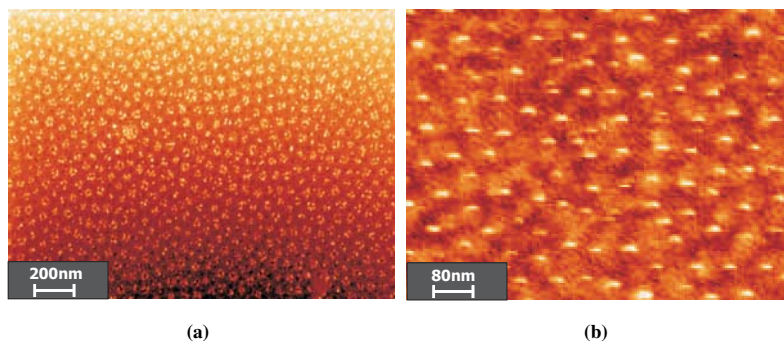


Abbildung 2.15: Vergleich zwischen reduzierten Primärpartikeln und Goldnanopartikeln auf einer Probenoberfläche.

Abb. a.) SEM-Aufnahme mit reduzierten Primärpartikeln.

Abb. b.) Primärpartikel auf einer Oberfläche nach Zusammenwachsen bei 30min Aufheizen auf 180° Grad zu Goldnanopartikel.

Diese Aufnahme zeigt die reduzierten Primärpartikel auf einer SiO_2 Probenoberfläche mit vollständig veraschten Diblock-Copolymeren. In diesem Prozessabschnitt wurde eine Leistung von 300Watt, ein Neigungswinkel von 45° und eine Dauer von einer Minuten verwendet. Dabei dreht sich die Probe mit 10 Umdrehungen/min um die eigene Achse und der Gasfluss beträgt 10sccm. In Abb. 2.15a.) ist die Vereinzelung der Primärpartikel im ehemaligen Mizellkern deutlich zu sehen. Die geordnete Struktur dieser Primärpartikel ist erkennbar, aber sie sind noch nicht zu größeren Nanopartikel zusammengefügt. Diese Zwischenstufe in der Herstellung nach dem Entfernen der organischen Matrix der Diblock-Copolymer Mizellen ist schon in [61]; [55]; [50] erwähnt. Um das Zusammenwachsen zu ermöglichen werden identisch prozessierte Proben einem anschließenden Temperaturschritt auf einer Heizplatte ausgesetzt. Dieser Verfahrensschritt wurde bezüglich Temperatur ($150^\circ C$ - $220^\circ C$) und Dauer optimiert.

Es wurden sowohl Si/SiO₂-Substrate als auch Proben mit TiO₂-Oberfläche verwendet. Für Proben mit der Schichtreihenfolge Si/SiO₂/TiO₂/Pt/TiO₂ ist eine Temperatur von 180°C mit einer Dauer von 30min optimal. Charakterisiert wurden die unterschiedlichen Proben unter dem SEM. Das Zusammenwachsen der primären Goldnanopartikel ist in Abb. 2.15 b.) deutlich zu sehen. Weiterhin ist auch die im Fall für Si/SiO₂/TiO₂/Pt/TiO₂ vollständige Veraschung der Diblock-Copolymere erkennbar. Dies wird durch den scharfen Kontrast der TiO₂-Körner, welche die Unterlage für die Goldpartikel bilden, ersichtlich. Nachdem die Prozessparameter zur Reduktion und Veraschung der beladenen Diblock-Copolymer Mizellen und zum Zusammenwachsen der Goldprimärpartikel ermittelt wurden, können die entstandenen Goldnanopartikel als Hartmaske verwendet werden.

2.4.4 Herstellen von TiO₂-Kristallisationskeimen und Abscheidung von Bleititanat (PbTiO₃)

Das Ziel des nächsten Prozessschrittes ist der Abtrag der TiO₂ Schicht an der Substratoberfläche bis zur unteren Platinelektrode, wobei nur das unterhalb der Goldpartikel befindliche Titanoxid geschützt ist. Auf diese Weise entstehen kleine Titansäulen, die als Kristallisationskeime für ternäre Oxide fungieren können. Um TiO₂ mit Hilfe von Goldnanopartikel über ein Ätzverfahren strukturieren zu können, muss die Differenz in der Ätzrate der beiden verwendeten Materialien groß genug sein. Dies bedeutet, dass der Materialabtrag von Gold im Plasma geringer sein muss als der entsprechende Abtrag von TiO₂.

Diese Voraussetzung können über zwei verschiedene Wege realisiert werden. Einerseits kann ein Plasma eingesetzt werden, bei dem der Materialabtrag für Gold geringer ist als für TiO₂. Dies ist zum Beispiel bei fluorhaltigen Gasen wie SF₆, CF₄, CHF₃ möglich, da diese Gassorten materialspezifisch abtragen. Arbeitet jedoch das Ätzverfahren nicht selektiv und ist somit der Materialabtrag bei beiden Materialien ungefähr gleich, so kann andererseits die fehlende Abtraggdifferenz von Beginn an durch unterschiedliche Schichtdicken ausgeglichen werden. Nach dem Reduzieren und Veraschen der Diblock-Copolymer Mizellen haben die auf der Probenoberfläche verbliebenen Goldpartikel einen Durchmesser von 5nm±1nm. Im Folgenden werden Si/SiO₂/TiO₂/Pt/TiO₂ Substrate mit zwei unterschiedlichen TiO₂-Dicken, 2nm und 10nm, unter Verwendung eines selektiven Plasmaätzens und eines nicht selektiven Materialabtrags im Plasma eingesetzt.

Zur Ermittlung genauer Ätzparameter an der Ionfab 300Plus, wird zunächst die Ätzrate mit Hilfe eines Massenspektrometers ermittelt. Dafür wird Titan ausreichend dick (ca. 200nm) auf einem oxidierten Siliziumwafer aufgedampft und solange einem SF₆ Plasma ausgesetzt, bis das jeweils materialspezifische Maximum detektiert durch das Massenspektrometer nicht mehr vorhanden ist. Die Ätzrate des Titans beläuft sich bei dieser Versuchsdurchführung auf ungefähr 32nm/min. Diese Angabe für den Materialabtrag wird ebenfalls als Anhaltspunkt für das Strukturieren der Titanoxidschicht herangezogen. Das Ermitteln einer Ätzrate für Gold ist aufgrund des verwendeten Massenspektrometers, das für die Massenzahl von 197 ein Minimum besitzt, nicht möglich.

Da für die Deposition von Diblock-Copolymer Mizellen Substrate mit einer Titanoxiddicke von 10nm eingesetzt werden, ist die hohe Abtragsrate, 32nm/min, im SF₆ Plasma sehr kritisch. Es wäre eine

theoretische Ätzdauer von weniger als 20sec notwendig um die Titanoxidschicht zu strukturieren. Dies ist für reproduzierbare Ergebnisse schwer einzustellen. Deswegen wurde eine Reduzierung der Plasmaleistung bis zur Gerätegrenze durchgeführt. Diese wurde bei Verwendung von SF₆ Plasma bei einem Minimalwert von 125Watt und einem Gasfluß von 12sccm erreicht. Bei niedrigeren Werten ist es nicht möglich ein stabiles Plasma zu zünden.

Um zusätzlich die eingebrachte Leistung auf die Substratoberfläche zu reduzieren wurde als letzter veränderlicher Parameter der Neigungswinkel der Probe bezogen auf den Plasmastrahl (0°-90°) verändert. Hierdurch soll der zu erwartende Abtrag minimiert und damit eine längere Ätzdauer eingestellt werden. Standardmäßig ist der Neigungswinkel auf 45° eingestellt. Somit ergibt sich ein Kompromiss zwischen einer homogenen Abtragsrate bezüglich der Gesamtfläche und einer Plasmaeinwirkung auf das Substrat. Nach zahlreichen Veränderungen des Neigungswinkels und der Dauer der Plasmaeinwirkung ist bei einigen Proben schon nach 14sec Ätzdauer eine vollständige Entfernung der Goldpartikel von der TiO₂-Oberfläche unter dem SEM zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass die Leistung des Plasmas der Ionfab 300Plus viel zu hoch ist, um einen Prozess zu etablieren.

Um die Leistung reduzieren zu können ist der Einsatz einer sehr viel schwächeren reaktiven Ionenätzanlage (RIE = Reactive Ion Etching) an der Rheinisch Westfälischen Universität Aachen notwendig. Diese Anlage besitzt außerdem den Vorteil, dass sie neben dem Zünden des Plasmas über eine hochfrequente Wechselspannung über einen 2. Zündmodus verfügt. Der ECR (ECR = electron cyclotron resonance) Modus erlaubt das Zünden eines SF₆ oder CF₄ Plasmas schon bei kleinsten Leistungen. Erreicht wird dies dadurch, dass ein Magnetfeld zwischen den beiden erforderlichen Elektroden die geladenen Ionen im Plasma auf spiralförmige Bahnen zwingt. Durch den Einsatz dieser magnetfeldunterstützten Plasmaquelle (ECR) kann über die Einstellung der Dichte von Ionen und Radikalen im Gasraum die Ätzrate des gezündeten Plasmas definiert werden.

Nach zahlreichen Optimierungen bezüglich Zeitdauer, Leistung und Neigungswinkel wurde eine optimale Balance sämtlicher Parameter für die reaktive Ionenstrahl Ätzanlage gefunden. Im Rahmen dieser Optimierungen ist die vorher 10nm dünne TiO₂-Schicht auf 2nm reduziert worden. Bei einem CF₄ Plasma mit einem Gasfluss von 38sccm wird die Probenoberfläche 1min lang mit einer ECR-Leistung von 30Watt behandelt. Dies führt zu einem vollständigen Strukturieren der 2nm dünnen TiO₂-Schicht mit Hilfe der Goldpartikel.

Vor dem Auftragen der ternären Oxide muss jedoch noch das verbliebene Gold von den Titansäulen mit Hilfe eines Argonplasmas entfernt werden, um ungehindertes Wachstum zu ermöglichen. Um sicher zu stellen, dass keine Goldpartikel auf den Titansäulen übrig bleiben, wird in der selben Anlage ein zusätzliches Argonplasma verwendet. Dazu dient der hochfrequente Betriebsmodus der Plasmaquelle mit einer Leistung von 1200Watt und ebenfalls einer Dauer von 1min.

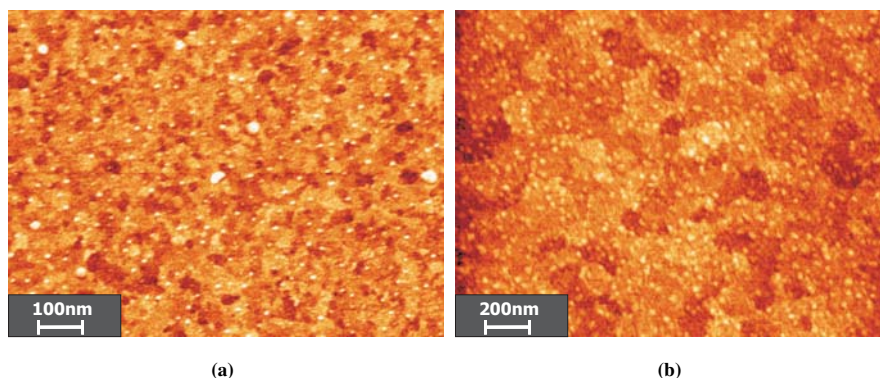


Abbildung 2.16: *Mit Hilfe von Gold-Metallpartikel strukturierte TiO_2 -Schicht mit anschließender Abscheidung von Bleititanat aus verdünnter Precursurlösung.*

Abb. a.) Durch reaktives Ionenätzen strukturierte TiO_2 -Schicht. Als weiße Punkte sind die einzelnen stehen gebliebenen TiO_2 -Nanosäulen erkennbar.

Abb. b.) Über CSD aufgebrachte und kristallisierte Bleititanat-Körner.

Die auf diese Weise hergestellten TiO_2 -Nanosäulen dienen während der chemischen Flüssigphasenabscheidung (CSD = chemical solution deposition) als Startpunkt zur Nukleation von PbTiO_3 -Kristalliten. Dazu wird eine Butoxyethanol Lösung mit einer Verdünnung von 10mMol/L mit 3000rpm aufgeschleudert. Die so behandelte Probe wird 2min lang bei 350°C auf einer Heizplatte ausgebacken. Anschließend führt eine zusätzliche Temperaturbehandlung unter Sauerstoffatmosphäre bei 700°C für 15min zum Kristallisieren der aufgetragenen Feststoffe. Die Abb. 2.16 b.) zeigt das Resultat der zuletzt beschriebenen Temperaturbehandlung. Aufgrund der unterschiedlichen Platinkörner, welche unterschiedlich hell oder dunkel dargestellt sind, ist die erfolgreiche Strukturierung der TiO_2 -Schicht nachgewiesen. Die grafisch weiß dargestellten kreisrunden Gebilde, welche sich auf den Platinkörnern befinden, sind die kristallisierten PbTiO_3 -Körner.

Eine Bilderserie über die in diesem Kapitel besprochene Strukturierung von Nanopartikeln mit Hilfe von selbstorganisierter Masken wird in Abb. 2.17 a.) bis d.) gegeben. Anhand dieser Abbildungen kann die Herstellungskette von einer reinen TiO_2 -Oberfläche hin zu einer Oberfläche mit gezielt gewachsenen PbTiO_3 -Körnern nachverfolgt werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Strukturparametern und den Abmessungen der Diblock-Copolymere lässt sich anhand dieser Bilder-Serie verdeutlichen. Dies ist dadurch erkennbar, dass der fast konstante Abstand der Goldnanopartikel bzw. PbTiO_3 -Kristallite zueinander durch alle Integrationschritte hindurch bestehen bleibt. An dem letzten Bild der gezeigten Bilderserie wird auch das bevorzugte Wachstum des PbTiO_3 an den zuvor strukturierten TiO_2 -Keimen deutlich.

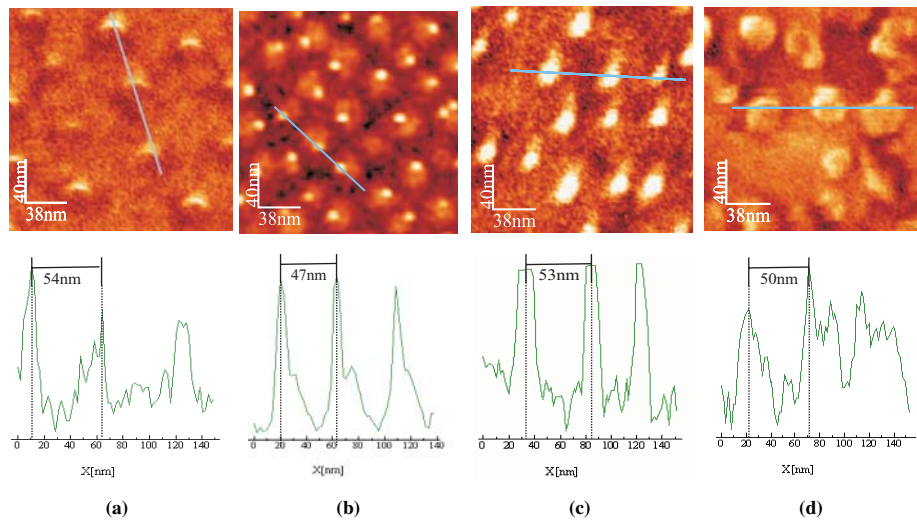


Abbildung 2.17: SEM-Bilder unterschiedlicher Herstellungsabschnitte mit Linienprofil; Ziehgeschwindigkeit von 5mm/min.

Abb. a.) Selbstorganisierte Diblock-Copolymer Mizellen auf einer 2nm dünnen Titanschicht.

Abb. b.) Reduzierte Goldnanopartikel auf einer TiO₂-Oberfläche.

Abb. c.) TiO₂-Nanosäulen nach Strukturierung mit Goldprimärpartikelmaske.

Abb. d.) An den TiO₂-Kristallisationskeimen gewachsene Bleititanat (PbTiO₃)-Körner.

Die Bilderstrecke zeigt den Weg einer Probe vom Deponieren der Diblock-Copolymer Mizellen hin zur erfolgreichen Kristallisation der Bleititanat-Körner. Dabei sind die Strukturdimensionen über alle Herstellungsabschnitte hinweg konstant. Anfangs werden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 5mm/min intermizellare Abstände von 54nm bei einem Partikeldurchmesser von 7nm erreicht. Das Veraschen der organischen Matrix und das Reduzieren der Goldpartikel erzeugen in der anschließenden Plasmabehandlung mit CF₄ TiO₂-Nanosäulen mit einem Abstand von 53nm und einem Durchmesser von 10nm. An den TiO₂-Kristallisationskeimen gewachsene (PbTiO₃)-Körner weisen eine Periode von 50nm und einen Durchmesser von 23nm auf.

Aufgrund der Schwierigkeiten die verwendeten $6 \pm 1\text{nm}$ Goldpartikel bei der Strukturierung nicht zu entfernen, wurde davon abgesehen dieses Verfahren ebenfalls mit **Diblock-Copolymer 1** (2nm Goldpartikeldurchmesser) durchzuführen. Die Ätzversuche haben deutlich gezeigt, dass ca. 5nm große Goldpartikel zur Strukturierung einer 2nm dünnen TiO₂ Schicht notwendig sind. Zur erfolgreichen Strukturierung erzwingt die Reduzierung des Partikeldurchmessers automatisch eine dünnere TiO₂-Schicht. Bei 2nm Partikeldurchmesser wäre eine 1-0,5nm dünne TiO₂ Schicht notwendig, was jedoch reproduzierbar

und homogen über die gesamte Probenoberfläche abgeschieden nur sehr schwer erreichbar wäre. Die Funktionalität von ferroelektrischen PbTiO_3 -Nanopartikeln, die mit Hilfe von Masken und Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert oder unstrukturiert mit Hilfe von CSD aufgebracht wurden, konnte mit Hilfe des PFM bereits in der Arbeitsgruppe nachgewiesen werden [37], [45]. Die so charakterisierten PbTiO_3 -Nanopartikel haben Dimensionen von 100nm. Es ist nicht gelungen die ferroelektrischen Eigenschaften ebenfalls an den hier strukturierten deutlich kleineren, ca.30nm großen PbTiO_3 -Nanopartikeln nachzuweisen.

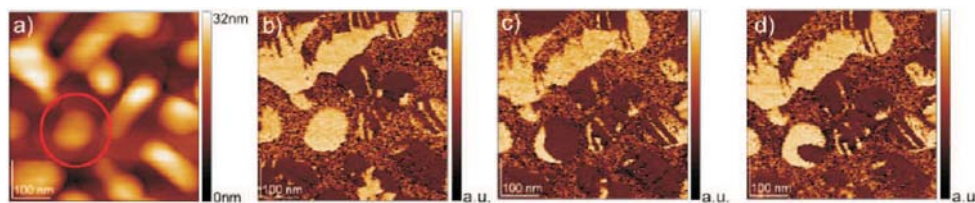


Abbildung 2.18: Bidirektionales Schalten eines PbTiO_3 Korns. Das gekennzeichnete Korn ist ca. 15nm hoch und besitzt einen Durchmesser von 100nm [45].

Abb. a.) Topographische Darstellung.

Abb. b.) Phasen-Information in der Ebene.

Abb. c.) Phasen-Information normal zur Ebene nach dem Anlegen von -5V.

Abb. d.) Phasen-Information normal zur Ebene nach dem Anlegen von +5V.

2.5 Diskussion

Im Rahmen der Streuversuche wurden zwei unterschiedliche Diblock-Copolymer Systeme untersucht. Zum Einen ist dies das **Diblock-Copolymer 1**, Polystyren(1426)-block-poly-2-vinylpyridin(182); zum Anderen das **Diblock-Copolymer 2**, Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385). Die Aussage, welchen Abstand die Mizellen untereinander in Lösung einnehmen, ist durch unterschiedliche Polymerkonzentrationen mit Hilfe von Neutronenstreuversuchen untersucht worden. In Abb. 2.6 a.) und b.) konnte ein Abstand von $d=157\text{nm}$ für **Diblock-Copolymer 2** und $d=127\text{nm}$ für **Diblock-Copolymer 1** berechnet werden. Dies scheint anfänglich widersprüchlich zu sein, da **Diblock-Copolymer 1** eine größere Kettenlänge aufweist als **Diblock-Copolymer 2**. Die Erklärung hierfür wird mit Hilfe der Abb. 2.19 gegeben.

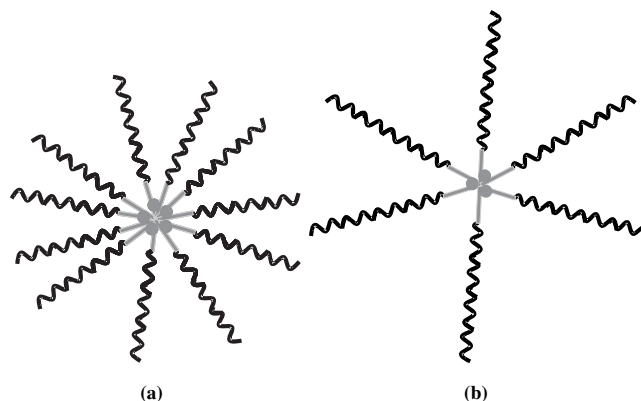


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Strukturen der untersuchten Diblock-Copolymer Mizellen.

Abb. a.) Zeigt den Aufbau von Diblock-Copolymer 2, Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385), beladen mit Tetrachlorogold-(III)-Säure (HAuCl_4).

Abb. b.) Zeigt den Aufbau von Diblock-Copolymer 1, Polystyren(1426)-block-poly-2-vinylpyridin(182), beladen mit Tetrachlorogold-(III)-Säure (HAuCl_4).

Diblock-Copolymer 2 besitzt ein übliches Hülle/Kern-Verhältnis von $\approx 2,8$. Bei **Diblock-Copolymer 1** liegt ein Hülle/Kern-Verhältnis von $\approx 7,8$ vor. Da der polare Kern, Poly-2-vinylpyridin aus sehr viel weniger Monomereinheiten besteht, sind weniger Diblock-Copolymere an der Bildung einer Mizelle beteiligt (siehe schematische Abb. 2.19). Weiterhin sorgt der auffallend asymmetrische Aufbau von **Diblock-Copolymer 1** dafür, dass ein Ineinandergreifen von Polystyrolblöcken benachbarter Mizellen erfolgen kann. Dies erklärt den Widerspruch zwischen den real gemessenen Werten durch die Streuversuche und den theoretisch erzielbaren Abständen der Mizellen aufgrund der Kettenlänge.

Zusätzlich zu der Variation der Polymerkonzentration wurde die Beladung L der Diblock-Copolymer Mizellen mit Tetrachlorogold-(III)-Säure (HAuCl_4) für beide Systeme untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, dass die Verteilung des Goldes im Mizellinneren mit Hilfe der Beladung L um circa 30% variiert werden kann. Für **Diblock-Copolymer 2** ergibt sich ein einstellbarer Kernbereich zwischen 15-20nm (Abb. 2.8a.) und für **Diblock-Copolymer 1** zwischen 6-10nm (Abb. 2.8b.).

Um die Messergebnisse durch eine zweite unabhängige Untersuchungsmethode zu ergänzen wurden dynamische Lichtstreuversuche an den bereits hergestellten Lösungen durchgeführt. In diesen Versuchsreihen konnte der monodisperse Charakter der Lösungen ohne jegliche Form von Agglomerationen gezeigt werden.

Ein elementarer Faktor für die Selbstorganisation von Diblock-Copolymer Mizellen auf unterschiedlichen Substratoberflächen ist die Ziehgeschwindigkeit, mit der die Probe aus der Lösung gezogen

wird. Die realisierte maschinelle Vorrichtung und der speziell konstruierte Probenhalter unterstützen die optimalen Selbstorganisationseigenschaften der Diblock-Copolymere auf den unterschiedlichsten Substraten. Zur Deposition von Diblock-Copolymer Mizellen ist eine 1%ige Diblock-Copolymer Lösung Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) mit einer Beladung von $L=0,5$ verwendet worden. Unabhängig vom Substrat führten Verunreinigungen teilweise zu Mehrlagenabscheidung der Mizellen. Diese Inhomogenitäten sind farblich deutlich erkennbar. Eine Monolage, bestehend aus Mizellen auf einem TiO_2 -Substrat weist einen rötlich bernsteinfarbenen Lichtreflex auf; mehrere Lagen übereinander erscheinen farblos.

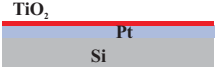
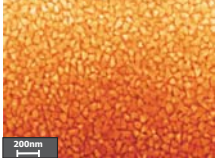
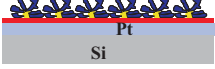
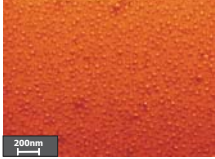
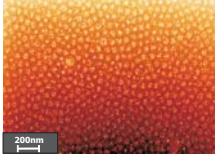
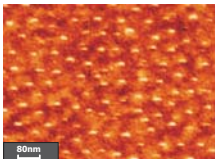
Auf beiden verwendeten Substratoberflächen (TiO_2 und SiO_2) ist eine schwache hexagonale Grundstruktur in der Anordnung der Diblock-Copolymer Mizellen erkennbar (siehe Abb. 2.12 und Abb. 2.13). Für den Fall von SiO_2 ist dies vergleichbar mit Literaturdaten, die ebenfalls eine hexagonale Anordnung erkennen lassen [56]. Der Abstand der Mizellen untereinander ist auf SiO_2 (95nm) etwas größer als der auf TiO_2 mit 78nm. Diese Tatsache weist auf etwas schwächere Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Diblock-Copolymer Mizellen im Fall für TiO_2 hin.

Um diese Vermutung zu unterstützen sind zusätzlich Kontaktwinkelaufnahmen realisiert worden. Die Benetzbarkeit des Tropfens wird maßgeblich von der Oberflächeenergie beeinflusst und läßt damit einen weiteren qualitativen Vergleich auf die Wechselwirkungen zwischen den Substraten zu. Ein jeweils $5\mu\text{L}$ kleiner Tropfen wurde auf die verwendeten Substrate, Si/SiO_2 und $\text{Si/SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt/TiO}_2$ gegeben. Es wurde sowohl reines Toluol, als Referenz, wie auch die eingesetzte Diblock-Copolymer-Lösung, für die Versuchsreihe verwendet. Der direkte Vergleich zwischen den Kontaktwinkeln Toluol; SiO_2 -Oberfläche und Diblock-Copolymer-Lösung; SiO_2 -Oberfläche ergibt eine Winkelzunahme von 8° . Auf einer TiO_2 Oberfläche konnte keine Änderung im Kontaktwinkel beobachtet werden. Dies weist zusätzlich darauf hin, dass die Wechselwirkungen zwischen den Diblock-Copolymer Mizellen und einer SiO_2 -Oberfläche größer sind als auf einer TiO_2 -Oberfläche. Die Vermutung für dieses Phänomen liegt darin, dass die rauere Titanoxidoberfläche eine Reduzierung der Kontaktfläche einer jeden Mizelle zur Folge hat. Die schwächeren Substratwechselwirkungen führen zu einer Ausprägung der intermizellaren Wechselwirkungen, was an einer hexagonal ausgerichteten Anordnung der Mizellen unter dem SEM zu sehen ist. Der Abstand der Diblock-Copolymer Mizellen auf SiO_2 von $95\text{nm} \pm 10\text{nm}$ deckt sich annähernd mit den Angaben aus der Literatur [55]- [57]. Für die Deposition auf TiO_2 -Oberflächen sind bisher keine Vergleichswerte erhältlich.

Die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Diblock-Copolymer Mizellen haben also einen entscheidenden Einfluss auf die Anordnung und den intermizellaren Abstand. In einem zusätzlich Versuch ist die Ziehgeschwindigkeit verändert worden. Im Fall für eine TiO_2 -Oberfläche ist die Ziehgeschwindigkeit von 10mm/min auf 5mm/min verändert worden. Daraus resultiert das bei langsameren Ziehgeschwindigkeiten ebenfalls kleinere Abstände der Mizellen zueinander entstehen; für 10mm/min ergeben sich Abstände von 78nm und für 5mm/min ergibt sich ein Abstand von 55nm. Die Verdunstung des Lösungsmittels und Selbstorganisationskinetik der Mizellen (Kapitel 2.4.2 und Kapitel 2.4.1) können so offenbar aufeinander abgestimmt werden.

Einen direkte Zusammenhang zwischen den einzelnen Strukturdimensionen über alle Herstellungsab-

schnitte hinweg ist in Abb. 2.17 erkennbar. Dabei ist die Oberfläche nach jedem Verfahrensschritt mit Hilfe eines SEM untersucht worden. Der mittlere Abstand der Mizellen zueinander beträgt 52nm. Die identischen Strukturdimensionen während aller Integrationsabschnitte und Plasmabehandlungen hindurch ist ein deutlicher Beweis dafür, dass nach der Reduktion und dem Zusammenfügen der physisorbierten Goldpartikel ein konstanter mittlerer Abstand gewährleistet ist. Die erarbeiteten Parameter der Herstellungsschritte sind in der nachstehenden Tabelle zur Verdeutlichung noch einmal zusammengefasst.

Schema	Prozess	Anlage	Parameter	Bild
	Reinigung der TiO ₂ Oberfläche	Ultraschall becken	15min Aceton Bad	
	Aufbringen der beladenen Diblock-Copolymer Mizellen	Depositions-Vorrichtung	ca. 10mm/min Ziehgeschwindigkeit	
	Veraschen der Diblock-Copolymer Mizellen	reaktives Ionenstrahl Ätzen/ Heizplatte	1min O ₂ Plasma 300Watt/ 180°C für 30min	
	Reduktion und Zusammenfügen der Goldpartikel	Heizplatte	180°C für 30min	

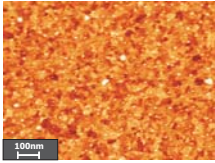
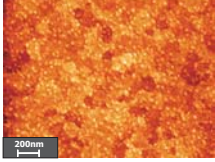
Schema	Prozess	Anlage	Parameter	Bild
	Strukturieren der TiO ₂ Schicht	reaktives Ionenätzen	1min CF ₄ Plasma (ECR) 30Watt	
	Entfernen der verbliebenen Goldpartikel	reaktives Ionenätzen	1min Ar Plasma (HF) 1200Watt	
	Aufschleudern und Kristallisieren der PbTiO ₃ -Lösung	Lack schleuder/ Heizplatte	3000rpm 2min bei 350°C 15min bei 700°C	

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der Prozessparameter zur Strukturierten Abscheidung von PbTiO₃ Körnern auf der Basis von mit Goldprimärpartikel beladenen selbstorganisierten Diblock-Copolymer Mizellen.

Abschließend werden die Ergebnisse aus den Streuversuchen und die Ergebnisse aus den Depositions-Versuchen im Fall des **Diblock-Copolymer 2** miteinander verglichen. In Lösung ergaben sich intermizellare Abstände von 157nm und auf einer TiO₂-Oberfläche 55nm für 5mm/min oder 78nm für 10mm/min Ziehgeschwindigkeit. Auf der Basis der Streuversuche kann der Durchmesser einer vollständig zusammengefallenen Mizelle berechnet werden. Der Kerndurchmesser und das Volumenverhältnis der beiden Polymerblöcke bilden die mathematische Grundlage hierzu:

$$R = \sqrt[3]{1 + \frac{N_{PS}}{N_{PVP}} \cdot \frac{\rho_{PVP}}{\rho_{PS}}} R_{C,PVP} \quad (2.5.1)$$

Die Dichte des Polystyren beträgt $\rho_{PS} = 1,05g/cm^3$ und die Dichte des Poly-2-vinylpyridin liegt bei $\rho_{PVP} = 1,10g/cm^3$. $R_{C,PVP}$ beschreibt hierbei die räumliche Verteilung des Poly-2-vinylpyridin Kerns. Die Angaben des Polymerisationsgrades N sind aus Datenblättern (Polymer Source Inc., Canada) entnommen. Für N_{PS} wird 989 und für N_{PVP} wird 385 angegeben. Werden diese Werte eingesetzt, so beträgt

der Durchmesser für eine vollständig zusammengefallenen Mizelle 48nm.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass es sich auf der TiO_2 -Oberfläche um eine fast vollständig kollabierte Mizelle handelt d.h. die vorher durch Toluol aufgequollene Diblock-Copolymer Mizelle ist in sich zusammengefallen. Dabei besitzen die Diblock-Copolymer Mizellen immer noch einen gewissen Grad an Freiheit, der es ihnen erlaubt sich während der Verdunstung des Lösungsmittels teilweise neu auf der Probenoberfläche anzuordnen. Der Vergleich mit diesen neuen intermizellaren Abständen erlaubt ebenso den Schluss, dass die experimentellen Bedingung maßgeblich an den geometrischen Abmessungen der Bleititanat-Körner auf einer Substratoberfläche beteiligt sind. Nicht der intermizellare Abstand, sondern die Größe der kollabierten Mizelle ist maßgebend für die Strukturdimensionen bei der Verwendung als Template

2.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die selbstorganisierte Herstellung von TiO_2 -Keimstrukturen mit Hilfe von Diblock-Copolymer Mizellen hat zum Ziel die Kontrolle über das Wachstum von PbTiO_3 -Körnern, abgeschieden aus der Lösung mittels CSD, zu erhalten. Der Vorteil dieser beschriebenen Variante sind Strukturdimensionen, unterhalb von 10nm, wobei das angewandte Verfahren ohne Lithographie auskommt. Dadurch können erhebliche Kosten eingespart werden. Weiterhin ist die Verwendung dieses Verfahrens aufgrund der Selbstorganisation der Diblock-Copolymer Mizellen sehr leicht und schnell auf größere Substrate übertragbar. Diese beiden Argumente machen den Einsatz von Molekülen, insbesondere aber von Diblock-Copolymer Mizellen, in der Industrie äußerst attraktiv.

Da sämtliche Strukturgrößen, Durchmesser und Abstand, der Kristallisationskeime von den Abmessungen der Diblock-Copolymer Mizellen in Lösung bzw. den Abmessungen der kollabierten Mizelle abhängig sind, wurden zwei unterschiedliche Diblock-Copolymer Mizell Systeme gelöst in Toluol mit Hilfe von Neutronenstreuung und dynamischen Lichtstreu Versuchen untersucht. Die Versuchsreihen wurden mit unterschiedlicher Polymerkonzentration und variabler Beladung der Diblock-Copolymere mit HAuCl_4 durchgeführt. Ergebnis dieser Streuversuche ist der direkte Zusammenhang zwischen der Beladung L und der räumlichen Verteilung des Goldes im Mizellinneren. Nach der Deposition auf einem Substrat und dem anschließendem Veraschen der organischen Matrix verbleibt dieses Gold auf der Probenoberfläche als reduzierter Goldnanopartikel. Es konnte gezeigt werden, dass das in Toluol gelöste **Diblock-Copolymer 2**, PolystyrolPolystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385), eine variabel einstellbare Goldverteilung von 15-20nm aufweist. In Lösung wurde mit Hilfe von Streuexperimenten die monodisperse Eigenschaft und ein Abstand, der Mizellen untereinander, von 157nm nachgewiesen. Nachdem die Zusammenhänge zwischen den Strukturgrößen und der Beladung mit Goldsalz untersucht wurde, ist die Selbstorganisation von **Diblock-Copolymer 2** auf unterschiedlichen Substratoberflächen mit unterschiedlicher Ziehgeschwindigkeit experimentell gezeigt worden. Dieses System wurde ausgewählt, weil es deutlich kleinere Goldpartikel bzw. später Kristallisationskeime erzeugt als dies mit Hilfe irgendeiner anderen in der Industrie zur Verfügung stehenden Strukturierungsmethode möglich ist. Weiterhin sind die Strukturdimensionen noch im untersuchbaren Rahmen der analytischen Geräte (SEM und

AFM) die zum Einsatz kamen. Für **Diblock-Copolymer 1**, Polystyrol (1426) Poly(2-vinylpyridin)(128), konnte ein Mizellkern zwischen 6-10nm und ein Abstand von 127nm gelöst in deuteriertem Toluol ermittelt werden. Aufgrund der zu geringen Ätzselektivität sind Depositionsversuche mit diesem Diblock-Copolymer System nicht durchgeführt worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass mit Hilfe einfachster Technik, nämlich gleichmäßiges Eintauchen bzw. Herausziehen reproduzierbare Ergebnisse durch Selbstorganisation nach dem „Bottom-Up“-Verfahren erzielbar sind. Gereinigte Substrate sind mit Hilfe eines aufgebauten Versuchsplatzes in eine Lösung bestehend aus Toluol und **Diblock-Copolymer 2** beladen mit Tetrachlorogold-(III)-Säure (HAuCl_4) eingetaucht und nach 2min langsam wieder herausgezogen worden. Anschließend ist mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas die Veraschung der Diblock-Copolymere vorgenommen worden. Dies führt zu der Reduktion der Tetrachlorogold-(III)-Säure und zum vollständigen Entfernen der organischen Matrix. Nach einer Temperaturbehandlung bei 180°C für 30min dienen die auf der Titanoxidoberfläche erzeugten Goldpartikel während des nachfolgenden Ätzschrittes in einem CF_4 Plasma als Hartmaske. Somit ist es möglich ohne Lithographie TiO_2 -Nanosäulen zu strukturieren. Auf den hergestellten Keimen verbliebene Goldpartikelreste werden durch ein anschließendes Argonplasma vollständig entfernt. Danach dienen die so erzeugten Titanstrukturen als Kristallisationskeime für eine Lösung mit PbTiO_3 in Butoxyethanol. Mit 3000rpm aufgeschleudert und unter Sauerstoffatmosphäre bei 700°C für 15min auskristallisiert, wachsen gezielt PbTiO_3 Kristallite an den Titansäulen. Auf diese Weise wurde das Wachstum von PbTiO_3 -Kristallen oder von Konglomerate von Kristalliten so manipuliert, dass eine bevorzugte Kristallisation, an vorher über die Selbstorganisation von Diblock-Copolymer Mizellen definierten Stellen, stattfindet. Unabhängig vom Substrat führt das Kollabieren der Diblock-Copolymer-Mizellen auf der Substratoberfläche zu einer Reduzierung des Abstandes der Mizellen untereinander. Auf unterschiedlichen Oberflächen, SiO_2 und TiO_2 , wurde ein Abstand von circa 95nm bzw. 78nm mit Hilfe von SEM-Aufnahmen festgestellt. Erklärbar ist dies durch die mehr (SiO_2) oder weniger (TiO_2) stark ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen den Diblock-Copolymer Mizellen und der Substratoberfläche. Die entwickelte Prozesskette ist universell einsetzbar. Die Deposition von Monolagen bestehend aus Diblock-Copolymer Mizellen ist substratunabhängig. Ausserdem lassen sich unterschiedlichste Strukturdimensionen durch Variation des Diblock-Copolymer Systems einstellen.

Die erzielten Ergebnisse sind äußerst vielversprechend für weiterführende Forschungsprojekte. Insbesondere die Anwendung solcher Kristallisationspunkte im Zusammenhang mit einer Crossbar-Architektur, welche das selektive Ansteuern einzelner Kristallite ermöglicht, scheint eine industriennahe Anwendung zu sein. Denkbar ist die Herstellung einer unteren Leiterbahnebene über konventionelle Verfahren (65nm Linie); ein anschließendes Eintauchen in eine Diblock-Copolymer Mizell Lösung; das Veraschen der organischen Matrix und das Anpassen der oberen Leiterbahnebene an die intermizellaren Abstände auf der Probenoberfläche. Zwischen den beiden Leiterbahnebenen, modular aufgebaute Crossbar-Architektur, könnten die Diblock-Copolymer Mizellen zwei Aufgaben erfüllen. Zum Einen können sie verwendet werden, um eine, auf der unteren Leiterbahnebene abgeschiedene Titanschicht, zu strukturieren. Die Titanstrukturen dienen anschließend als Kristallisationskeime für die unterschiedlichsten Perowskite, wie es in diesem Kapitel gezeigt wurde. Zum Anderen können die über Diblock-Copolymer Mizellen depo-

nierten Goldpartikel ebenfalls als Ankerstellen für Moleküle mit einer Schwefelendgruppe dienen. Somit wäre es erstmals möglich gezielt wenige Moleküle in einer Crossbar Architektur zu integrieren und zu adressieren [73]. Die Verkleinerung der Goldpartikel würde die Fläche der Ankerstelle für Moleküle verkleinern und hätte damit zur Folge das nur sehr wenige einzelne Moleküle adressierbar werden. Die bisher kleinsten, in der Literatur erwähnten, auf einer Probenoberfläche deponierten und selbstorganisierten Goldpartikel besitzen einen Durchmesser von 2nm [56]. Noch kleinere Goldpartikel lassen sich vielleicht durch die Variation der Beladung L erzeugen. Für beide Einsatzgebiete ist eine Einbettung der aktiven Elemente (Perowskit oder Molekül) in eine Isolationsmatrix notwendig, um eine elektrische Trennung der unteren und oberen Leiterbahnebene und damit eine Reduzierung von Kurzschlüssen und andere Nebeneffekten zu gewährleisten. Optimalerweise könnte das im vorherigen Kapitel als Isolationsmatrix-Material eingesetzte HSQ Verwendung finden. Die Herstellung der angedachten Crossbar-Architektur zur individuellen Ansteuerung der Perowskitstrukturen wurde ebenfalls schon beschrieben.

Die angedachte Idee einzelne Moleküle adressieren zu können, würde Strukturen voraussetzen die von ihren Dimensionen her weit unterhalb von heutigen Standards, etwa im Bereich von 2nm, liegen. Die Bereitstellung einer solchen Prozesskette würde einen ersten Schritt hin zur Molekularelektronik bedeuten. Die reproduzierbare Herstellung von Strukturen in diesen Dimensionen könnten zur Charakterisierung möglicher Moleküle als Kandidaten für eine spätere Molekularelektronik dienen.

Kapitel 3

Realisierung eines Nanogap-Chips

3.1 Motivation

Die Motivation zur Realisierung von Nanoelektroden mit einem möglichst geringen Abstand liegt darin eine Plattform zu schaffen, die es ermöglicht, den Stromfluss durch einzelne oder einige wenige organische Moleküle oder anorganische Goldcluster zu untersuchen. Die Herstellung dieser Plattform würde eine weitere Untersuchungs-Methode bereitstellen, um mögliche Kandidaten für eine spätere Molekularelektronik herauszufinden bzw. bietet einen Ansatz um Moleküle zu integrieren. Da die Vision eines elektrisch funktionierenden Bauelements auf der Basis von Molekülen noch weit in der Zukunft liegt, wird diese Idee im vorletzten Kapitel vorgestellt. Im letzten Abschnitt werden erste Messungen an anorganischen Goldnanopartikel, die auf die bereitgestellte Untersuchungs-Plattform deponiert werden, durchgeführt.

Für einen effektiven Nutzen der Untersuchungs-Plattform sollte der Abstand der integrierten Nanoelektroden im Bereich von wenigen Nanometern liegen. Die Herstellung von Elektroden mit einem Abstand von wenigen Nanometern ist mit Hilfe unterschiedlichster Techniken erreichbar. Stand der Technik sind sechs unterschiedliche Herstellungsverfahren.

Die Schattenbedampfung (engl. „shadow evaporation“) bedient sich des Schattenwurfes auf einer Substratoberfläche erzeugt durch eine freischwebende Maske. Unter zwei verschiedenen Winkeln wird Metall aufgedampft. Hierdurch konnten bereits Abstände von 3nm zwischen zwei Metallnanoelektroden erzeugt werden [74]. Ein alternativer Ansatz für die Schattenbedampfung nutzt den Schattenwurf eines Nanocarbonröhrchens, welches zwischen zwei Fotolackschichten eingebaut ist [75].

Bei der sogenannten „step edge cut-off“- Variante wird eine oxidische Stufe auf der Substratoberfläche erzeugt. Danach wird gerade so viel Metall aufgedampft, dass sich aufgrund der seitlichen Kantenbedeckung der oxidischen Stufe ein Tunnelkontakt ergibt. Diese Variante wurde von Altmeyer et al. patentiert. Eine ausführliche Beschreibung der Herstellungsrouten ist in [76]- [78] gegeben. In der ersten Literaturstelle werden Abstände von bis zu 25nm zwischen zwei Titan-Gold Elektroden erreicht. Dabei wird Titan als Haftvermittler eingesetzt.

Die dritte Variante nutzt das von M.A. Reed et al. entwickelte „Nanopore“- Konzept [79], [80]. Mit

Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie und einem anschließendem Plasmaätzverfahren werden kleinste Poren in eine Siliziumnitrid Membran geätzt. Der zuvor über die Elektronenstrahl-Lithographie strukturierte Fotolack dient in diesem Schritt als Hartmaske. Anschließend wird die quadratische Pore von der Rückseite mit Gold bedampft. Durch das Eintauchen in eine Lösung spezieller Moleküle und dem Bedampfen der Vorderseite ist es möglich, den elektrischen Transport durch Moleküle zu untersuchen [79]. Bei den „break-junction“-Experimenten handelt es sich um mechanisch kontrollierte Bruchkontakte meistens zwischen zwei Goldelektroden. Der Abstand dieser Elektroden kann mit Hilfe von Piezokristallen theoretisch auf 0,01nm präzise eingestellt werden. Dazu werden feine Goldbrücken von circa 50nm Dicke in einer speziellen Apparatur vorsichtig gebogen bis sie brechen. Der Vorgang wird durch Messung des Stromflusses zwischen den Goldelektroden überwacht. Die Wiederannäherung der Bruchkontakte unter Beobachtung des Stromflusses erlaubt die exakte Einstellung des Abstandes der Elektroden [81]- [84].

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Nanoelektroden basiert darauf, dass dünnste Metallschichten durch den Effekt der Elektromigration getrennt werden. Aufgrund hoher elektrischer Felder und einer hohen Stromdichte wird ein Materialtransport durch allmähliche Bewegung von Ionen in einem festen Leiter erzeugt. Wird gleichzeitig der Stromfluss durch eine Leiterbahn exakt gemessen, so ist es möglich den genauen Zeitpunkt des Auftrennens zu bestimmen. Nach dem Auftrennen der Leiterbahnen wird ein Abschalten des Stromes innerhalb von wenigen Mikrosekunden realisiert. Hierdurch werden, ähnlich zu lithographisch hergestellten Varianten, Abstände von wenigen Nanometern erreicht [85]- [94].

Die Verwendung der Elektronenstrahl-Lithographie ist die Variante, welche heutzutage die größten Chancen auf eine integrierbar Untersuchungs-Plattform von Nanoelektroden mit Abständen von wenigen Nanometern, aufweist. Im Gegensatz zu den „break-junction“-Experimenten ist kein hoher experimenteller Aufwand notwendig. Die Weiterentwicklung der Elektronenstrahl-Lithographie Anlagen führte in den letzten Jahren zu immer kleineren Strukturdimensionen. Im Bereich der Nanoelektroden können Abstände von einigen wenigen Nanometern, abhängig vom verwendeten Elektronenstrahlschreiber und dem eingesetzten Fotolacksystem, realisiert werden [95]- [97]. Alle erwähnten Herstellungsvarianten haben zum Ziel Nanoelektroden zur Untersuchung des Stromflusses durch unterschiedliche Moleküle oder Clusteranordnungen zur Verfügung zu stellen [98]- [104].

Im Rahmen dieser Arbeit werden mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie Nanoelektroden mit einem Abstand von circa 30nm und später von 8nm hergestellt. Insgesamt sind 15 Paare von Nanoelektroden auf einem 1x1 Zoll großen, thermisch oxidierten Siliziumstück mit Hilfe eines CMOS-Prozesses integriert worden. Um den Abstand der Elektroden zueinander noch weiter zu reduzieren und damit Messungen an einzelnen Molekülen zu erlauben, wurde auf diesem Chip eine elektrochemische Zelle adaptiert, die das kontrollierte Abscheiden von Gold oder Kupferionen an einer oder an beiden Elektroden ermöglicht. Somit wachsen die Elektroden langsam aber reproduzierbar zusammen. Anschließend werden über einen chemischen Prozess die beiden zusammengewachsenen Nanoelektroden so exakt voneinander getrennt, dass beim Auftreten von quantenmechanischem Tunneln in der I(V)-Kurve der Vorgang gestoppt wird. Hierdurch wurden Abstände von 2nm erreicht, was den Dimensionen von Makromolekülen entspricht.

3.2 Grundlagen der elektrochemischen Zelle

Zum Verständnis der zyklischen Voltammetrie, mit deren Hilfe im Verlauf der Untersuchungen Metall an Makro- und Nanoelektroden abgeschieden wurde, wird der Aufbau einer elektrochemischen Zelle und die chemischen Abläufe an einer im Elektrolyt befindlichen Elektrode kurz beschrieben.

Als Halbzelle wird eine Elektrode und die umschließende Elektrolytlösung, in die sie eintaucht, bezeichnet (z. B. Platin-Elektrode in H_2SO_4 -Lösung). Die Kombination zweier Halbzellen ergibt eine elektrochemische Zelle. Der einfachste Aufbau einer elektrochemischen Zelle besteht aus zwei Elektroden, die zur Spannungsmessung verwendet werden. Bei der Verwendung von zwei Elektroden muss das Potential einer Elektrode bekannt sein, um die Potentialdifferenz zwischen den beiden verwendeten Elektroden ermitteln zu können. Die Elektrode mit dem bekannten elektrochemischen Potential wird als Bezugs- oder Referenzelektrode bezeichnet. Die zweite Elektrode innerhalb der Zelle wird als Gegenelektrode bezeichnet. Die Spannung U zwischen den beiden Elektroden ist gleich der Potentialdifferenz ΔE aus den Potentialen E_1 und E_2 der beiden Elektroden.

In der hier eingesetzten elektrochemischen Zelle sind drei Elektroden maßgeblich an dem Strom- Spannungsverhalten beteiligt: Arbeitselektrode (WE = Working Electrode), Gegenelektrode (CE = Counter Electrode) und Referenzelektrode (RE = Reference Electrode). Das Potential der Referenzelektrode wird stromlos gegen die zu betrachtende Arbeitselektrode gemessen. Somit können keine elektrochemischen Prozesse an der Referenzelektrode ablaufen. Weiterhin kann die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zum Elektrolyten als konstant angesehen werden. Daraus ergibt sich, dass die gemessene Spannungsänderung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode nur aus der Änderung der Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt resultiert. Alle auf diese Art und Weise gemessenen Potentiale werden relativ zu einer konstanten Referenzelektrode angegeben. Daher wird bei später beschriebenen Potentialverläufen immer das Material und der Aufbau der verwendeten Referenzelektrode erwähnt. Die Arbeitselektrode besteht in diesem Versuchsaufbau aus einem Nanoelektrodenpaar. Makroskopische Drähte werden als Gegenelektrode und Referenzelektrode in die elektrochemische Zelle integriert. An der Gegenelektrode und den Arbeitselektroden finden alle Oxidations- und Reduktionsvorgänge statt. Üblicherweise wird bei der zyklischen Voltammetrie, insbesondere im potentiostatischen Modus, eine Spannungsrampe zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt. Es wird mit einer konstanten Potentialvorschubgeschwindigkeit $\frac{dV}{dt}$ (siehe Abb. 3.1 b.)) zwischen zwei Grenzwerten linear variiert. Hierdurch treten kapazitive Stromanteile auf, die von der Auf- und Entladung der elektrochemischen Doppelschicht herrühren.

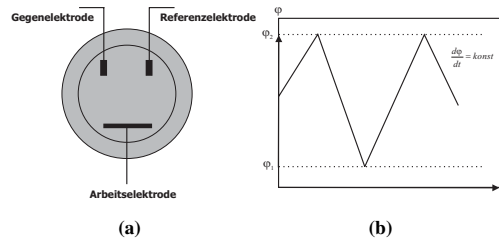


Abbildung 3.1: Funktionsprinzip einer elektrochemischen Zelle.

Abb. a.) Skizze einer elektrochemischen Zelle, wie sie vereinfacht auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

Abb. b.) Bei der zyklischen Voltammetrie wird das Potential der Arbeitselektrode durch einen elektronischen Regelkreis linear mit der Zeit verändert (dreieckförmiger Potential-Zeit Verlauf).

Der Begriff Doppelschicht wird deswegen benutzt, weil es sich um zwei entgegengesetzt geladene Schichten handelt. Es wird also die Phasengrenze zwischen einem Elektronenleiter (der Elektrode) und einem Ionenleiter (dem Elektrolyten) bezeichnet. Gebildet wird die Doppelschicht aus den physisorbierten Molekülen oder Ionen auf der Elektrodenoberfläche und den adsorbierten Ionen, die ihre Solvathülle auf der Elektrodenseite abstreifen. Der Elektrolyt kann aus einer H_2SO_4 -Lösung sowie einem inerten Leitsalz bestehen. Dabei setzt sich das Leitsalz wiederum aus einer bestimmten Anzahl von Anionen und Kationen zusammen. Eine elektrochemische Zelle beinhaltet mindestens zwei solcher Phasengrenzen. Dabei findet zum Beispiel an einer Elektrode die Oxidationsreaktion und an der anderen die Reduktionsreaktion statt. Die absolute Ladung in der Elektrolytlösung ist dabei zu jedem Zeitpunkt null. Der Elektrolytwiderstand ist abhängig von der Konzentration und der Mobilität der Ionen.

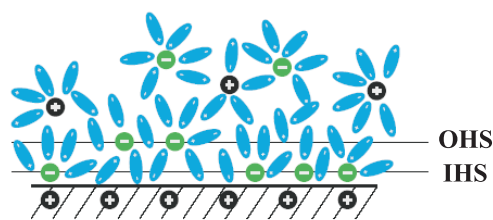


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau einer Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Die beiden unterschiedlich geladenen Schichten werden als IHS (innere Helmholtzschicht) und OHS (obere Helmholtzschicht) bezeichnet [105].

Teil all dieser Umladungsprozesse sind sowohl Adsorption, Physisorption und Chemisorption. Die Phy-

isorption beschreibt die Tatsache, dass Lösungsmittelmoleküle aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen an der Elektrodenoberfläche verbleiben. Bevorzugt werden polare Lösungsmittelmoleküle aufgrund ihres Dipolmoments physisorbiert. Gehen die adsorbierten Moleküle eine chemische Verbindung mit der Elektrodenoberfläche ein, so liegt die Chemisorption vor.

Im Verlauf eines Potentialzyklusses verursachen Adsorptionsprozesse Strommaxima. Ihre Breite und Lage variiert je nach Art der Adsorption, den energetischen Verhältnissen an der Elektrodenoberfläche und dem Potential. Ein Potentialzyklus ist die Summe aus kapazitiven Stromanteilen und aus Reaktionsströme. Dieser Anteil entsteht, wenn Ladung durch die Metall-Elektrolyt-Grenzfläche tritt. Grund hierfür sind elektrochemische Reaktionen an der Arbeitselektrode. Dieser Stromanteil ist im Experiment von den kapazitiven Anteilen leicht zu unterscheiden, weil er nicht linear von der Scanrate abhängt. Der kapazitive Anteil kann an der Stromdifferenz zwischen dem hin- und rücklaufenden Ast der I(V)-Kurve abgelesen werden. Ein Beispiel für einen typischen Potentialzyklus mit einem reaktiven Anteil des Stromes ist die Oxidation und Reduktion von Goldoberflächen.

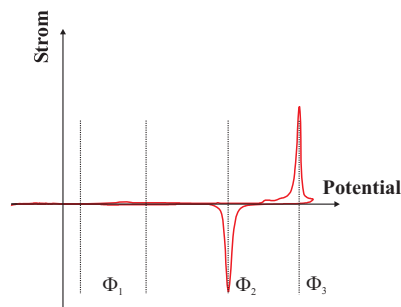


Abbildung 3.3: *Elektrochemisch aktives Potential einer einkristallinen Goldelektrode in einem H_2SO_4 -Elektrolyten. Bei ϕ_1 beginnt die Wasserstoffentwicklung, bei ϕ_2 erfolgt ein Adsorptions-Desorptionsübergang und bei ϕ_3 die Oxidation der Metallelektrode.*

Ein typisches Voltammogramm für eine einkristalline Goldelektrode in einem H_2SO_4 -Elektrolyten ist in Abb. 3.3 gegeben. Am kathodischen Ende ϕ_1 des Potentialbereiches ist die Wasserstoffentwicklung zu erkennen. Diese Wasserstoffentwicklung entsteht durch dissoziative Chemisorption von Wasser (Au-OH Bindung) an der Oberfläche der Elektrode. Am anodischen Ende ϕ_3 des Diagramms findet eine Sauerstoffentwicklung statt. Diese beiden Reaktionen sind die Redoxreaktionsanteile der Elektrode mit dem Wasser. Innerhalb dieser beiden Bereiche ϕ_2 findet die Adsorption statt. Im Allgemeinen enthält ein Voltammogramm viele dynamische und gleichzeitig statische Informationen über das untersuchte System, was die Deutung der Diagramme erschweren kann.

3.3 Strukturierungstechniken

Nur durch der Einsatz unterschiedlichster Strukturierungstechniken erlaubt die Herstellung der realisierten Untersuchungs-Plattform. Die notwendigen Funktionen der Methoden, wie Elektronenstrahl-Lithographie, optische Lithographie oder reaktives Ionenätzen, werden im Folgenden beschrieben.

3.3.1 Direkte Strukturierung: Grundlagen der Elektronenstrahl-Lithographie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kleinste Strukturen im Bereich einiger Nanometer hergestellt. Strukturdimensionen von einigen hundert Nanometern bis zu wenigen Nanometern sind unter anderem mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie realisiert worden. Zusätzlich wurden alle Chrommasken für die optische Lithographie ebenfalls mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie erzeugt.

Bei direkten Strukturierungstechniken werden Informationen des erzeugten AutoCAD Files (CAD = Computer Aided Design) direkt über ein einziges Übertragungsmedium auf das Substrat geschrieben. Im Fall der Elektronenstrahl-Lithographie bilden Elektronen das entsprechende Übertragungsmedium. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Auftreffpunkte des Elektronenstrahls gesteuert, und durch einen Energieübertrag die chemischen Eigenschaften eines empfindlichen Fotolacks verändert (siehe Kapitel 3.3.2). Die für die Belichtung verwendete Anzahl von Elektronen, mit denen die Probe und der Lack beschossen werden, wird Dosis genannt. Sie wird als Ladungsdichte in $\frac{\mu C}{cm^2}$ gemessen. Der Auftreffpunkt des Strahls wird gemäß des Datensatzes der zu erzeugenden Struktur synchronisiert (Rasterprinzip), wodurch eine direkte Abbildung von lateral ausgedehnten, geometrischen Strukturen ermöglicht wird. Ein großer Vorteil dieser Strukturierungstechnik ist die hohe, theoretisch erreichbare Auflösungsgrenze cd (critical Dimension). Die Auflösung cd ist eine Funktion der Wellenlänge λ des Übertragungsmediums und der zugehörigen Numerischen Apertur NA :

$$cd = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad \text{mit} \quad NA = n \cdot \sin\theta = D \left(\frac{1}{2 \cdot f} \right) \quad (3.3.1)$$

$\sin\theta$ beschreibt dabei den Öffnungswinkel der Quellenlinse mit dem Durchmesser D in Abhängigkeit des Brechungsindex n . Die Größe k_1 ist ein dimensionsloser Prozessparameter, der maßgeblich von der Beschaffenheit des Fotolacks abhängt. Mit f wird die Fokus-Länge der Quellenlinse erfasst. Begrenzt durch den Materialparameter k_1 liegt das Auflösungsvermögen von modernsten Elektronenstrahl-Systemen bei ungefähr 2-4nm in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung. Ein Nachteil der direkten Strukturierungstechnik besteht darin, dass alle zu erzeugenden Strukturen seriell abgearbeitet werden müssen. Dadurch wird die Zeit für den Lithographieschritt vergleichsweise lang.

Die ersten Elektronenstrahl-Systeme wurden in den 60er Jahren entwickelt und basieren auf dem Prinzip des Rasterelektronenmikroskopes (REM, englisch: SEM). Nach dem Rasterungsprinzip wird hierbei eine Probenoberfläche mit Elektronen beschossen, wobei ein Ablenkgenerator den Elektronenstrahl steuert. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probenmaterial resultiert unter anderem in der Genera-

tion von Sekundärelektronen, die zur Bilderzeugung genutzt werden. Ein Rasterelektronenmikroskop besteht prinzipiell aus drei Unterfunktionseinheiten: Elektronenquelle, elektronenoptisches System und Detektor- und Bildverarbeitungssystem. Für den Einsatz als Lithographiegerät bedarf es folgender Erweiterungen: Steuerung der Ablenspulen für die Belichtung, Ausblendeinrichtung für den Elektronenstrahl, rechnergestütztes CAD-System. Das CAD-System erlaubt ein Einlesen einer digitalen Vorlage, AutoCAD-Datei, welche zur computergesteuerten Belichtung verwendet wird.

Die Elektronenquelle besteht aus der Kathode, dem Wehnelt-Zylinder und der Anode, wie in Abb. 3.4 dargestellt. Bei einem typischen Druck von circa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar - $5 \cdot 10^{-6}$ mbar erfolgt nach dem Prinzip der Kathodenemission der Elektronenaustritt aus der Kathode in das Vakuum.

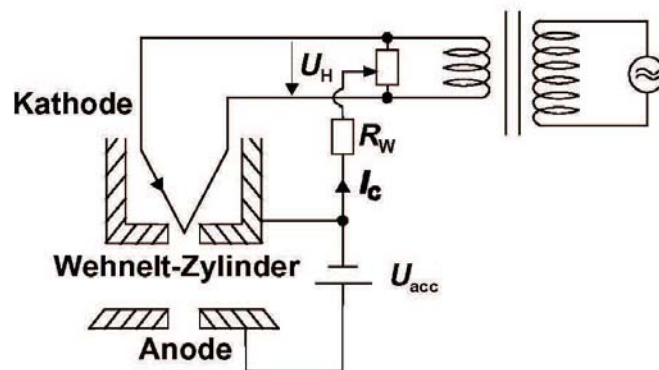


Abbildung 3.4: Verdeutlichung des Aufbaus einer Elektronenquelle. In dieser Art aufgebaute Systeme werden in ähnlicher Form in jedem Elektronenstrahl-Lithographie System eingesetzt.

Das Prinzip der Kathodenemission wird unterschieden zwischen thermischer, Feld- und Schottky- (feld-unterstützte, thermische) Emission. Die thermische Emission von Elektronen geschieht häufig über eine Wolframspule die auf circa 2400°C aufgeheizt wird. Hierdurch erhalten die Elektronen genügend Energie, um die Austrittsbarriere zu überwinden. Der Nachteil dieser Variante besteht in der hohen Energiefluktuation, zwischen 2-3eV, der austretenden Elektronen. Um die energetische Verschmierung zu verringern wird oftmals LaB_6 (Lanthanhexaborid) als Spulenmaterial eingesetzt. Aufgrund der niedrigeren Austrittsarbeit ist auch die Temperaturbelastung (ca. 1450°C) geringer und damit verbunden ist eine kleinere Energieverbreiterung der Elektronen. Genereller Nachteil der thermischen Emitter sind ein hoher Verschleiß und eine niedrige Lebensdauer.

Bei der Feldemission wird an eine feine Metallspitze, auch Haarnadelkathode genannt, ein hohes elektrisches Feld angelegt. Probleme bei diesem Aufbau bereiten Restgasatome, die durch Änderung der Austrittsarbeit zu Instabilitäten im Strahlstrom führen. Um dies zu verhindern muss ein sehr gutes Vakuum erzeugt werden. Aufgrund der Instabilitäten des Strahlstroms finden Feldemissions Kathoden jedoch

kaum Einsatz in Lithographie-Geräten.

Ein thermischer Feldemitter, oder auch Schottky Kathode genannt, findet in der hier verwendeten Elektronenstrahl-Lithographie Anlage Verwendung. Diese Kathode verbindet die Vorteile der beiden zuvor genannten Varianten. Eine LaB_6 -Haarnadel-Kathode (Lanthanhexaborid) wird unter Anlegen eines hohen elektrischen Feldes auf ca. 1450°C geheizt. Der Vorteil liegt darin, dass die Energieverbreiterung der emittierten Elektronen mit 1eV relativ gering ist. Außerdem ist diese Betriebsart materialschonend und erlaubt ein über Monate stabiles Verhalten.

Nach dem Verlassen der Anode tritt der Elektronenstrahl in das elektronenoptische System ein, das den Hauptteil der Elektronensäule des Elektronenstrahlschreibers bildet. Für die gezielte Ablenkung und Fokussierung des Elektronenstrahls werden elektronenoptische Linsen benötigt, die in Abhängigkeit des gewünschten Ablenk winkels mit Hilfe von elektrostatischen oder elektromagnetischen Feldern realisiert werden können. In der Elektronensäule sind alle Linsen jeweils paarweise angeordnet, um eine zwei-dimensionale Ablenkung zu ermöglichen. In Abb. 3.5 ist eine Prinzipskizze des Querschnitts durch die gesamte Elektronensäule des verwendeten Lithographiegerätes dargestellt.

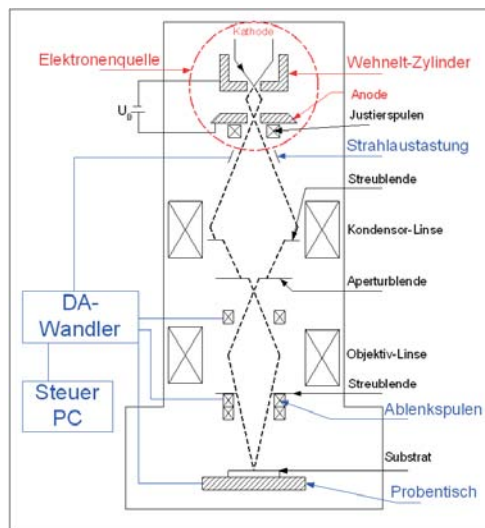


Abbildung 3.5: Anordnung der Einzelelemente eines Elektronenstrahlschreibers [28].

Das erste Spulenpaar (Justierspulen) hinter der Anode dient zur Zentrierung des Elektronenstrahls innerhalb der Säule. Die weitere Verkleinerung des Elektronenstrahl-Durchmessers erfolgt nach Durchlauf durch die Kondensorlinse. Die nachfolgende mechanische Objektblende dient der groben Ausblendung von Randstrahlen. Die Vorgabe, zweidimensionale Strukturen lithographisch zu erzeugen, macht es notwendig, den Elektronenstrahl entsprechend der lateralen Geometrie der Struktur über die Probe zu führen. Dazu werden die Ablenkspulen mit Hilfe von zwei 16Bit-Digital/Analog-Wandler rechnergestützt

angesteuert.

Bei der Belichtung einer geschlossenen Struktur kann prinzipiell zwischen dem sogenannten Meander-Modus und dem Zeilen-Modus gewählt werden. Das Prinzip dieser Schreibmodi ist in Abb. 3.6 dargestellt. Beim Meander-Modus wird im Gegensatz zum Zeilen-Modus der Elektronenstrahl entlang jeder zu belichtenden Zeile meanderförmig, d.h. in alternierender Schreibrichtung geführt. Da sich die Schreibrichtung beim Zeilen-Modus von Zeile zu Zeile nicht ändert, ist es hierbei notwendig den Strahl am Ende jeder Zeile solange auszuschalten, bis die Elektronenoptik wieder auf den Beginn der nächsten Zeile ausgerichtet ist. Damit ist der Belichtungsvorgang derselben Struktur im Zeilen-Modus zeitintensiver als im Meander-Modus. Ein typischer Effekt des Zeilen-Modus besteht darin, dass verzerrte Randgebiete belichteter Strukturen aufgrund des fehlerhaften synchronisierten Eintastens auftreten können.

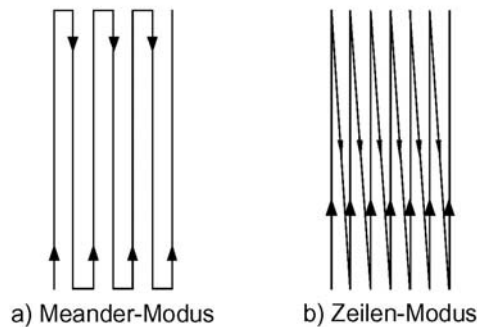


Abbildung 3.6: Gegenüberstellung der beiden möglichen Elektronenstrahl-Ablenkungen. Beim Meander-Modus wird der Elektronenstrahl in alternierender Weise geführt, wobei der Zeilen-Modus durch das Austasten charakterisiert ist.

Die beiden angesprochenen Modi können über zwei verschiedene Strahlaustastungen erfolgen, vektoriell und rasterförmig. Den Unterschied zwischen beiden Strahlaustastungen zeigt Abb. 3.7. Bei der rasterförmigen Austastung folgt die Elektronenoptik Zeilen, die stets eine gesamte Schreibfeldlänge betragen. Nur in den zu belichteten Bereichen findet ein Eintasten des Elektronenstrahls statt. Als Schreibfeldlänge wird die Fläche bezeichnet die ohne das Verfahren der Probe geschrieben werden kann. Im Gegensatz dazu werden die Ein- und Austastsituationen der zu belichtenden Struktur bei der vektoriellen Belichtungsart durch eine Logik geeignete Start- und Endpunkte vorgegeben. Jede in sich geschlossene Struktur wird zunächst vollständig belichtet. Danach wird der Elektronenstrahl ausgetastet, die Elektronenoptik innerhalb des Schreibfeldes zur nächsten Struktur justiert, und für den neuen Schreibvorgang wieder eingetastet.

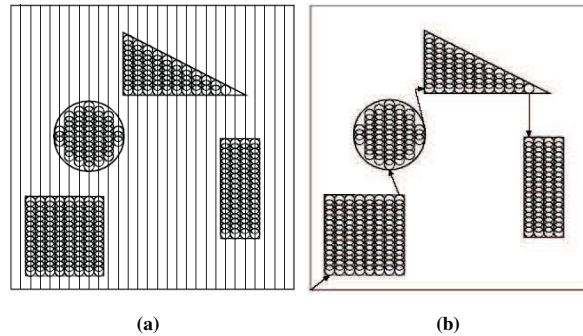


Abbildung 3.7: Vergleich der Strahlsteuerungsmechanismen, die bei den derzeitigen Elektronenstrahlssystemen prinzipiell eingesetzt werden können.

Abb. a.) rasterförmige Strahlaustastung.

Abb. b.) vektorielle Strahlaustastung.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen die Elektronenstrahl-Lithographiesysteme EBP5000-Plus der Firma Leica zum Einsatz. Diese Elektronenstrahlssysteme arbeiten mit einem Gauß-Rundstrahl-System in vektorieller Arbeitsweise. Dabei wird jede einzelne Struktur im Meander Modus pixelweise abgerastert. Eine Schottky Kathode aus Lanthanhexaborid sorgt für eine radiale Gauß-förmige Stromdichteverteilung. Bei dem EBP5000-Plus System kann die Beschleunigungsspannung zwischen 10kV und 50kV variabel eingestellt werden. Das EBP5000-Plus System erlaubt Beschleunigungsspannung bis zu 100kV. Alle über Elektronenstrahl-Lithographie hergestellten Strukturen wurden mit einer konstanten Beschleunigungsspannung von 50kV geschrieben. Der Strahldurchmesser kann beim EBP5000-Plus zwischen nominellen 15nm und 300nm eingestellt werden. Die Schrittweite, der Abstand der einzelnen Pixel untereinander, kann zwischen 5nm und 250nm variiert werden. Dabei muss die eingesetzte Dosis des Elektronenstrahls dem jeweiligen Fotolack und den zu erzeugenden Strukturen angepasst werden. Die exakten Strahldurchmesser und Schrittweiten für das Leica EBP5000-Plus System konnten experimentell nicht ermittelt werden, da es erst zwei Monate vor Abgabe der Arbeit betriebsbereit war. Im Rahmen der Arbeit werden drei unterschiedliche polymerbasierte Fotolacke eingesetzt.

3.3.2 Elektronenstrahlempfindliche Resiste (Chemische Prozesse und Proximity Effekt)

Fotolacke werden nach ihrer wellenlängenspezifischen Fotoempfindlichkeit unterschieden. Mehrkomponenten Fotolacke (Novolacke), wie der hier für die optische Lithographie verwendete AZ5214E Fotolack, werden im sichtbaren Wellenlängenbereich, vorzugsweise bei $\lambda = 365\text{nm}$ (i-line) und $\lambda = 435\text{nm}$ (g-line) eingesetzt. Im Gegensatz dazu bilden Polymere (PMMA) oder Copolymere (PMMA/MAA), als Einzelkomponenten Fotolacke, die chemische Basis der meisten elektronenstrahlempfindlichen Fotolacke. Ebenso sind Fotolacke auf der Basis von Silsesquioxane (HSQ) als ultrahochauflösende

elektronenempfindliche Fotolacke im Einsatz. Elektronenstrahlempfindliche Fotolacke werden hauptsächlich nach ihren Molekulargewichten unterschieden. Hergestellt werden sie in folgenden Bereichen: $50000g/mol < M < 1500000g/mol$. In der Literatur wird ein Fotolack mit $950000g/mol$ auch als $950K$ bezeichnet. Aufgrund der Vielfalt von Lösungsmitteln, Molekulargewichten und Feststoffgehalten existiert eine große Anzahl unterschiedlichster Produkte, die für die jeweiligen Anwendungen nach Kriterien wie Fotoempfindlichkeit, Schichtdicke, Auflösungsvermögen oder chemische Beständigkeit ausgewählt werden können. Dabei sind die chemischen Prozesse, die bei einer Bestrahlung im Fotolack erzeugt werden prinzipiell unabhängig von diesen Materialparametern.

Für den Fall der Elektronenstrahl-Belichtung müssen die auf den Fotolack treffenden Elektronen eine kinetische Energie besitzen, die betragsmäßig größer ist als die Bindungsenergie des Fotolacks. Durch diese Strahlung wird der Fotolack, je nach chemischer Zusammensetzung, entweder zerstört oder vernetzt. Zersetzungsprodukte können im nachfolgenden Entwicklungsprozess herausgelöst werden, während vernetzte Verbindungen im Entwickler unlöslich sind.

Fotolacke bestehend aus strahlungsempfindlichen Polymeren, bei denen die Strahlungsempfindlichkeit für die De-Polymerisation überwiegt, werden auch als positiv arbeitende Fotolacke bezeichnet. Führt die Bestrahlung jedoch zur Wiedervernetzung, Re-Polymerisation, der einzelnen Molekülketten durch neue Verbindungen zwischen Monomeren aus derselben oder aus benachbarten Ketten, wird der Fotolack als negativ bezeichnet. Positiv (Negativ) bedeutet dabei, dass im nachfolgenden Entwicklungsschritt nur das belichtete (unbelichtete) Fotolackmaterial herausgelöst, und somit eine positive (negative) Abbildung geleistet wird.

Ein hohes Molekulargewicht bedeutet einen hohen Vernetzungsgrad des Polymers, anschaulich im einfachsten Fall durch eine lange Polymerkette erklärbar. Im Vergleich dazu bedeutet eine kurze Kettenlänge ein geringes Molekulargewicht. Erfolgt nach der Belichtung bei einem Polymer des Molekulargewichtes M_0 die Kettenspaltung, so ergibt sich ein reduziertes Molekulargewicht M_e .

$$M_e = \frac{M_0}{1 + \eta_M} \Leftrightarrow \frac{M_0}{M_e} = 1 + \eta_M \quad (3.3.2)$$

Hierbei bezeichnet η_M die mittlere Anzahl der Spaltvorgänge pro Polymerkette. Es gilt:

$$\eta_M = \frac{G \varepsilon M_0}{\rho N_A} \quad (3.3.3)$$

Dabei beschreibt G die Anzahl der Spaltvorgänge pro Elektronenenergie und ε die absorbierte Elektronenenergie pro Volumeneinheit. ρ als Materialkonstante beschreibt die Dichte des Polymers, wobei N_A den Wert der Avogadro-Konstante enthält. Damit kann aus Gl. 3.3.2 und aus Gl. 3.3.3 das Molekulargewicht der Spaltprodukte M_e in Abhängigkeit vom Molekulargewicht vor der Belichtung

M_0 angegeben werden:

$$M_e = \frac{M_0}{1 + \frac{G\varepsilon M_0}{\rho N_A}} \quad (3.3.4)$$

Die Gültigkeit von Gl. 3.3.4 bedeutet für die Elektronenstrahl-Lithographie, dass die Wahrscheinlichkeit Molekülketten aufgrund von Energiezufuhr aufzuspalten, bei einem Fotolack mit hohem Molekulargewicht höher ist, als bei einem Fotolack mit niedrigerem Molekulargewicht. Nach der Belichtung ist die Anzahl der gespaltenen Ketten im Fotolack mit hohem Molekulargewicht größer und damit das Molekulargewicht um ein Vielfaches stärker reduziert als im niedermolekularen Fotolack. Hierdurch ist der Belichtungsvorgang bei Fotolacken höheren Molekulargewichtes wesentlich effektiver. Sie besitzen strahlungstechnisch gesehen eine größere Fotoempfindlichkeit als niedermolekulare Fotolacke. Um die mathematische Beschreibung zu vervollständigen muss der Entwicklungsprozess miteinbezogen werden. Je niedriger das Molekulargewicht vor der Belichtung M_0 ist, desto besser lässt es sich später im Entwickler lösen. Anders ausgedrückt ist, die Abtragsrate des Entwicklers R_j umgekehrt proportional zum Molekulargewicht. Die Abtragsrate von belichteten zu unbelichteten Stellen im Fotolack steigt zwar bei höherem Ursprungsmolekulargewicht an, da jedoch der Entwicklungsprozess den Lithographieprozess dominiert, besitzen Lacke mit einem niedrigeren Molekulargewicht eine höhere effektive Fotoempfindlichkeit als hochmolekulare Lacke. Dieses Verhalten ist vor allem bei mehrlagigen Fotolack Systemen von Bedeutung, wie bei dem später verwendeten zweilagigen Lacksystem.

Der limitierende Faktor bei einer Belichtung mit Elektronen ist jedoch nicht durch das Molekulargewicht, sondern durch Randeffekte gegeben. Aufgrund des Massenunterschiedes zwischen den zur Belichtung genutzten Elektronen und den Molekülen des Polymers bzw. des Substrates stellen sich Streueffekte ein, deren Auswirkung das Ergebnis der Elektronenstrahl-Lithographie maßgeblich beeinflussen (siehe Abb. 3.8). Bei Eintritt des Elektronenstrahls in den Fotolack erfolgt eine erste Strahlaufweitung aufgrund der Vorwärtsstreuung. Die in den Fotolack eindringenden Elektronen werden unter anderem durch einen elastischen Streuprozess an den positiv geladenen Atomkernen abgelenkt und ändern dadurch ihre Bewegungsrichtung. Wird die Fotolackdicke zunächst vernachlässigt entspricht diese Strahlaufweitung dem Winkel α , der sich umgekehrt proportional zur Elektronenenergie W_{el} verhält. α nimmt also mit steigender Elektronenenergie W_{el} ab.

Dringt der Primärstrahl in das Substrat ein, werden die Elektronen an den Gitteratomen ein weiteres Mal gestreut. Diejenigen Elektronen, die bei diesem Prozess eine Impulsänderung in der Art erfahren, dass eine Rückstreuung in den Fotolack möglich wird, zählen zu den Rückstreuелеktronen (BSE).

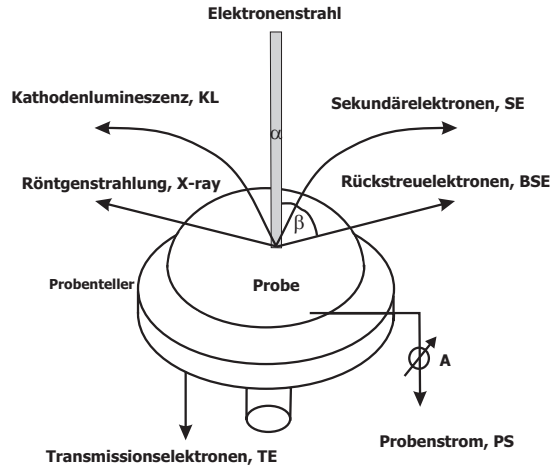


Abbildung 3.8: Übersicht über die verschiedenen Elektronenformen, die teilweise nach dem Eindringen des Elektronenstrahls zur Belichtung des Fotolackes beitragen können.

Der Radius β der BSE kann deutlich größer sein als der Primärstrahldurchmesser α . Dies ist in der erhöhten Eindringtiefe der Primärelektronen in das Substrat begründet. Zusätzliche Streumechanismen, wie Auger-Elektronen, Röntgenstrahlen oder Sekundärelektronen, haben nur einen geringen Einfluss auf Effekte in der Lithographie.

Die mathematische Beschreibung der eingeführten Streueffekte gelingt mit der Hilfe der Belichtungsintensität-Verteilung. Hiernach kann die Belichtungsintensität-Verteilung I_p eines infinitesimal kleinen Punktes einer belichteten Struktur der Fläche A wie folgt berechnet werden:

$$I_p = \int P_f(\alpha) dA \quad (3.3.5)$$

P_f bezeichnet die Funktion der Belichtungsintensität in Abhängigkeit vom Radius α des Elektronenstrahls. Aufgrund des Gauß'schen Charakters für die örtliche Verteilung der Elektronen innerhalb des gesamten Strahls kann P_f mit Hilfe der Parameter ζ und ξ wie folgt mathematisch formuliert werden.

$$P_f(r) = \frac{1}{\pi(1+\eta)} \left[\frac{1}{\zeta^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\zeta^2}\right) + \frac{\eta}{\xi^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\xi^2}\right) \right] \quad (3.3.6)$$

Gl. 3.3.6 wird Proximity-Funktion genannt und ist in dem vorliegenden Fall auf $1/m^2$ normiert. Sie stellt als Intensitätsprofil den Querschnitt durch die Belichtungsintensitätsverteilung dar und setzt sich aus den Gauß'schen Intensitätsverteilungsfunktionen der vor bzw. rückwärts gestreuten Elektronen zusammen. η beschreibt das Verhältnis zwischen Rückwärts- und Vorwärtsstreuung und wird als Rückstreuoeffizient

bezeichnet. Damit beschreibt P_f die Überlagerung zweier gewichteter Gauß-Funktionen, für die jeweils ihre Standardabweichung ζ und ξ charakteristisch sind. Die Form der gewichteten Gauß-Funktion ist direkt abhängig vom verwendeten Fotolacksystem, dem Substrat und der Energie der einfallenden Elektronen.

Die Auflösungsgrenze von Polymer basierten Fotolacken wird jedoch nur teilweise durch Rückwärts- oder Vorwärtsstreuung der einfallenden Elektronen bestimmt. Der limitierende Faktor ist die rückwärtige Belichtung des Fotolacks. Diese wird hauptsächlich durch Sekundärelektronen erzeugt. Diese Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Stöße, wenn Elektronen in das Substrat eindringen und mit Hüllenelektronen wechselwirken. Ihre mittlere Weglänge beträgt dabei einige Nanometer und ihre hohe Energie ($>5\text{eV}$) reicht zur Spaltung der im Fotolack enthaltenen Polymerketten. Aus diesem Grund ist für einen auf Polymeren basierenden Fotolack eine Auflösungsgrenze von ungefähr 5-10nm gegeben. Um dieser Grenze möglichst nah zu kommen ist im Rahmen dieser Arbeit ein Zweilagigen-Fotolack verwendet worden.

3.3.3 Eingesetzter Zweilagigen-Fotolack

Um Strukturdimensionen von 30nm und kleiner mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie und einem anschließenden „Lift-Off“ Prozess realisieren zu können müssen negative Lackkanten (d.h. unterschrittene Lackprofile) im Lacksystem durch den Entwicklungsprozess erzeugt werden (3.3.3 a.) und b.). Dies wird dadurch erreicht, dass zwei übereinander aufgetragene Fotolacke unterschiedliche Löslichkeiten in einem Entwicklerbad aufweisen. Optimalerweise sollte der zuerst aufgeschleuderte Fotolack eine höhere Löslichkeit im Entwickler aufweisen als die obere Fotolackschicht. Durch die Verwendung eines solchen Lacksystems entstehen negative Lackkanten während des Entwicklungsprozesses.

Die negativen Lackkanten erzeugen einen Lackvorsprung, der nicht direkt im Kontakt mit dem Substrat steht, sondern etwa in der Höhe der unteren Lackschicht vorsteht. Bedingt durch den Unterschnitt der Lackflanke reisst die Beschichtung an den Strukturkanten ab und bietet dem Lösungsmittel die Möglichkeit den Fotolack unter der Beschichtung zu lösen. Nur durch die Verwendung negativer Lackkanten ist sichergestellt, dass beim Bedampfen mit Metall der anschließende „Lift-Off“ für eine vollständige Entfernung des Fotolackes sorgt (3.3.3 c.). Anhand der nachstehenden Abbildungen wird verdeutlicht wieso die negativen Lackkanten das Auflösen des Fotolackes durch Lösungsmittel erheblich erleichtern.

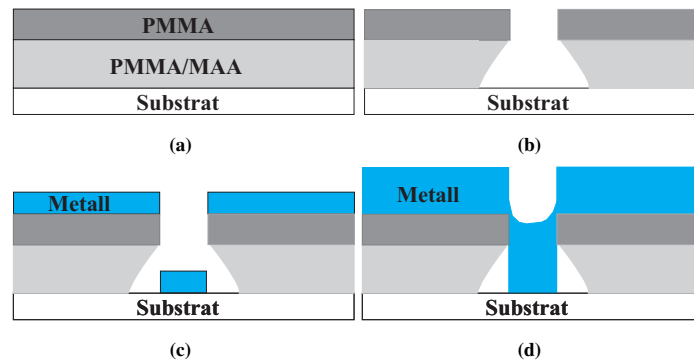


Abbildung 3.9: Veranschaulichung des Zweilagigen-Fotolacksystems mit negativen Lackkanten und dem anschließenden Ergebnis für das Aufdampfen der Metallisierung.

Abb. a.) Fertig hergestellter Zweilagigen-Fotolack.

Abb. b.) Entstehung der negativen Lackkanten nach dem Belichten und Entwickeln.

Abb. c.) Ergebnis nach dem Aufdampfen der Metallisierung.

Abb. d.) Ungünstiges Aspekt Verhältnis zwischen Fotolackdicke und Dicke des aufgedampften Materials.

Anhand der Abbildungen wird der Vorteil eines polymerbasierten Zweilagigen-Fotolacksystems deutlich. Um reproduzierbare Ergebnisse durch die Verwendung eines solchen Systems zu erreichen, muss jedoch das Aspekt Verhältnis zwischen Fotolackschicht und Dicke des aufgedampften Materials kleiner 1 sein d.h. die Dicke des aufgedampften Materials darf die Schichtdicke des gesamten Lacksystems nicht überschreiten (siehe Abb. 3.3.3 d.). Bei Verwendung eines falschen Aspektverhältnisses ist die Massenbelegung des Fotolacks zu gross, dass er nicht mehr vom Lösungsmittel entfernt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Integration von Strukturen, welche kleiner als 500nm sind, ausschließlich ein Fotolacksystem verwendet worden. Das zweilagige Lacksystem besteht aus dem positiv arbeitenden Polymer PMMA (PMMA = Polymethylacrylat) sowie dem positiv arbeitenden Copolymer PMMA/MAA (Polymethylacrylat/ Methacrylic Acid). Um im Entwicklerbad negative Lackkanten zu erzeugen weist die untere Schicht des Fotolacksystems durch die Verwendung des Copolymers (PMMA/MAA) ein niedrigeres Molekulargewicht auf als die darüber aufgetragene Fotolackschicht (PMMA). Im Entwicklerbad wird im PMMA/MAA eine deutlich höhere Anzahl von Kettenspaltprodukten herausgelöst. Die oberste PMMA Schicht dient in diesem Lacksystem zur eigentlichen Strukturdefinition.

Zur Charakterisierung des verwendeten polymerbasierten Zweilagigen-Fotolacks und zur Feststellung wie dick das aufgedampfte Material sein darf (Aspekt Verhältnis), wurden mit Hilfe eines Ellipsometers die Dicken beider Fotolackschichten charakterisiert. Zur Schichtdickenbestimmung wurden jeweils mehrere Messungen zwischen 40° und 80° Neigungswinkel in 5° Schritte mit Hilfe eines Ellipsometers durchgeführt. Aus der Literatur entnommen sind die Brechungsindizes für PMMA/MAA und PMMA die beide

ungefähr bei 1,5 liegen. Wird die untere Lackschicht aufgeschleudert und anschließend bei 210°C ausgeheizt, so ergibt sich eine Lackdicke von 60nm. Die obere Schicht erhält eine Dicke von 20nm sofern sie bei 180°C ausgeheizt wird. Aufgrund dieser Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit maximale nur Schichtdicken von 60nm für die Metallisierung verwendet.

Weiterhin wurde der Kontrastwert des Fotolacksystems bestimmt. Der Kontrast ist ein Maß für die Schärfe des Übergangs zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen. Je höher der Kontrastwert γ , desto abrupter ist der Übergang zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen und desto größer ist das zu erwartende Auflösungsvermögen. Der Kontrastwert für optische Fotolacke (realisierbare Strukturdimensionen bis 1 μ m) liegt ungefähr zwischen 2,0 und 2,5 wohingehend ultrahochauflösende Systeme einen maximalen Wert von 4,0 (realisierbare Strukturdimensionen unterhalb 5nm) erreichen. Zur Bestimmung von γ wurden fertig prozessierte Fotolacksysteme durch einen Elektronenstrahlschreiber mit unterschiedlichen Schreibströmen I_B belichtet. Auf diese Weise wurden Quadrate mit einer Kantenlänge von 20 μ m hergestellt und nach dem Entwicklungsprozess durch optische Mikroskopie und Rasterkraftmikroskopie (AFM = Atomic Force Microscopy) begutachtet. So wurden die effektiven Belichtungsdosiswerte D_0 , die mindestens notwendig ist um die vorgegebene Fläche zu belichten, experimentell ermittelt. D_0 ist dabei direkt abhängig von dem Schreibstrom I_B , der Fläche des Elektronenstrahls A_{spot} und der pixelbezogenen Belichtungsdauer t_{spot} .

$$\gamma = \log \frac{D_0}{D_m} \quad \text{mit} \quad D_0 = \frac{I_B \cdot t_{spot}}{A_{spot}} \quad (3.3.7)$$

D_m bezeichnet den extrapolierten Wert der Belichtungsintensität, der anhand der exponentiell abfallenden Kurve abgelesen werden kann. Durch diese Untersuchungen konnte ein Kontrastwert im Bereich der höchstauflösenden Resiste zwischen 3,0 und 3,5 ermittelt werden. Dieser Kontrastwert birgt somit das Potential Strukturen im Bereich weniger Nanometer aufzulösen.

3.3.4 Indirekte Strukturierungstechnik: Optische Lithographie

Im Gegensatz zur direkten Strukturierung, wird bei der indirekten Strukturierung die Information des Datensatzes über ein Hilfsmittel auf das Substrat übertragen. Als Hilfsmittel dient bei der optischen Lithographie eine Maske. Diese Maske besteht aus einer Quarzglasplatte, welche die Informationen des Datensatzes als Chromstrukturen beinhaltet. Der entscheidende Vorteil der indirekten gegenüber der direkten Strukturierungstechnik liegt in der parallelen Verarbeitungsweise. Da die ursprüngliche Dateninformation im Industrieumfeld typischerweise mehrfach auf der Maske erhalten ist, werden in einem einzigen Lithographieschritt vielfache Kopien gleichzeitig auf dem Substrat erzeugt. Um das wellenlängenbegrenzte Auflösungsvermögen zu erhöhen, wird auch Licht im ultravioletten Bereich verwendet ($\lambda < 250nm$). Die zurzeit kleinste Wellenlänge liegt im tief ultravioletten Bereich bei etwa 130nm. Mit einer solchen Quelle werden Spitzenwerte in Bezug auf die Auflösung im Bereich von etwa 65nm erzielt. Begrenzt ist die Auflösung der optischen Lithographie durch Beugungseffekte an kleinsten

Strukturen. Die resultierende Randunschärfe und die Abstimmung der einzelnen Prozessschritte ist bisher nur über spezielle Techniken (z.B. gezielte Überbelichtung / Unterentwicklung) beherrschbar. Allgemeinen ist die kleinste auflösbare Struktur b_{min} in der optischen Lithographie abhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichts λ , der Lackdicke des Fotolacks d und vom Abstand der Probe zur Maske s .

$$b_{min} = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\lambda(s + \frac{d}{2})} \quad (3.3.8)$$

Als Lithographie-Einheit wird der im Reinraum zur Verfügung stehende Kontakt Belichter MA6 der Firma Suess verwendet. Die integrierte Hochdruckquecksilberlampe erzeugt eine Wellenlänge von $\lambda = 435nm$. Der Aufbau diese Gerätes ist in Abb. 3.10 erkennbar.

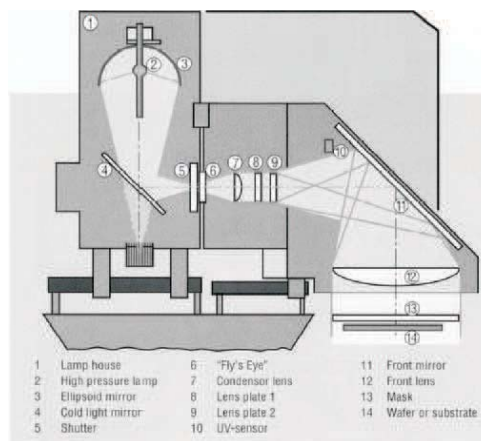


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau des Kontakt Belichters MA6 der Firma Suess aus [106].

An dem verwendeten Kontakt Belichter können selektiv zwei verschiedene Verfahren zum Strukturübertrag realisiert werden. Dies ist zum Einen die Kontakt-Belichtung und zum Anderen die Proximity-Belichtung. Die in der Industrie eingesetzte Projektions-Belichtung, bei der die Strukturen der Maske über ein optisches System verkleinert auf den Wafer projiziert werden, ist mit diesem Gerät nicht möglich. Die unterschiedlichen Verfahren, Kontakt-Belichtung oder Proximity-Belichtung, unterscheiden sich in dem einstellbaren Abstand zwischen Probe und Maske.

Bei der Proximity-Belichtung erfolgt die Belichtung über einen Schattenwurf der Chromstrukturen auf der Maske während sich die Probe einige Mikrometer unterhalb der Maske befindet. Bei dem hier verwendeten System wird diese Betriebsart als „Soft-Contact-Mode“ bezeichnet. Dies hat den Vorteil, dass eine geringe mechanische Belastung der Probe entsteht und sich dadurch die Lebensdauer der Maske

verlängert. Auf der anderen Seite ist aufgrund von Beugungseffekten eine geringere Auflösung im Gegensatz zur Kontakt-Belichtung möglich.

Die Kontakt-Belichtung erzeugt aufgrund des direkten Kontaktes der Probe mit der Maske eine hohe mechanische Belastung. Allerdings sind die Beugungseffekte erheblich geringer, was zu einer besseren Auflösung führt. Die eingesetzte Maschine besitzt drei Varianten der Kontakt-Belichtung, bezeichnet als „Hard-Contact Mode“, „Low-Vacuum Mode“ und „Vacuum-Contact Mode“. Der „Hard-Contact Mode“ entspricht der soeben beschriebenen Kontakt-Belichtung. Bei den anderen beiden Varianten steht die Probe immer noch im Kontakt zur Maske, jedoch erzeugt ein kleiner aufblasbarer Gummiring ein kleines Volumen zwischen Maske und Probe. In diesem Volumen wird vor der Belichtung je nach Variante ein unterschiedlich starkes Vakuum erzeugt. Diese zusätzliche Belichtungsvariante wird bei der hier verwendeten Prozesskette eingesetzt, weil mit ihr die kleinsten Strukturen in den Fotolack übertragbar sind.

Als Fotolack für die optische Lithographie wird AZ5214E eingesetzt. Nach dem Aufschleudern mit 4000 Umdrehungen / Minute ist er ungefähr $1,5\mu\text{m}$ dick. Der positiv arbeitende Fotolack kann mit Hilfe eines Umkehrprozesses auch als negativ arbeitender Fotolack eingesetzt werden. Diese zusätzliche Bearbeitung des Fotolacks beinhaltet eine Temperaturbehandlung (1min bei 120°C) und eine Flutbelichtung für 60sec. Werden nun alle Herstellungsparameter in die Gleichung 3.3.8 eingesetzt, so ist eine maximale Auflösung von $0,8\mu\text{m}$ erhältlich. Dabei wurden $d = 1,5$, $s = 0$ und $\lambda = 0,435\mu\text{m}$ durch das verwendete Verfahren und die Materialien festgelegt.

3.3.5 Reaktives Ionenätzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde oftmals das reaktive Ionenätzen und das reaktive Ionenstrahlätzen zur Strukturierung von oxidischen oder metallischen Schichten oder zum Veraschen von Diblock-Copolymeren eingesetzt.

Ätzprozesse können in Trockenätzprozesse und nasschemische Prozesse unterschieden werden. Abhängig vom jeweiligen Prozess wird das Material an der Oberfläche dabei isotrop, d.h. in alle Raumrichtungen gleichmäßig, oder anisotrop, d.h. mit einer Vorzugsrichtung, abgetragen. Prinzipiell können Ätzprozesse nach drei Wirkungsmechanismen unterschieden werden: physikalisches, chemisches oder chemisch-physikalisches Abtragen der Substratoberfläche. Das physikalische Ätzen nutzt hauptsächlich den Impuls von auftreffenden Ionen, um durch Oberflächenstöße Material abzutragen. Der Oberflächenabtrag erfolgt bevorzugt in Richtung der auftreffenden hochenergetischen Ionen, also weitgehend anisotrop, jedoch mit geringer Selektivität. Beim trockenem chemischen Ätzen findet vorwiegend eine chemische Reaktion zwischen den neutralen Teilchen aus einem Plasma (Radikale) und den Atomen der zu ätzenden Oberfläche statt. Voraussetzung für die Ätzung ist die Bildung eines gasförmigen, flüchtigen Reaktionsproduktes. Die mittlere freie Weglänge der Neutralteilchen ist im allgemeinen klein gegenüber den Bauteilabmessungen. Aufgrund unzähliger Zusammenstöße, die rein zufällig durchgeführt werden, ist der Ätzangriff isotrop. Das Verfahren eignet sich aus diesem Grund nicht zur Erzeugung kleinster Strukturen. Beim chemisch-physikalischen Ätzen treten gleichzeitig Ionenbeschuss und chemische Reaktion an der Oberfläche auf. Die Oberflächenbindungen werden chemisch abgeschwächt, so dass der

physikalische Effekt verstärkt wird. Durch Oberflächenschäden des Ionenbombardements werden chemische Reaktionen ermöglicht. Erst das Ionenbombardement führt die Energie zu, die für die Aktivierung der chemischen Reaktion erforderlich ist. Zu den chemisch-physikalischen Ätzverfahren zählen das reaktive Ionenätzen (RIE = Reactive Ion Etching) und das reaktive Ionenstrahlätzen (RIBE = Reactive Ion Beam Etching). Das reaktive Ionenstrahlätzen wird mit einer am Institut zur Verfügung stehenden Ionfab 300Plus von Oxford Instruments realisiert. Das reaktive Ionenätzen wird an der Rheinisch Westfälischen Universität Aachen durchgeführt.

Basierend auf einer Glimmentladung wird in einer RIE ein chemisch reaktives Gas entzündet. Der Aufbau einer solchen Anlage ist schematisch in Abb. 3.11 a.) gezeigt.

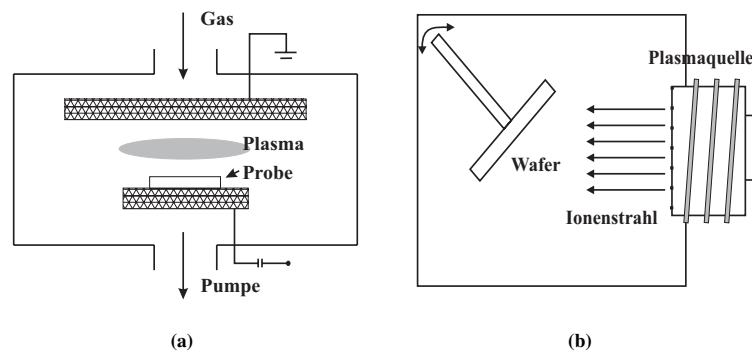


Abbildung 3.11: Vergleich zwischen reaktiven Ionenstrahlätzen (RIBE) und reaktiven Ionenätzen (RIE).

Abb. a.) Schematischer Aufbau einer reaktiven Ionenätz-Anlage.

Abb. b.) Darstellung einer reaktiven Ionenstrahlätz-Anlage.

Die Funktionsweise einer reaktiven Ionenätz-Anlage ähnelt dem Aufbau eines horizontal angeordneten Plattenkondensators. Die obere Kondensatorplatte liegt auf Erdpotential wohingegen an der unteren Platte eine hochfrequente Wechselspannung anliegt. Aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Substratoberfläche und dem Plasma werden positiv geladenen Ionen in Richtung der Substratoberfläche beschleunigt. Dabei steht die Substratoberfläche im direkten Kontakt mit dem Plasma. Die Radikale des chemisch aktiven Gases lagern sich an dem zu ätzenden Film an, dissoziieren und reagieren mit dieser Schicht zu einer gasförmigen molekularen Verbindung. Dieses entstandene Nebenprodukt wird während des Prozesses ständig abgepumpt. Durch das chemisch reaktive Gas lässt sich also die Selektivität des Ätzprozesses bezogen auf das Materialsystem der Probe einstellen.

Im Gegensatz dazu handelt es sich beim Ionenstrahlätzen um einen chemisch physikalischen Ätzprozess bei dem die Substratoberfläche nicht direkt in Kontakt mit dem Plasma steht. Ein Strahl aus Argonionen erzeugt in einer Vakuumkammer durch eine Gasentladung einen mechanischen Abtrag der zu bearbeitenden Schicht. Die Zugabe von Chlor oder SF_6 können die Ätzung chemisch unterstützen. Als Erwei-

terung befindet sich an der Ionfab 300plus Anlage ein integriertes Massenspektrometer. Es ermöglicht die zeitliche Verfolgung der entstandenen Reaktionsprodukte im laufenden Prozess. Hierdurch wird eine durchgehende Überwachung möglich.

3.4 Anforderungen an das Design

Die Anforderungen für die Untersuchungs-Plattform („Nanogap-Chip“) werden von zwei Seiten festgelegt. Zum Einen sind dies die Rahmenbedingungen die den Einsatz der elektrochemischen Zelle ermöglichen. Zum Anderen die Möglichkeiten die mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Integrationsmöglichkeiten realisierbar sind.

Als erstes wird auf die maschinellen Vorgaben eingegangen. Zur Realisierung kleinster Strukturen standen im Wesentlichen zwei Geräte zur Verfügung; eine optische Lithographieanlage (siehe 3.3.4) und eine Elektronenstrahl-Lithographieanlage (siehe 3.3.1). Beide Anlagen sind unter anderem auf den Einsatz von 1x1 Zoll Substrate optimiert. Auch die weitere Verarbeitung der Proben (Elektronenstrahl-Verdampfung und reaktives Ionenätzen) ist für diese Größe optimal.

Die experimentellen Anforderungen werden durch die elektrochemische Zelle (zyklische Voltammetrie) vordefiniert. Im Rahmen des Experiments besteht diese Zelle unter anderem aus einem Glasring und dem darin enthaltenen Elektrolyten (Schwefelsäure). Die Größe dieses Glasrings, welcher auf der Probe mit Hilfe eines speziellen Klebers fixiert wird, ist mit einem Durchmesser von 1cm vorgegeben. Dieser Durchmesser ist mindestens erforderlich um alle Elektroden, die beiden Nanoelektroden, eine Referenzelektrode (RE) und eine Gegenelektrode (CE), unterbringen zu können. Dabei bestehen RE und CE aus einem handelsüblichen Platindraht mit einem Durchmesser von 1mm. Innerhalb dieses Glasrings sollten so viele Nanoelektroden wie möglich integriert werden, um möglichst viele Experimente pro Chip durchführen zu können. Dabei ist zu beachten, dass der Abstand der Nanoelektroden untereinander keine Beeinflussung der benachbarten Leiterbahnen durch Fremdkapazitäten ermöglichen kann.

Eine zusätzliche Anforderung betrifft die Kontaktflächen, welche zur elektrischen Ansteuerung der integrierten Nanoelektroden dienen. Diese Kontaktflächen sollten möglichst groß sein, so dass ein mehrmaliges Aufsetzen mit einer Messspitze, Durchmesser der Spitze ca. $50\mu\text{m}$, möglich ist. Aus diesem Grund sind 30 Kontaktflächen in Form eines Quadrates auf der Probe verteilt. Die Verwendung von 1x1 Zoll standardisierte Substraten erleichtert die spätere Umsetzung aller vorgegebener Dimensionen (Glasring und Kontaktflächen).

Wegen der Verwendung unterschiedlichster Elektrolytlösungen muss der gesamte Chip durch eine Passivierungsschicht geschützt sein. Hiermit soll sichergestellt werden, dass zwischen den Leiterbahnen keine Kurzschlüsse auftreten und dass der gesamte Chip vor dem verwendeten Elektrolyten geschützt wird. Weiterhin sollte das Material der Passivierungsschicht strukturierbar sein, um eine Freilegung der Nanoelektroden nur an dafür vorgesehenen Stellen zu erlauben. Diese Strukturierbarkeit darf aber keinen negativen Einfluß auf die Stabilität gegenüber dem Elektrolyten mit sich führen. Die Anforderungen an diese Schutzschicht haben sich im Laufe der Arbeit als größte Herausforderungen dargestellt. Die Forderung nach chemischer Beständigkeit gegenüber den verwendeten Elektrolyt Lösungen mit dem

Ziel der Langzeitstabilität schränkt die Wahl des Passivierungsmaterials sehr ein.

Nach dem Fertigstellen der ersten Proben stellte sich schnell heraus, dass es wünschenswert wäre, eine direkte Qualitätskontrolle auf den Chip zu integrieren. Das Ziel liegt in der individuellen Bestimmung der Qualität des Leiterbahnmaterials, durch Messung des elektrischen Widerstandes. Ausserdem lassen sich die Eigenschaften der Passivierungsschicht überprüfen. Weiterhin dient diese Qualitätskontrolle, später auch Kalibrierungsleiterbahnen genannt, dem individuellen Kalibrieren des Messstandes. Diese Kalibrierungsleiterbahnen müssen zusätzlich zu den bereits angesprochenen Elektroden innerhalb des Glasrings integriert werden.

Eine letzte Anforderung betrifft das Leiterbahnmaterial. Optimalerweise sollten alle Leiterbahnen aus Gold bestehen. Zum Einen bildet Gold unter normalen Umständen kein natürliches Oxid, was dafür sorgt, dass ein bereits hergestellter „Nanogap-Chip“ längere Zeit einsetzbar ist. Zum Anderen ist die Gold-Schwefel-Bindung gut untersucht und wird oft verwendet, um organischen Moleküle oder anorganische Cluster an Elektroden zu binden. Weiterhin lässt sich Gold ebenso wie Kupfer aufgrund des positiven Standard-Elektrodenpotentials und der starken Oxidationswirkung verhältnismäßig leicht mit Hilfe der Elektrochemie abscheiden.

3.5 Herstellungsrouten und Beschreibung des Nanogap-Chips

Die Anforderungen an das Design führten zu der Entwicklung eines Chips, welcher im Wesentlichen aus 15 Paaren von separat ansteuerbaren Nanoelektroden besteht. Die Herstellung beruht dabei auf der Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Festkörperforschung (IFF) und dem Institut für Schichten und Grenzflächen (ISG), in dem vor allem durch Herrn Dr. van der Hart die Elektronenstrahl-Lithographie betrieben wird.

3.5.1 Herstellung des Nanogap-Chips

Die Herstellung der Untersuchungs-Plattform basiert auf 1x1 Zoll großen Proben. Als Substrat wird ein $< 100 >$ orientiertes Silizium Substrat mit 400nm thermisch oxidiertem Siliziumoxid verwendet. Das Zersägen eines 6 Zoll Wafers in 1x1 Zoll große Stücke und die anschließende Reinigung ist im Anhang unter Abschnitt beschrieben.

Für die Fertigstellung des Nanogap-Chips wurde eine Kombination von optischer Lithographie und Elektronenstrahl-Lithographie entwickelt. Die optische Lithographie wurde mit einem Karl Suess MA6 System, Beschreibung unter Kapitel 3.3.4, durchgeführt. Die Elektronenstrahl-Lithographie wurde größtenteils mit einem Leica System EBP55-HR realisiert. Erst gegen Ende der Arbeit konnte aufgrund einer Neuanschaffung des Leica Systems EBP55000-Plus, der Abstand der Elektroden zueinander weiter verringert werden. Zur vollständigen Prozessierung bedarf es drei lithographische Schritte. Dabei muss jeder einzelne Lithographieschritt auf die vorangegangenen und noch bevorstehenden Herstellungsschritte angepasst werden.

Die optische Lithographie-Anlage dient der Belichtung von Strukturen bis zu einer Strukturgröße von $1,5\mu\text{m}$. Als Übertragungsmedium wird eine über Elektronenstrahl-Lithographie erzeugte Chrommaske verwendet. Diese Chrommaske besteht aus einem Quarzglas-Träger (Gesamtfläche $10\times 10\text{cm}$), auf welchem sich Chromstrukturen befinden. Die Fertigstellung dieser optischen Maske basiert auf eine erarbeitete AutoCAD-Datei.

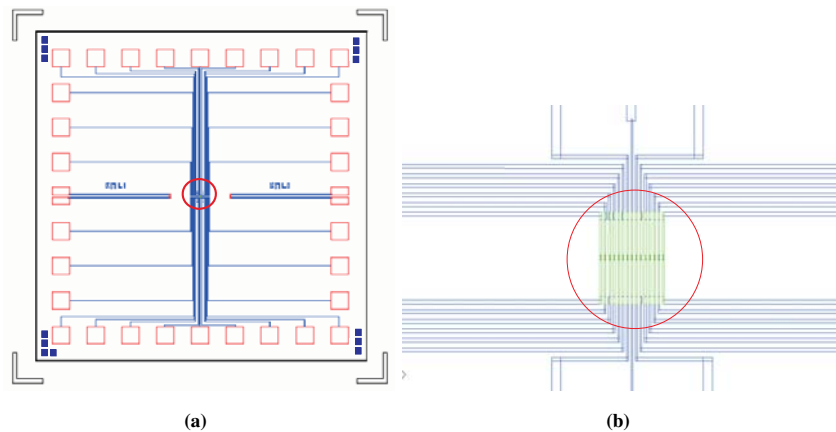


Abbildung 3.12: Darstellung der Strukturinformationen innerhalb der AutoCAD-Datei.

Abb. a.) Übersicht über die gesamte 1x1 Zoll Probenoberfläche. Angedeutet in den Ecken sind die jeweiligen Justierelemente; notwendig um die einzelnen Lithographieschritte aufeinander abzustimmen.

Abb. b.) Vergrößerte Ansicht des Übergangsbereiches zwischen optischer Lithographie (blaue Strukturen) und Elektronenstrahl-Lithographie (grüne Strukturen).

Die Abb. 3.12a.) zeigt einen Gesamtüberblick über die, auf eine 1x1 Zoll Probe, angepassten Strukturen. Das Design der Untersuchungs-Plattform ist spiegelsymmetrisch aufgebaut. Die gesamte Untersuchungs-Plattform besteht aus 30 Kontaktflächen, die für die individuelle elektrische Ansteuerung der Nanoelektroden verwendet werden. Eine gesonderte Stellung nehmen die vier Kontaktflächen, welche zur Ansteuerung der Kalibrierungsleiterbahnen dienen, ein. Die Kalibrierungsleiterbahnen befinden sich mittig auf der Probenoberfläche und sind durch einen Schriftzug „Kali“ erkennbar. Sie bestehen aus geschlossenen meanderförmig verlaufenden $50\mu\text{m}$ breiten Leiterbahnen, welche jeweils in einer $500\mu\text{m}\times 1\text{mm}$ großen Kontaktfläche enden. Oberhalb und unterhalb der Kalibrierungsleiterbahnen befinden sich jeweils 15 Kontaktflächen, jede $1\times 1\text{mm}$ groß. Mittig zusammenlaufend stehen sich jeweils $1,5\mu\text{m}$ kleine Leiterbahnen in einem Abstand von $80\mu\text{m}$ gegenüber. Um sicherzustellen, dass sich später keine Kontaktflächen innerhalb der elektrochemischen Zelle befinden, ist der Abstand zwischen der Kontaktfläche und dem $1,5\mu\text{m}$ breitem Leiterbahnde immer größer als 1cm gewählt worden.

Für die optische Lithographie werden die Chrom-Strukturen der hergestellten Maske in den optischen Fotolack AZ5214E übertragen. Die Parameter für die Belichtung können der Tabelle 3.1 am Ende des Abschnittes entnommen werden. Das Bedampfen von Metall über die gesamte Probenoberfläche, auf den zuvor entwickelten Fotolack, wird mit Hilfe einer Elektronenstrahl-Verdampfungsanlage bereit gestellt. Das Metallsystem besteht aus Titan, Platin und Gold. In diesem Schichtsystem dient das Titan als Adhensionschicht, Platin als Diffusionsbarriere und Gold als eigentliches Leiterbahnmaterial. Um den ersten Herstellungsabschnitt zu beenden, wird die Probe nach dem Bedampfen für 24h in ein Acetonbad gelegt. Der „lift-off“-Prozess schließt mit der Entfernung von verbliebenen Metallpartikeln durch einen Plasmaverascher ab. Die gereinigte Oberfläche wird mit Hilfe eines optischen Mikroskopes untersucht. Insbesondere die, ebenfalls durch die optische Lithographie erzeugten, optischen Marker werden dabei auf Vollständigkeit überprüft. Die Marker, jeweils drei $20 \times 20 \mu\text{m}$ kleine quadratische Strukturen in jeder Ecke der Probe, dienen dem Ausrichten der einzelnen lithographischen Herstellungsabschnitte. Gekennzeichnet als Koordinatenursprung befinden sich in der unteren linken Ecke zwei zusätzliche Marker. Drei Marker in jeder Ecke sind notwendig, um die optische Lithographie und die beiden folgenden Elektronenstrahl-Lithographie Schritte aufeinander abstimmen zu können. Um eine unbeabsichtigte Belichtung durch den Elektronenstrahl zu verhindern sind die Marker einer Ecke jeweils $100 \mu\text{m}$ voneinander entfernt.

Die sich in einem Abstand von $80 \mu\text{m}$ gegenüberstehenden Leiterbahnen werden mit Hilfe von Elektronenstrahl-Lithographie auf einen möglichst kleinen Abstand zueinander angenähert. Im Rahmen der Arbeit geschieht dies durch die Verwendung eines Elektronenstrahlschreibers (Leica EBPG5-HR System). Dazu wird die gesamte Probenoberfläche mit einem polymerbasierten Zweilagigen-Fotolack beschichtet. Der Übergang zwischen optischer Lithographie (Strukturen sind blau gekennzeichnet) und Elektronenstrahl-Lithographie (farblich grün gekennzeichnet) wird in Abb. 3.12b.) dargestellt. Einen Überblick über alle im ersten Elektronenstrahl-Lithographie Schritt zu schreibenden Strukturen wird in Abb. 3.13 a.) gegeben.

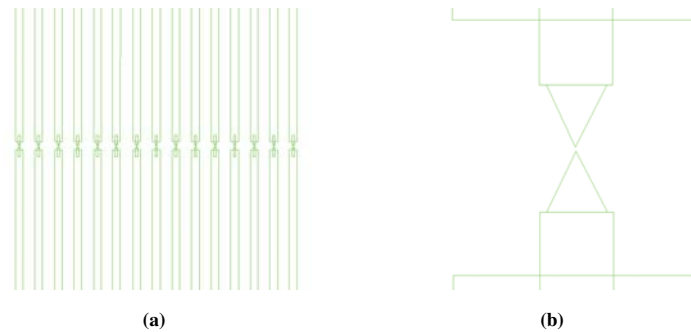


Abbildung 3.13: Strukturinformationen innerhalb der AutoCAD-Datei zur Erzeugung der Nanoelektroden durch den Einsatz der Elektronenstrahl-Lithographie-Systems.

Abb. a.) Überblick aller 15 Paare von Nanoelektroden-Paare.

Abb. b.) Darstellung eines einzelnen Elektrodenpaares, welches innerhalb der AutoCAD-Datei einen Abstand von 30nm zueinander aufweist.

Die Abb. 3.13 b.) verdeutlicht ein Nanoelektrodenpaar. Um den Übergangswiderstand zwischen optisch und Elektronenstrahl-technisch hergestellten Strukturen so gering wie möglich zu halten, überschneiden sich beide Strukturen in einem Bereich von $8\mu\text{m}$. In diesem Bereich werden also die über Elektronenstrahl-Lithographie hergestellten Strukturen direkt auf die optischen Strukturen geschrieben. Durch eine angepasste Dosis und einer optimierten Entwicklungsdauer ist der Durchmesser der resultierenden Strukturen um $0,5\mu\text{m}$ größer als die zuvor erzeugten optischen Strukturen. Nachdem der polymerbasierte Fotolack entwickelt wurde, wird wiederum ein Metallschichtsystem aufgedampft und durch einen „lift-off“-Prozess strukturiert. Als letzter Abschnitt in der Herstellungskette wird die gesamte Probe für 4h auf 300°C aufgeheizt. Dies sorgt für eine teilweise Verschmelzung zwischen den überlappenden Strukturen und ist absolut notwendig um einen reproduzierbaren Widerstand zu gewährleisten. Am Ende dieser Arbeit war die Prozesskette so gut optimiert, dass während der elektrochemischen Versuche eine maximale Widerstandsdifferenz von 50Ω zwischen den auf der Probenoberfläche befindlichen 15Elektrodenpaare vorhanden war. Eine Zusammenfassung über die Herstellung bietet die nachstehende Tabelle.

	Prozess	Anlage	Parameter
1	Herstellung der Strukturen bis $1,5\mu\text{m}$	optische Lithographie Karl SUESS MA6	Vacuum Contact Mode
2	Aufdampfen des Leiterbahnmaterials	Elektronenstrahl- Aufdampfanlage	durchgehend werden Titan, Platin und Gold aufgedampft
3	Lift-Off		24h Acetonbad
4	Herstellen der Strukturen bis 20nm	Elektronenstrahl- Lithographie (Leica EBPG5HR und Leica EBPG5000-Plus)	Zweilagigen-basierter Fotolack PMMA und PMMA/MAA
2	Aufdampfen des Leiterbahnmaterials	Elektronenstrahl- Aufdampfanlage	durchgehend werden Titan, Platin und Gold aufgedampft
6	Lift-Off		24h Acetonbad

Tabelle 3.1: Prozessabläufe und Parameter zur Herstellung des Nanogap-Chips.

3.5.2 Verschiedenste Formvarianten für Nanoelektroden

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Herstellungsvariante wurde verwendet, um anfangs unterschiedlichste Formen und Anordnungen von Nanoelektrodenpaaren zu generieren. Aufgrund der Tatsache, dass die Herstellung absolut identisch ist, werden in diesem Kapitel nur die unterschiedlichen Formvarianten der Nanoelektroden erläutert. Dabei stand sowohl die reproduzierbare Herstellung als auch eine möglichst kleine Kontaktfläche am Ende einer jeden Nanoelektrode im Mittelpunkt.

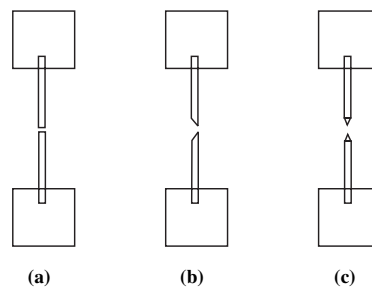


Abbildung 3.14: Unterschiedliche Formvarianten für Nanoelektroden. Notwendige Strukturinformationen innerhalb der AutoCAD-Datei sind dargestellt.

Abb. a.) rechteckige, einseitig verjüngte und dreieckige Geometrie

Jeweils voneinander unterschiedliche AutoCAD Dateien werden verwendet, um die elektronenstrahl-lithographisch erzeugten Strukturen in den Fotolack zu übertragen. Bevor die endgültige Geometrie der Nanoelektroden (siehe Abb. 3.13 b.) festgelegt wurde, wurden drei weitere Formvarianten (siehe Abb. 3.14 a.) bis c.) untersucht. Alle drei hier verdeutlichten Elektroden weisen zwei wesentliche Nachteile auf. Zum Einen verfügen sie nur über einen sehr kleinen überlappenden Bereich mit den über optische Lithographie hergestellten Strukturen. Im Gegensatz zu der optimierten Formvariante (siehe Abb. 3.13 b.) besitzen sie nicht $8\mu\text{m}$ an überlappender Strecke, sondern nur $0,5\mu\text{m}$. Bei der Herstellung identischer Proben führte dies oftmals zu einem unkontrollierbaren Kontaktwiderstand zwischen den Strukturen der einzelnen Lithographieschritte. Zum Anderen bestehen alle drei Elektrodengeometrien aus 500nm schmalen Leiterbahnen die, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, über eine Strecke von $80\mu\text{m}$ verlaufen. Eine stufenförmige Verkleinerung der Strukturbreite sorgt erst in den letzten $0,5\mu\text{m}$ dafür, dass aus 500nm breite 22nm schmale Leiterbahnen werden. Diese Geometrie führte im Herstellungsprozess zu erheblichen Problemen.

Um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen und gleichzeitig einen niedrigen wiederkehrbaren Kontaktwiderstand zwischen den lithographisch hergestellten Strukturen zu ermöglichen, wurde die kompakte dreieckige Elektrodenform entwickelt. Sie bietet den Vorteil, dass sie fast bis zum Ende der jeweiligen Elektrodenspitze eine Breite von $2\mu\text{m}$ aufweist. Hierdurch ist eine Reproduzierbarkeit im „lift-off“-Prozess gewährleistet. Durch den breiten Verlauf der Elektrodengeometrie ist ebenfalls ein deutlich kleinerer elektrischer Widerstand für die Gesamtstrecke von einer Kontaktfläche bis zur Elektrodenspitze zu erwarten. Der entscheidende Vorteil liegt jedoch darin, dass eine dreieckige Elektrodengeometrie das Potential birgt, an der Spitze eine nur sehr winzige Kontaktfläche für organische Moleküle oder anorganische Partikel zu bieten.

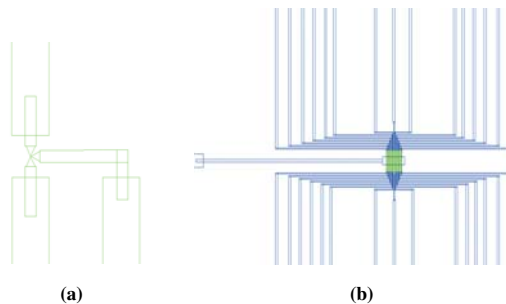


Abbildung 3.15: *Unterschiedliche Formvarianten zur Integration einer Gate-Elektrode innerhalb des bestehenden Designs.*

Abb. a.) Seitlich erzeugte Gate-Elektrode.

Abb. b.) Hinzufügen einer gemeinsamen Gate-Elektrode für alle 15 Elektrodenpaare. Diese Konfiguration wird auch als „back-gate“ Elektrode bezeichnet.

Um die Flexibilität und Ausbaufähigkeit des Designs zu verdeutlichen sind zusätzlich zwei Varianten

zur Integration einer dritten Elektrode ausprobiert worden. Aus wissenschaftlicher Sicht ist diese Erweiterung zur Untersuchung von „Gate-Effekten“ interessant. Die beiden Abb. 3.15 a.) und b.) zeigen die Strukturinformation innerhalb der AutoCAD-Datei zur Integration einer dritten Elektrode. In dem Design der linken Abbildung wird zu jedem Elektrodenpaar eine weitere, seitlich angebrachte Elektrode hinzugefügt. Durch diese Formvariante ist die lokale Ansteuerung einzelner Moleküle oder Goldnanopartikel gegeben. Zusätzlich besteht der Vorteil, dass auf einem Chip 7 solcher Elektrodenkonfigurationen individuell angesteuert werden können. Abb. 3.15 b.) hingegen weist eine gemeinsame Gate-Elektrode für alle 15 Elektrodenpaare auf. Da die Gate-Elektrode unterhalb eines jeden Elektrodenpaares angebracht ist, werden alle Moleküle oder Goldnanopartikel zwischen den Nanoelektroden gleichermaßen durch die angelegte Spannung an die Gate-Elektrode beeinflusst. Beide soeben vorgestellte Varianten wurden im Rahmen der Arbeit hergestellt.

3.5.3 Unterschiedliche Passivierungs-Schichten

Unabhängig von den jeweils verwendeten Formvarianten muss, insofern eine elektrochemische Zelle adaptiert werden soll, die Gesamtfläche der Probe passiviert werden. Notwendigerweise sollte daher die ganzflächig aufgetragene Passivierungsschicht strukturierbar sein. Nur so können Kontaktflächen und Zugangsfenster für die elektrochemische Materialabscheidung nach der Herstellung der Passivierungsschicht strukturiert werden. Die Anforderungen an die Passivierungsschicht, Langzeitstabilität und chemische Beständigkeit gegenüber dem Elektrolyten, wurden bereits in Kapitel 3.4 erwähnt.

Die zur Verfügung stehenden Schutzschichten, organische und anorganische Passivierungsschichten, wurden zusammengetragen, um die für die notwendigen Zwecke geeignetsten herauszufinden. Es sind sowohl einzellige als auch mehrlagige Schutzschicht-Systeme im Einsatz.

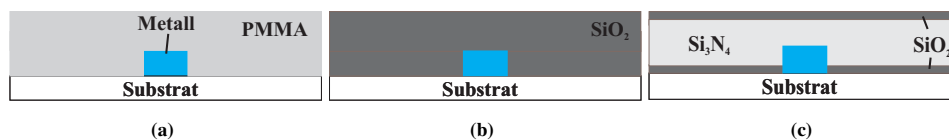


Abbildung 3.16: Verdeutlichung der unterschiedlichen eingesetzten Passivierungsschichten.

Abb. a.) Durch eine Temperaturbehandlung speziell gehärteter polymerbasierter Fotolack.

Abb. b.) Der Einsatz einer plasmagestützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) ermöglicht die Herstellung einer 200nm dünnen SiO₂-Schicht.

Abb. c.) Ebenfalls über PECVD hergestellte SiO₂/Si₃N₄/SiO₂-Schicht (ONO).

Bei den anorganischen Verbindungen ist sowohl SiO₂ als auch eine Kombination aus SiO₂ und Si₃N₄ über plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapour

Deposition) realisiert worden. In beiden Fällen werden die 200nm dünnen Schichten am Institut für Schichten und Grenzflächen des Forschungszentrums Jülich (Frau Bunte) hergestellt. SiO_2 wurde in Experimenten eingesetzt, um sich die weitestgehend inerten Eigenschaften gegen Säuren und Elektrolytlösungen nutzbar zu machen. Das anschließende Freilegen von 30 einzelnen 1x1cm großen Kontaktflächen, von 15 Zugangsfenstern der Größe 200x200nm und von 2 Zugangsfenstern für die Kalibrierung ist durch die Verwendung von polymerbasierten Fotolack als Hartmaske in einem Plasmaätzprozess (RI-BE) realisiert worden. PMMA wurde hierfür mit 4000rpm aufgeschleudert und bei 210°C ausgebacken. Strukturiert wurde der Fotolack über einen zusätzlich Elektronenstrahl lithographischen Prozess. Im anschließenden Plasmaätzprozess wurden dann die Strukturen in die SiO_2 Schicht übertragen. Die genauen Parameter für die anorganischen Schutzschichten sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Nach einigen elektrochemischen Depositions-Versuchen stellte sich heraus, dass die SiO_2 Passivierungsschicht meistens inhomogen und porös abgeschieden wurde. Zur Beseitigung dieses Problems wurde ein mehrlagiges System aus $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ bereitgestellt. Die Strukturierung ist dabei mit der von SiO_2 identisch. Aus experimentellen Erfahrung von anderen Arbeitsgruppen wurde bekannt, dass über PECVD hergestelltes Si_3N_4 sehr viel kompakter abgeschieden wird. Der Vorteil in dieser Materialkombination der Passivierungsschicht liegt in dem Zusammenfügen von chemisch inerten Eigenschaften durch SiO_2 und der kompakten Schichteigenschaft des Si_3N_4 .

	Prozess	Anlage	Parameter
1	Abscheiden von SiO_2 oder wahlweise $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ als Schutzschicht	PECVD-Anlage	bei 150°C
2	Aufschleudern des Fotolacks		Einlagen-basierter PMMA
3	Herstellen sämtlicher Zugangsfenster im Fotolack	Elektronenstrahl- Lithographie (Leica EBPG5HR)	Einlagen-basierter PMMA
4	Strukturieren der Schutzschicht	reaktives Ionen- strahl Ätzen	verschiedene Plasmasorten

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Prozessabläufe und Parameter zur Abscheidung der Passivierungsschicht des Nanogap-Chips.

Eine erheblich einfachere Variante zur Herstellung einer inerten Schutzschicht besteht darin, einen polymerbasierten Fotolack zu verwenden. Diese als erstes durchgeführte Variante erlaubt ebenfalls die Herstellung einer dicht geschlossenen Schutzschicht. Dazu muss jedoch der Fotolack so stark aufgeheizt werden, dass alle Lösungsmittelanteile ausgegast und eine vollständige Verkettung der Polymere erreicht wird. Zum Aushärten dient die Temperaturbehandlung bei 250°C für mehr als 3min. Nachteil dieser Temperaturbehandlung ist die deutlich höhere Elektronenstrahldosis, über $1000 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$, die aufgebracht werden muss, um die Zugangsfenster und Kontaktflächen zu strukturieren.

Durch die strukturierte Oberfläche der Untersuchungs-Plattform entsteht beim Ausheizen des einlagigen Fotolacks Stress. Dieser Stress soll durch die Verwendung eines zweiten Fotolacks abgebaut werden. Diese Idee konnte im Rahmen der Arbeit als Patent angemeldet werden [111].

3.5.4 Elektrochemische Zelle mit Nanoelektroden

Mit Hilfe des verwirklichten Versuchsaufbaus lässt sich individuell an einem der 15 Nanoelektrodenpaare Material aus der Elektrolytlösung abscheiden. Die $200\text{nm} \times 200\text{nm}$ großen Zugangsfenster, welche Öffnungen in der Passivierungsschicht direkt oberhalb des Nanoelektrodenpaares darstellen, erlauben die Deposition von Material nur in der unmittelbaren Umgebung der Nanoelektroden. Hierfür muss jedoch die Strukturierung der Zugangsfenster in der Passivierungsschicht so realisiert sein, dass ein Kontakt zwischen beiden Nanoelektroden spitzen und dem Elektrolyten gewährleistet ist. Um eine integrierte Kontrolle auf der Untersuchungs-Plattform bereitzustellen sind zusätzlich makroskopische Zugangsfenster der Größe $50\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ direkt oberhalb der Kalibrierungsleiterbahn realisiert worden. Durch die Verwendung eines optischen Mikroskops lässt sich so direkt die erfolgreiche Herstellung von Zugangsfenstern in der Schutzschicht feststellen. Zusätzlich dazu kann die Qualität des Leiterbahnmaterials über zwei voneinander unabhängige Methoden bestimmt werden. Die Messung des elektrischen Widerstandes der meander-förmigen Kalibrierungsstruktur erlaubt eine Aussage über die Struktureigenschaften. Unterstützend dazu kann durch Anlegen einer Spannung an den beiden Kalibrierungskontakten ein zyklisches Voltammogramm aufgezeichnet werden. Die erhaltene Messkurve (Beispiel in Kapitel 3.2) für die zyklische Voltammetrie ist von zahlreichen proben- und oberflächenspezifischen Eigenschaften abhängig.

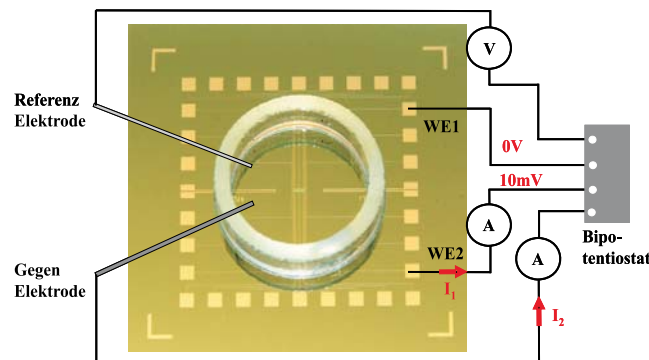


Abbildung 3.17: Aufbau der elektrochemischen Zelle adaptiert zur Untersuchungs-Plattform. Der fixierte Glasring wird direkt auf die Passivierungsschicht geklebt. Angedeutet ist die Referenzelektrode, die Gegenelektrode und die Arbeitselektroden (WE1 und WE2).

Das Material der eingesetzten Gegenelektroden hat einen direkten Einfluss auf das Potential im Elektrolyten und damit auf die Oberflächenladung der Arbeitselektrode. In den hier beschriebenen Versuchsrei-

hen werden sowohl Kupfer- als auch Platin-Gegenelektroden eingesetzt. Die Elektrodenanordnung ist in Abb. 3.17 schematisiert dargestellt. Die elektrochemische Zelle wird durch einen Glasring gebildet, der direkt auf die Schutzschicht der Untersuchungs-Plattform geklebt wurde. Innerhalb des Glasringes befinden sich vier Elektroden. Referenz- und Gegenelektrode werden durch Kupfer bzw. Platindrähte realisiert und zwei sich gegenüberstehende Nanoelektroden werden als individuelle Arbeitselektrode eingesetzt. 15 Paare von Nanoelektroden, in einem Abstand von circa 30nm, befinden sich auf einer Fläche von $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ innerhalb der elektrochemischen Zelle. Jedes einzelne Paar kann dabei über die am Rand der Probe befindlichen Kontaktflächen angesteuert werden. Der Abstand dieser beiden Nanoelektroden soll durch die Abscheidung von Kupferionen verkleinert werden.

Dazu sind alle Elektroden durch einen Bipotentiostaten elektrisch miteinander verbunden (siehe Abb. 3.17). Über den Bipotentiostaten wird an den beiden Arbeitselektroden ein dreieckförmiger Impuls mit einer Potentialvorschubsgeschwindigkeit von $\frac{dV}{dt} = 50 \frac{\text{mV}}{\text{sec}}$ angelegt. Wird nun der Strom-Kreislauf zwischen den beiden Nanoelektroden durch ein Amperemeter erweitert, so ist es möglich den Strom I_1 zu messen. Über die Gegenelektrode ist es möglich den Strom innerhalb des Elektrolyten I_2 zu messen. Gleichzeitig wird über die Referenzelektrode das Potential im Elektrolyten gemessen.

3.6 Ergebnisse

Die Herstellung der Nanoelektroden ist entscheidend für die elektrochemischen Ergebnisse. Nur wenn die Nanoelektroden probenunabhängig qualitativ hochwertig sind, lassen sich hinterher herstellungsspezifische Phänomene von chemischen Effekten (zyklische Voltammetrie) eindeutig trennen. Aus diesem Grund wurde auf die sorgfältige Herstellung der Nanoelektroden großer Wert gelegt.

3.6.1 Elektrodenanordnungen und Form-Varianten

Wie bereits unter Kapitel 3.5.2 beschrieben sind vielerlei Elektrodenanordnungen und Form-Varianten im Laufe der Experimente entstanden. Alle hergestellten Strukturen bestehen dabei aus einem mehrschichtigen Metallsystem (Ti/Pt/Au). In diesem Metallsystem dient Titan als Haftvermittler für Platin. Das Platin selbst dient als Diffusionsbarriere für das Leiterbahnmaterial Gold.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Strukturen und Geometrien wurden hauptsächlich durch die Verwendung des Elektronenstrahlschreibers Leica EBPG5-HR in den polymerbasierten Fotolack direkt übertragen. Die erforderlichen Parameter des Elektronenstrahls wurden dabei vorher durch einen Dosistest ermittelt und der jeweiligen Formvariante angepasst. Alle Elektrodenkonfigurationen sind mit einem realen Strahldurchmesser von 15nm und einer Schrittweite, Abstand der einzelnen Belichtungspunkte untereinander, von 5nm erzeugt worden. Eine Ausnahme bilden die Strukturen der Abb. 3.18 b.) und c.), da sie mit einem anderen Elektronenstrahl-System hergestellt worden sind. Nach dem Entwickeln des Fotolacks und dem Aufdampfen des mehrlagigen Metallsystems (die genauen Parameter sind in Kapitel 3.5.1 angegeben) wurden die hergestellten Strukturen unter dem SEM (LEO 1530) bei einer Beschleunigungsspannung von 10kV und einem Arbeitsabstand von 4mm begutachtet.

Strukturen wie in Abb. 3.18 a.) bildeten die erste Versuchsreihe. Während des „lift-off“-Prozesses rissen häufig die 22nm schmalen Leiterbahnen am Ende der jeweiligen Nanoelektrode ab. Die Ausbeute lag daher weit unter den Anforderungen und wurde durch die Formvariante von Abb. 3.18 b.) ersetzt. Die sehr viel kompaktere Geometrie erhöhte die Ausbeute der Prozesskette deutlich über 80%. Diese Strukturen bilden die Grundlage für die elektrochemischen Versuche.

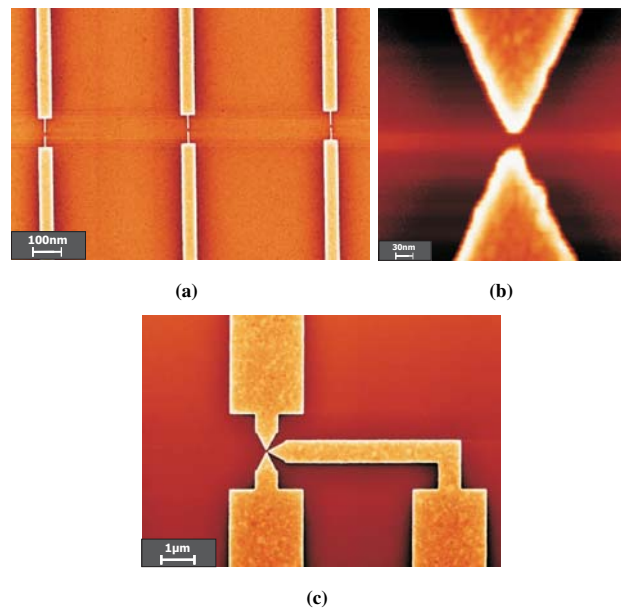


Abbildung 3.18: SEM-Aufnahmen dreier Formvarianten für Nanoelektroden, erzeugt mit dem Elektronenstrahlschreiber Leica EBPG5-HR.

Abb. a.) Rechteckiges Nanoelektrodenpaar mit einem Abstand von circa 45nm.

Abb. b.) Elektrodenpaar mit einem Abstand von 30nm.

Abb. c.) Lokale Integration einer seitlich angebrachten Gate-Elektrode.

Die kompakte Form von Abb. 3.18 b.) wurde durch die Integration einer lokal seitlich angebrachten Gate-Elektrode erweitert. Trotz dieses zusätzlichen Komplikationsfaktors liegt die Ausbeute sehr hoch. Erreicht wurde dies durch den zusätzlichen Einsatz einer kurzen Ultraschallbehandlung. Nachdem die Probe für 24h einem Acetonbad ausgesetzt war, wurde das Becherglas für 30s bei kleinster Stufe zur Unterstützung des „lift-off“-Prozesses in ein Ultraschallbad gegeben. Hierdurch lösen sich auch die, für das Aceton schwer zugänglichen Stellen zwischen den drei Elektroden. Auf diese Weise wurde ein Abstand des Elektrodenpaares von 40nm und eine Distanz zur seitlichen Gate-Elektrode von jeweils 25nm verwirklicht. Ergänzend zu dieser Variante eine Gate-Elektrode zu integrieren wurde ebenfalls das Design von Abb. 3.15 b.) hergestellt. Durch einen zusätzlichen optischen Lithographieschritt am Anfang

der Prozesskette, wurde die Gate-Elektrode aus 15nm dünnen Al_2O_3 oder Nb über ein „lift-off“-Prozess erzielt. Schwierigkeit dabei bildete die durchgehende Struktur der Leiterbahnen. Oftmals wurden die Leiterbahnen aufgrund der Höhendifferenz zwischen Substratoberfläche und Gate-Elektrodenoberfläche unterbrochen. Kurz vor Abgabe dieser Arbeit wurde ein neues Elektronenstrahl-System am Forschungszentrum Jülich angeschafft. Um die Auflösung des Fotolacks auch im sub10nm Bereich zu beweisen und um die Machbarkeit des gesamten Herstellungsprozess für noch kleinere Strukturen zu belegen wurde die Struktur von Abb. 3.18 b.) ebenfalls mit dem neuen System (Leica EBPG5000-Plus) belichtet.

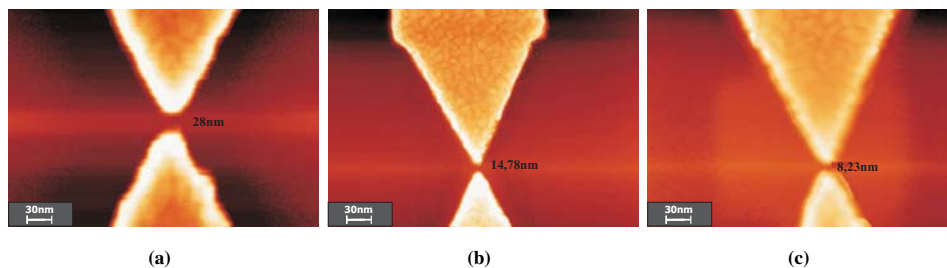


Abbildung 3.19: SEM-Aufnahmen von Nanoelektroden mit kompakter dreieckiger Geometrie. Die Geometrien (b.) und c.) wurden mit dem Leica EBPG5000-Plus System erzeugt.
Abb. a.) Elektrodenpaar mit einem Abstand von 30nm.
Abb. b.) Elektrodenpaar mit einem Abstand von 12nm.
Abb. c.) Elektrodenpaar mit einem Abstand von 8nm.

Im Gegensatz zu den vorherigen Strukturen hat sich hierbei die Belichtungs-dosis erhöht. Der Grund hierfür kann an veränderten Maschinenparametern oder der genaueren Strahlführung liegen. Die SEM-Aufnahmen zeigen einen Vergleich zwischen den Strukturen realisiert mit dem Leica EBPG5-HR-System (siehe Abb. 3.19 a.) und dem EBPG5000-Plus System (siehe Abb. 3.19 b.) und c.). Deutlich erkennbar ist der kleinere Abstand zwischen den Nanoelektroden. Der Abstand konnte von durchschnittlich 30nm auf circa 18nm und letztlich auf 8nm verkleinert werden. Dabei besitzen die Strukturen ein Aspektverhältnis (Verhältnis zwischen Höhe und Abstand der Strukturen) von 1:7. Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen, Abb. 3.19 b.) und Abb. 3.19 c.), liegt in der Dauer der Entwicklung.

3.6.2 Reproduzierbarkeit / Strukturierungs-limit

In diesem Kapitel werden die limitierenden Faktoren für eine Strukturverkleinerung erläutert und es wird auf die Reproduzierbarkeit der gesamten Herstellungskette eingegangen.

Wie im vorherigen Kapitel verdeutlicht, konnte durch die Verwendung des alten Elektronenstrahl-Systems (Leica EBPG5HR) der Abstand zweier gegenüberstehender Elektroden auf 22nm angenähert werden. Diese Tatsache wurde jedoch durch eine große Streubreite begleitet. Bedingt durch den kleinsten einstellbaren Strahldurchmesser von 15nm betrug der Abstand der Nanoelektroden auf einer Probe

manchmal zwischen 45nm und 22nm. Die untere Grenze von 22nm wurde dabei durch Nebeneffekte (z.B. Proximity-Effekt) begrenzt. Mit Hilfe des neuen Elektronenstrahl-Schreibers (Leica EBPG5000-Plus) wurden fünf Proben hergestellt. Die Begutachtung unter dem SEM zeigte, dass der Nachteil der großen Streuung im Nanoelektrodenabstand aufgehoben wurde. Das neue System bietet einen deutlich kleineren Strahldurchmesser von theoretisch bis zu 1nm, was zur Reduzierung der Streubreite beiträgt. Weiterhin konnte der Abstand der Nanoelektroden zueinander auf circa 8nm verkleinert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass bei weiterer Anpassung des Designs, der Belichtungsdosis und der Entwicklungszeit Strukturgrößen von unterhalb 8nm möglich sein könnten.

Kleinere Strukturen erfordern möglicherweise den Einsatz eines neuen ultrahochauflösenden Lacksystems. Bei den durchgeführten Versuchen am neuen Elektronenstrahl-Schreiber stellten sich bei kleiner werdenden Elektrodenabständen zwei wesentliche Probleme heraus. Zum Einen muss der Entwicklungsprozess sehr exakt eingestellt werden. Zum Anderen muss eine neue Art und Weise zur Unterstützung des „lift-off“-Prozesses gefunden werden. Die Ultraschallunterstützung führte bei den hergestellten Proben zu einer Ablösung der Nanoelektroden spitzen. Der Grund hierfür könnte an eine nicht ideal an die Dosis des neuen Elektronenstrahlschreibers angepasste Entwicklungszeit liegen.

Unabhängig von dem verwendeten System für die Elektronenstrahl-Lithographie wurden zur Herstellung der Nanoelektroden zwei verschiedene Metallsysteme untersucht. Eine in der Literatur häufig verwendete Metall-Kombination für Nanoelektroden im Bereich zwischen 100nm und 50nm ist Titan, Haftvermittler, und Gold, Leiterbahnmaterial. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln war es jedoch nicht möglich dieses System auf kleinere Strukturen zu übertragen. Bei Strukturgrößen unterhalb von 50nm konnte die Lücke zwischen den Nanoelektroden über einen „lift-off“-Prozess nicht vollständig ausgebildet werden. Weiterhin besteht der Nachteil, dass bei dünnen Titanschichten das Gold in einer nachstehenden Temperaturbehandlung teilweise durch das Titan diffundieren könnte. Diese Probleme wurden durch die Verwendung eines Titan, Platin, Gold Systems beseitigt. Alle drei Metalle werden in einer Elektronenstrahl-Aufdampfanlage insitu nacheinander aufgedampft. Jedoch entsteht durch die Verwendung dieses Systems eine neue Herausforderung. Wird an die Kontaktierung von 2nm kleinen Molekülen und 5nm großen Goldnanopartikeln gedacht, so können diese nicht die bevorzugte Gold-Schwefel-Bindung eingehen, da die Goldschicht 7nm von der Substratoberfläche entfernt ist. Die Theorie zur Beseitigung dieses Problems besteht darin, dass die gesamte Untersuchungs-Plattform so lange aufgeheizt wird, bis das Gold die Strukturflanken der Titan-Platin Schicht bedeckt. Dies war der Grund für die Einführung einer abschließenden Temperaturbehandlung, bei dem die gesamte Untersuchungs-Plattform für 4h auf 300°C aufgeheizt wird. Diese Temperatur reicht aus um die Mobilität des Goldes zu erhöhen und die Strukturflanken zu bedecken.

Zum Nachweis dieser Theorie wurde vor und nach dem Aufheizen der Untersuchungs-Plattform ein zyklisches Voltammogramm aufgezeichnet. Sind in dem erhaltenen Diagramm nach dem Temperaturschritt keine chemisch aktiven Anteile von Platin oder Titan zu erkennen, so kann davon ausgegangen werden, dass die Dauer der Temperatureinwirkung und die Temperatur selbst richtig gewählt worden sind. Zur Charakterisierung der Temperaturbehandlung werden Referenz- und Gegenelektroden aus Platin verwendet. Die Messung wurde dabei in einer 0.1mol/L H_2SO_4 -Elektrolytlösung mit einer Potential-

vorschubgeschwindigkeit von $\frac{dV}{dt} = 50 \frac{mV}{sec}$ durchgeführt.

In dem folgenden zyklischen Voltammogramm ist am kathodischen Ende die chemische Aktivität von Platin nach der Temperaturbehandlung von 300°C für 4h aufgenommen. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass noch nicht vollständig mit Gold bedeckte Strukturflanken bestehend aus Platin in der elektrochemischen Zelle vorhanden sein müssen.

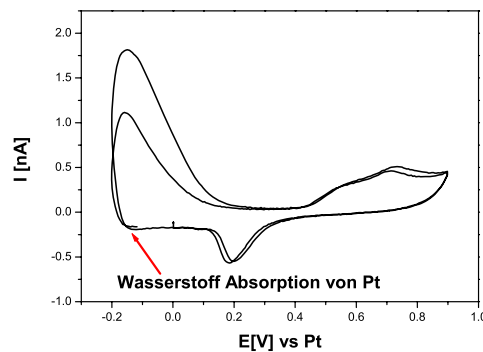


Abbildung 3.20: *Zyklisches Voltammogramm von nicht lang genug aufgeheizten Goldnanoelektroden. Erkennbar ist die Wasserstoff Reduktion des nicht mit Gold bedeckten Platins. Der Elektrolyt bestand dabei aus einer 0.1mol/L H_2SO_4 -Lösung, wobei die Gegenelektrode und Referenz-Elektrode aus Platin bestanden.*

Da aber während der zyklischen Voltammetrie nur in weniger als 1% der Fälle Wasserstoff Reduktion von Platin beobachtet werden konnte, wurde von einer zeitintensiven Anpassung der Temperaturbehandlung abgesehen. Zum direkten Vergleich kann die rechtsseitige Darstellung der Abb.3.21 herangezogen werden. Sowohl die experimentellen Bedingungen als auch die Strukturen an denen gemessen wurde sind identisch. In der Regel wurde unter den selben experimentellen Bedingungen zyklische Voltammetrie-Diagramme wie in Abb. 3.21 a.) bis b.) erhältlich.

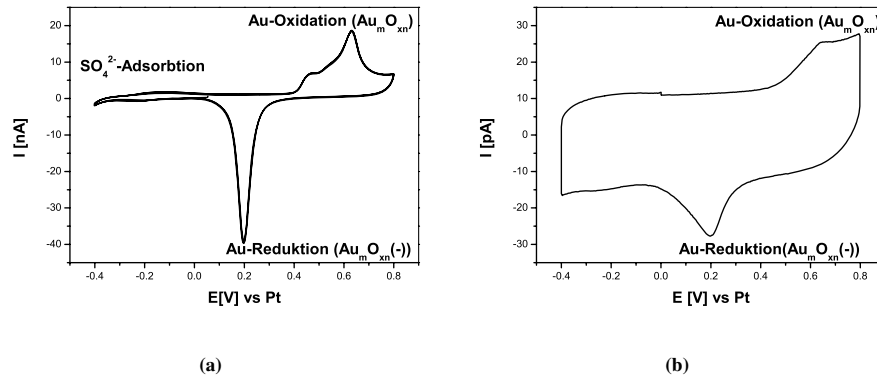


Abbildung 3.21: Charakterisierung der Nanoelektroden und der Kalibrierungs-Leiterbahnen durch den Einsatz der zyklischen Voltammetrie.

Abb. a.) Dargestellt sind Oxidation und Reduktion der Kalibrierungsleiterbahn (Zugangsfenster mit der Größe von $50\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$) in einem $0,1\text{mol/L}$ Schwefelsäure-Elektrolyten. Die Potentialvorschubsgeschwindigkeit beträgt 50mV/s . Die Gegen- und Referenzelektrode besteht aus Platin.

Abb. b.) Identische Versuchbedingungen führen zu dem zyklischen Voltammogramm eines Nanoelektrodenpaares. Das Zugangsfenster ist schätzungsweise $200\text{nm} \times 200\text{nm}$ groß.

Die chemisch dominierende Wasserstoff-Reduktion wurde in diesem zyklischen Voltammogramm nicht beobachtet. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Ziel der vollständigen Flankenbedeckung mit Gold erreicht wurde. Diese Annahme wird durch die Gold spezifischen Merkmale im Diagramm verstärkt. Die Gold-reduktion und Oxidation sind auf der anodischen Seite des Voltammogrammes deutlich ausgeprägt. Der Vergleich zwischen einer einkristallinen Goldelektrode Abb. 3.3 und dem zyklischen Voltammogramm der Kalibrierungsleiterbahn Abb. 3.21a.) zeigt identische Kurvencharakteristika. In beiden Fällen kann aufgrund der fast einkristallinen Schichtstruktur die Oxidation des Goldfilmes im elektrochemischen Prozess in zwei nacheinander ablaufende Prozesse unterteilt werden. Zunächst werden die freien Valenzen an Stufenversetzungen innerhalb der Goldschicht oxidiert. Dies geschieht bei einem Potential von ungefähr $0,45\text{V}$ auf der anodischen Seite. Erst durch weiteres Hochfahren des Potentials werden die vollständig in die Schicht integrierten Atome, oxidiert. Erkennbar ist dies durch das Maximum im Bereich von circa $0,6\text{V}$.

Die rechte Abb. 3.21 b.) verdeutlicht ebenfalls eine Goldoxidation und Reduktion an Nanoelektroden, wie vorhin bereits angesprochen. Nicht ganz so stark ausgeprägt wie an der makroskopischen Kalibrierungsleiterbahn ist die Oxidation unterteilbar in zwei nacheinander ablaufenden Oxidationsmechanismen. Der quantitative Unterschied in den Kurvenmaxima ist durch den Unterschied in der Fläche,

welche mit dem Elektrolyten in Kontakt steht, erklärbar. Im Fall der Kalibrierungsleiterbahn ist eine Fläche von $7500\mu m^2$ und bei dem Nanoelektrodenpaar eine Gesamtfläche von circa $0,012\mu m^2$ im direkten Kontakt mit der Schwefelsäure.

Nur bei absolut homogenen und geschlossenen Passivierungsschichten ohne Risse und Verspannung lassen sich Diagramme dieser Qualität aufzeichnen. Außer an den erforderlichen Zugangsfenstern darf der Elektrolyt an keiner anderen Stelle in Kontakt mit Metallstrukturen stehen. Die Eigenschaften der vier eingesetzten Passivierungsschichten stehen im nächsten Kapitel im Vordergrund.

3.6.3 Beständigkeit der unterschiedlichen Passivierungs-Schichten

Wie bereits in Kapitel 3.5.3 erwähnt wurden durch die festgelegten Ansprüche zwei organische und zwei anorganische Passivierungsschichten näher untersucht. In beiden Fällen waren sowohl einzelligige als auch mehrlagige Systeme im Einsatz.

Aufgrund der Einfachheit der Strukturierung von Kontaktflächen und Zugangsfenster für den Elektrolyten wurden erste Versuche mit dem einlagigen polymerbasierten Fotolack durchgeführt. Die Verwendung als Schutzschicht lag deswegen nahe, weil durch den Einsatz von polymerbasierten Fotolacken zum Herstellen der Untersuchungs-Plattform bereits einige Erfahrungen vorhanden waren. Im Datenblatt des Fotolackes ist die langfristige Stabilität gegenüber einigen Plasmasorten ausdrücklich beschrieben. Die zu untersuchende Idee war, die Polymere so stark untereinander zu verbinden, dass ihre chemische Beständigkeit gegenüber den eingesetzten Elektrolytlösungen deutlich erhöht wird. Dies wurde mit einer gezielten Temperaturbehandlung, welche außerhalb des normalen Prozessfensters liegt, erreicht. Um die inerten Eigenschaften des gehärteten polymerbasierten Fotolackes zu überprüfen wurden Bäder mit unterschiedlichsten Chemikalien bereitgestellt. Jeweils $1 \times 1\text{ cm}^2$ große Proben wurden für 48 Stunden den Chemikalien (Aceton; Isopropanol; 37%iger Chlorwasserstoff; 37%ige Salpetersäure; 37%iges Kaliumiodid) ausgesetzt. Die anschließende Begutachtung unter dem optischen Mikroskop bewies eine chemische Beständigkeit bis zu 48h. Auf die strukturierte Oberfläche der Untersuchungs-Plattform aufgeschleuderter Fotolack wurde anschließend ausgebacken. Anschließend Experimente mit adaptierter elektrochemischer Zelle zeigten, dass nach unregelmäßiger Zeit (meistens nach einigen Stunden) Leckagen auftraten. Diese makroskopischen Risse erzeugten während der elektrochemischen Versuche ein so großes Rauschsignal, dass die im Bereich von einigen Nanoampere liegenden Oxidations- und Reduktions-Ströme zur Charakterisierung der Nanoelektroden nicht mehr festgestellt werden konnten. Eine gezielte Material-Deposition an den Nanoelektroden konnte aus diesem Grund ebenfalls nicht in Angriff genommen werden. Die Leckagen traten vorwiegend an dem Übergang zwischen optisch und elektronenstrahl-lithographisch hergestellten Strukturen auf. Genau an dieser überlappenden Stelle besitzt das Design die maximale Schichtdicke von circa 110nm aufgrund der überlappenden Strukturen. Wurden elektrochemische Depositionsversuche durchgeführt, obwohl die Passivierungsschicht Leckagen aufwies, so konnte mittels SEM vorwiegend an bzw. in den makroskopischen Rissen abgeschiedenes Material beobachtet werden.

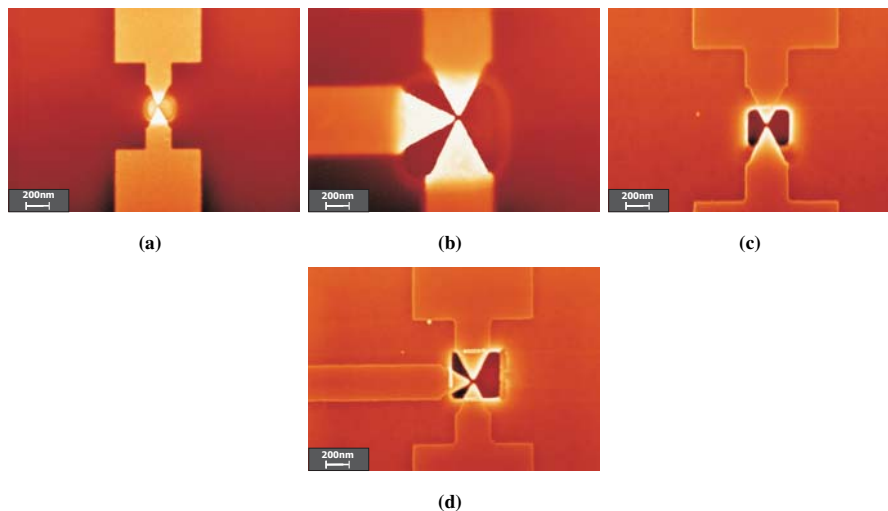


Abbildung 3.22: SEM-Aufnahmen von Nanoelektroden mit realisierten Zugangsfenstern zur elektrochemischen Abscheidung. Dabei wurden die Zugangsfenster in unterschiedliche Passivierungsschichten eingebracht.

Abb. a.) Elektrodenpaar mit einlagigem Fotolack als Schutzschicht und einem Zugangsfenster von 200nm x 200nm Größe.

Abb. b.) Ebenfalls einlagiger Fotolack als Schutzschicht aber Elektrodenpaar mit lokale integrierter Gate-Elektrode.

Abb. c.) Elektrodenpaar mit ONO als Passivierungsschicht.

Abb. d.) Zugangsfenster der Größe 200nm x 200nm strukturiert in ONO

Oftmals in der Literatur eingesetzte Passivierungsschichten bestehen aus den anorganischen Verbindungen SiO_2 oder Si_3N_4 bestehen. Dabei besitzt das SiO_2 sehr gute inerte Eigenschaften gegenüber den üblichen Elektrolytlösungen und das Si_3N_4 zeichnet sich durch die hohe Dichte aus. Innerhalb des Forschungszentrums Jülich besteht die Möglichkeit anorganische Oxide oder Nitride mit Hilfe des PECVD-Verfahrens abzuschcheiden. Proben mit 200nm dünnem SiO_2 oder einem mehrlagigem System bestehend aus 30nm SiO_2 , 140nm Si_3N_4 und 30nm SiO_2 (später als ONO bezeichnet) wurden über dieses Verfahren hergestellt. Die strukturierten Passivierungsschichten (Verfahrensweise siehe Abschnitt 3.5.3) wurden ebenfalls verwendet. Proben mit einer SiO_2 -Schutzschicht wurden häufig schon vor den eigentlichen Versuchen durch optische Kontrolle ausgesondert. Oftmals war die Probenoberfläche durch das abgeschiedene SiO_2 , welches übrigens ergänzenderweise auch über Sputter-Verfahren abgeschieden wurde, nicht lückenlos bedeckt. Der Aufbau einer elektrochemischen Zelle wurde trotzdem an einigen Untersuchungs-Plattformen durchgeführt. Jedoch konnte aufgrund der schlechten Schichteigenschaften kein vollständiger Zyklus für die elektrochemischen Experimente durchfahren werden.

Die Kombination aus SiO_2 und Si_3N_4 sollte aufgrund der besseren Homogenität des Si_3N_4 Abhilfe schaffen. Die elektrochemischen Untersuchungen an diesem Passivierungs-System zeigten aber, dass aufgrund der mehrlagigen Abscheidung Stress in der Schicht entsteht. Auch hier war der Versuch einer elektrochemischen Deposition vergeblich.

Parallel zu der anorganischen Route wurde die Verwendung eines mehrlagigen Systems für polymerbasierte Fotolacke als Passivierungsschicht verfolgt. Die Bemühungen bezogen sich auf die Beseitigung der Verspannungs-Problematik am Übergang zwischen optisch und elektronenstrahl-lithographisch hergestellten Strukturen. Verwendet dabei wurden zwei polymerbasierte Fotolacke. Das Wirkungsprinzip dieser neuartigen Schutzschicht ist Patent eingereicht worden. Dieses organische mehrlagige Schichtsystem zeigte die besten Eigenschaften von allen untersuchten Schutzschichten. Während der elektrochemischen Versuche wurde keine Rissbildung beobachtet. Daraus resultierend ergab sich eine deutlich höhere Lebensdauer für die gesamte Untersuchungs-Plattform. Nur an Proben, die auf diese Art und Weise geschützt wurden, konnten Ströme im Bereich von wenigen pA reproduziert gemessen werden. Die verbesserten Eigenschaften führten erstmals zu einem kontrollierten Zusammenwachsen der Nanoelektroden durch Kupferdeposition. Dabei war die Stabilität der Passivierungsschicht so gut, dass der durchgeführte elektrochemische Depositionsversuch circa 100mal durchgehend wiederholt werden konnte. Auf diese Weise konnte der Abstand der Nanoelektroden auf unter 2nm reduziert werden.

3.6.4 Sub-2nm Abstand zwischen Nanoelektroden

Die Abscheidung von Kupfer wurde in einem 0.1mol/L H_2SO_4 -Elektrolytlösung mit 1mMol Cu^{2+} Ionen durchgeführt. Aus elektrochemischer Sicht ist Kupfer das ideale Metall, um die ersten Depositionsversuche aus der Lösung zu verwirklichen. Kupfer kann durch den Einsatz der zyklischen Voltammetrie kontrolliert oxidiert und reduziert werden. Das reproduzierbare Durchfahren eines gewissen Spannungsbereiches, ermöglicht somit das kontrollierte Aufbrechen und Schließen eines metallischen Nanodrahtes zwischen zwei Elektroden. Um den Ablauf der chemischen Reaktionen innerhalb des Systems auf ein Minimum zu reduzieren, wurden die zuvor immer verwendeten Platinelektroden durch Kupferelektroden ersetzt. Ein Kupferdraht findet als Referenzelektrode und Gegenelektrode Verwendung.

Die Deposition von Kupfer wurde sowohl an den makroskopischen Kalibrierungsleiterbahnen als auch an den mikroskopischen Zugangsfenstern oberhalb der Nanoelektrodenpaare verwirklicht. Die erfolgreiche Abscheidung von Kupfer konnte auch an der einlagigen organischen Schutzschicht demonstriert werden. Jedoch gelang es aufgrund von feinsten Haarrissen in der Schutzschicht nicht die Nanoelektroden kontrolliert zusammenwachsen zu lassen und anschließend aufzubrechen.

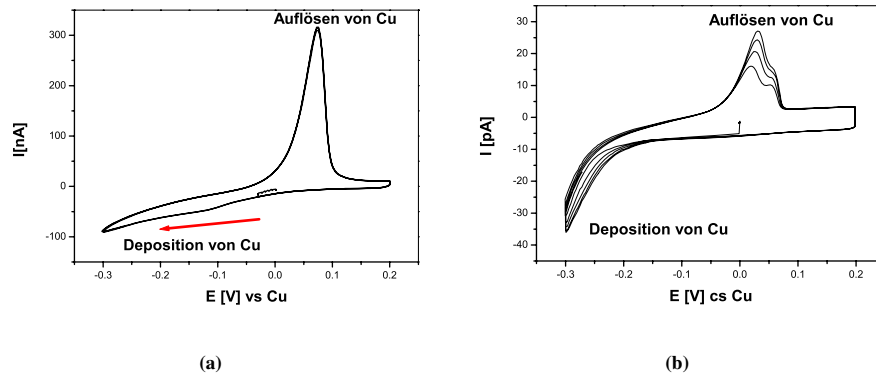


Abbildung 3.23: *Deposition von Kupfer an Nanoelektroden als auch an den Kalibrierungsleiterbahnen. Der Elektrolyt besteht aus 0.1mol/L H_2SO_4 -Lösung und 1mMol Cu^{2+} . Die Potentialvorschubsgeschwindigkeit beträgt 50mV/s; Gegen- und Referenzelektrode bestehen aus Kupfer.*

Abb. a.) Deposition von Kupfer an der Kalibrierungsleiterbahn.

Abb. b.) Abscheidung und Auflösung von Kupfer an Nanoelektrodenpaare.

Auf der linken Seite (Abb. 3.23a.) wird die Deposition, Reduktion und Oxidation von Kupfer an makroskopischen Leiterbahnen der Größe $50\mu m \times 150\mu m$ gezeigt. Bei 0V mit einer Potentialvorschubsgeschwindigkeit von 50mV/s startend wurde am kathodischen Ende die Deposition von Kupfer initialisiert. Wurde an den deponierten Kupferatomen eine anodische Überspannung von circa 0,07V angelegt, so wird das Metall durch Oxidation wieder in die Lösung überführt. Ein vergleichbares Verhalten kann bei den mikroskopischen Depositionsfenstern der Größe $200nm \times 200nm$ beobachtet werden. Der Kurvenverlauf beider Systeme läßt einen weiteren Schluss zu. Aufgrund des Kurvenverlaufes von Abb. 3.23 b.) kann davon ausgegangen werden, dass sich nur oberflächen-nahe Kupferionen an den Nanoelektroden abscheiden. Die Deposition an dem makroskopischen System hingegen wird durch den geschwindigkeitsbestimmten Antransport von Kupferionen aus dem Elektrolyt-Volumen erklärbar durch den Kurvenverlauf.

Wie in den Grundlagen erwähnt, kann der kapazitive Anteil des Stromes durch die Differenz im hin- und rücklaufenden Ast der $I(V)$ -Kurve abgelesen werden. Dabei wird die Kapazität bestimmt durch die Qualität des PMMA der zwischen den Goldleiterbahnen und dem Elektrolyten als Dielektrikum wirkt. Die Doppelschichtkapazität zwischen Gold und einem H_2SO_4 -Elektrolyten liegt bei ungefähr $50 \frac{\mu F}{cm^2}$. Um den theoretischen Wert der Kapazität für das vorliegende System zu ermitteln wird vereinfacht angenommen, dass die Gesamtfläche ($200nm \times 200nm$) des Zugangsfenster identisch mit der Fläche der freiliegenden Nanoelektroden ist. Hierdurch läßt sich eine theoretische Kapazität von 20fF ermitteln. Durch die Stromdifferenz in Abb. 3.23 b.) ergibt sich aber eine wesentlich höhere Kapazität von 200pF.

Ursächlich für die Differenz zwischen theoretischem Wert und gemessenem Wert kann sowohl der Versuchsaufbau als auch feinste Haarrisse in der Passivierungsschicht sein. Die Stabilität der Schutzschicht war ausreichend, um ein viermaliges Durchfahren des gesamten Spannungsverlaufes zu realisieren. Sowohl die Stabilität als auch Kapazität konnten durch den Einsatz des mehrlagigen polymerbasierten Fotolacks deutlich verbessert werden. Dies ermöglichte erst das kontrollierte Aufbrechen und Abscheiden von Kupfer-Nanokontakten an Gold-Nanoelektroden. Beim Schließen des Kupferpunktkontaktes konnte messtechnisch die Quantisierung der Leitfähigkeit erfaßt werden. Die gemessene Leitfähigkeitskurve stellte sich dabei als eine Stufenfunktion mit einer Plateaudifferenz von G_0 heraus (siehe Abb.3.24 a.)).

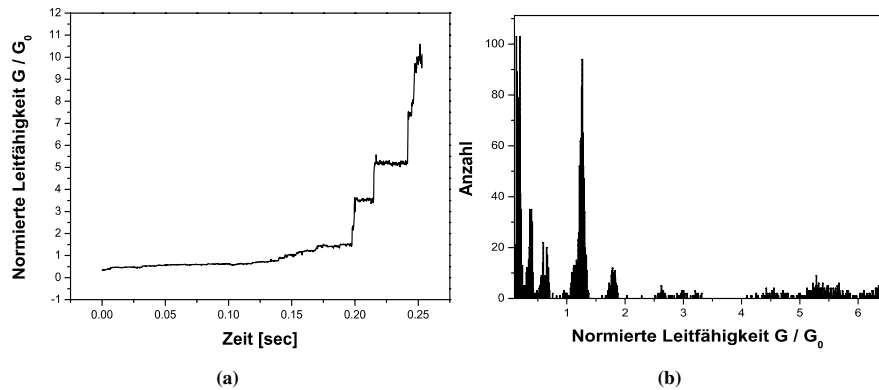


Abbildung 3.24: Deposition von Kupfer an Nanoelektroden. Der Elektrolyt besteht aus 0.1mol/L H_2SO_4 -Lösung und 1mMol Cu^{2+} . Die Potentialvorschubsgeschwindigkeit beträgt 50mV/s; Gegen- und Referenzelektrode bestehen aus Kupfer.

Abb. a.) Gemessene Leitfähigkeitskurve mit einer Plateaudifferenz von G_0 .

Abb. b.) Reproduzierbares Aufbrechen und Schließen des Nanokontaktes.

Die quantisierte Leitfähigkeit setzt die Herstellung einer Nanoverbindung, bestehend aus einer sehr geringen Anzahl von Atomen, voraus. Elektrisch verhält sich diese Nanoverbindung aufgrund seiner Quantisierung wie ein eindimensionaler Draht mit der Leitfähigkeit $G_0 = \frac{2e^2}{h} = 77,48\mu S$. Die Entstehung dieser Nanoverbindung geschieht im Elektrolyten zufällig. Aus diesem Grund ist eine Vielzahl von Messungen durchgeführt worden (siehe Abb.3.24 b.)). Um die Häufigkeit der beobachteten Leitfähigkeiten zu untersuchen, wird die Abszisse in Intervalle ($\frac{G}{G_0}$) unterteilt. Die Anzahl der Messpunkte bestimmt die Höhe des Balkens. Das so erhaltene Histogramm zeigt also die Wahrscheinlichkeiten der unterschiedlichen Lückenabstände bei Vielfachen von G_0 an. In den durchgeführten Messungen ließ sich an der gemessenen Untersuchungs-Plattform eine Lücke von nur wenigen Atomen mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% realisieren. Die gezielte Vergrößerung der Lücke war ebenfalls möglich. Ersichtlich ist dies durch das zweite Maximum bei 1,8 ($\frac{G}{G_0}$). Das gezielte Einstellen des Abstandes zwischen einem atoma-

rem Punktkontakt konnte somit nachgewiesen werden. Auf diese Weise lässt sich der Abstand zwischen zwei Nanoelektroden der erforderlichen Größe des zu untersuchenden Moleküls oder Nanopartikels anpassen.

3.7 Diskussion

Die Herstellung der Nanoelektroden durch den Einsatz der optischen Lithographie und der Elektronenstrahl-Lithographie erlaubt eine schnelle und flexible Anpassung an die jeweiligen Anforderungen. Die optischen Strukturen lassen sich problemlos herstellen und bilden die Grundlage zur späteren Kontaktierung der Nanoelektroden. Der Herstellungsabschnitt der Elektronenstrahl-Lithographie legt anschließend den Verlauf und die Geometrie der Nanoelektroden fest.

Im Rahmen der Arbeit ist ein deutlicher Unterschied im Einsatz der beiden verwendeten Elektronenstrahl-Systeme festgestellt worden. Durch den Einsatz des neuen Systems konnte der Abstand der Nanoelektroden zueinander um einen Faktor vier verkleinert werden. Ursache hierfür ist zum einen die genauere Führung des Elektronenstrahls aber auch der deutlich kleinere erreichbare Strahldurchmesser. Wurde vorher eine Herstellungsdifferenz für den Abstand der Nanoelektroden von bis zu 30nm festgestellt, so wiesen die drei erfolgreich geschriebenen Proben (mit insgesamt 45 Paaren an Nanoelektroden) mit dem neuen System nur eine relative Ungenauigkeit von einigen wenigen Nanometern auf. Bei kleiner werdenden Abständen der Nanoelektroden wurde sowohl die Elektronenstrahldosis als auch der vorhandene „Lift-Off“ Prozess den neuen Bedingungen angepasst. So wurde die unterstützende Ultraschallbehandlung im Acetonbad weggelassen. Sie führte bei den prozessierten Proben zum Ablösen der Nanoelektroden spitze. Grund hierfür kann eine nicht optimierte Entwicklungszeit für den neu eingestellten Prozess sein. Bei zu geringer Entwicklungsdauer wurden die Polymerketten noch nicht vollständig aus dem Fotolack herausgelöst. Daraus würde sich eine schwächere Haftung zwischen dem aufgedampften Metallsystem und der Substratoberfläche ergeben.

Alle auf der Probenoberfläche vorzufindenden Strukturen bestanden aus einem mehrlagigen Metallsystem (Ti/Pt/Au). In Kombination mit den zur Verfügung stehenden Mitteln war es nicht möglich, mit dem oft in der Literatur beschriebenen Ti/Au System, den Abstand der Nanoelektroden unterhalb von 50nm zu realisieren. Das Ti/Au System sorgte auf dem elektronenstrahl-empfindlichen Lack für eine inhomogene Schichtbedeckung (Blasenentstehung) oder konnte im „Lift-Off“ Prozess nicht vollständig zwischen den Nanoelektroden herausgelöst werden. Dabei kann die Blasenentstehung entweder durch nachträgliches Ausgasen des Fotolackes oder durch eine nicht optimierte Aufdampfrate entstanden sein. Das entwickelte Ti/Pt/Au-System zeigte in den bisherigen Versuchen perfekte Eigenschaften. Die Qualität der Leiterbahnen war so gut, dass der Kurvenverlauf der zyklischen Voltammetrie einem Goldeinkristall sehr nahe kommt. Weiterhin konnte durch die Herstellung kleinster Abstände zwischen den Nanoelektroden das Potential dieser Metallisierung auch im Bereich einiger weniger Nanometer bewiesen werden.

Die abschließende Temperaturbehandlung in der Prozesskette ist für die Qualität der Leiterbahnen entscheidend. Dies konnte anhand von Rasterkraftmikroskopie (AFM= atomic force microscopy) und elektrochemischen Untersuchungen gezeigt werden. AFM Aufnahmen vor dem Ausheizen der Probe zeigten

eine Oberflächerauigkeit von 3,53rms, wohingegen nach der Temperaturbehandlung eine sehr viel glattere Schicht mit einer Rauigkeit von 1,38rms gemessen wurde. Diese guten Schichteigenschaften decken sich mit den elektrochemischen Ergebnissen. Der direkte Vergleich zwischen ausgeheilten Leiterbahnen (siehe Abb. 3.21 b.)) und einem Goldeinkristall (siehe Abb. 3.3) sind aus elektrochemischer Sicht annähernd identisch. Ein quantitativer Unterschied besteht in dem Verhältnis zwischen Oxidation- und Reduktions-Maximum. Bei beiden Versuchen können die spezifischen Charakteristika für das zyklische Voltammogramm von Gold gefunden werden. Das Oxidationsverhalten ist auf der anodischen Seite in beiden Fällen deutlich trennbar in zwei Bereiche (Oxidation an Versetzungen bzw. Stufen und Oxidation der Oberfläche bzw. Terrassen). Ebenfalls ist auf der kathodischen Seite ein deutliches Reduktionsmaximum auszumachen.

Eine nicht ausreichend lang aufgeheizte Probe zeigte deutliche Wasserstoff-Reduktion durch Platin. Nicht vollständig mit Gold bedeckte Platin bzw. Titanränder sind der Grund für dieses Verhalten. Die Dauer der Temperatureinwirkung auf die Probe sollte die Mobilität des Goldes so stark erhöhen, dass offen liegende Strukturflanken vollständig mit Gold bedeckt werden. Für die später gewünschte Kontaktierung zwischen der Nanoelektroden spitze und einem organischen Molekül oder einem anorganischen Nanopartikel ist die Goldbedeckung der darunterliegenden Platin und Titanschichten notwendig. Auf diese Weise lassen sich, die wissenschaftlich gut untersuchten Gold-Schwefel-Bindungen, erzielen. Hierdurch können spätere Simulationen zum Studieren des Stromverhaltens vereinfacht werden.

Ebenfalls wurden die Passivierungsschichten mit Hilfe unterschiedlichster Methoden charakterisiert. SiO₂ und ONO Schutzschichten schieden aufgrund der hohen Leckagen, welche ein nicht zu unterdrückendes Rauschen verursachen, nach kürzester Zeit im elektrochemischen Versuch aus. Die Ursache für die unzufriedene Qualität der über PECVD hergestellten Schichten kann teilweise durch Stress bedingte Verspannungen erklärt werden. Dies zeigen auch Untersuchungen am optischen Mikroskop. Teilweises Ablösen der Schicht nach dem Aufdampfprozess oder makroskopische Risse innerhalb der Passivierungsschicht waren schon vor den elektrochemischen Versuchen vorhanden. Nur durch den Einsatz eines gehärteten polymerbasierten Fotolackes war eine ausreichende Langzeitstabilität und das Unterdrücken von Rauschen möglich. Auf diese Weise konnten innerhalb der elektrochemischen Zelle Ströme bis zu einigen pA gemessen werden (siehe Abb. 3.21 b.)). Der Fotolack wurde hierzu durch einen Temperaturschritt extrem ausgehärtet und mit Hilfe von Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert. Teilweise entstanden nach einigen Stunden unter Strombelastung ebenfalls Risse im Fotolack innerhalb der elektrochemischen Zelle. Dies geschah häufig nach dem Messstart innerhalb der elektrochemischen Zelle. Speziell der Übergangsbereich, von optisch hergestellten Strukturen und von Strukturen hergestellt über Elektronenstrahl-Lithographie war für eine Rissbildung anfällig. Herstellungsbedingt weist genau dieser Bereich die höchste Schichtdicke auf, weil auf einer Strecke von 8 µm eine Überlappung beider lithographisch hergestellter Strukturen stattfindet. Rissbildung kann daher aufgrund von Verspannungen während des Ausheiz-Prozesses der Schutzschicht oder durch die Strombelastung erklärt werden. Unklar ist auch, ob der durch einen speziellen Kleber auf die Passivierungsschicht fixierte Glasring, welcher die elektrochemische Zelle bildet, ebenfalls für Verspannungen in der Schutzschicht verantwortlich ist. Bei Depositionsversuchen die trotz der makroskopischer Risse durchgeführt wurden, wurde das Materi-

al (Kupfer) vorwiegend an bzw. in die Risse abgeschieden und nicht an die Nanoelektroden (siehe Abb. 3.25).

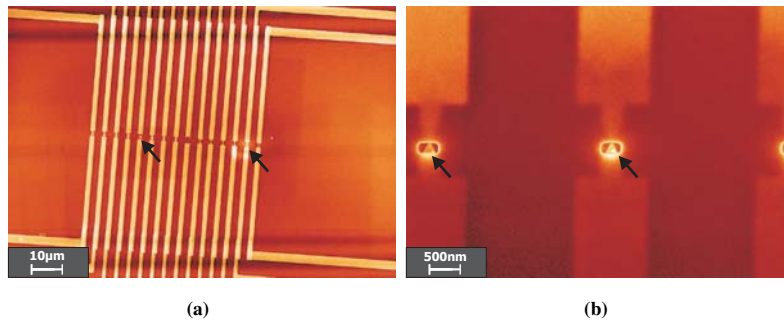


Abbildung 3.25: SEM-Aufnahmen der Untersuchungs-Plattform nach dem Versuch mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie Kupfer an Nanoelektroden abzuscheiden.

Abb. a.) Übersichtsaufnahme von allen 15 Elektrodenpaare. Als Passivierungsschicht wurde der einlagige Fotolack AR-P661.04 eingesetzt. Zu erkennen ist, dass aufgrund der Verspannung im Übergangsbereich zwischen optische hergestellten Strukturen und Strukturen erzeugt mit Hilfe von Elektroenstrahl-Lithographie eine unbeabsichtigte Deposition von Kupfer stattfindet.

Abb. b.) Als Beispiel zur erfolgreichen Deposition von Kupfer an einer Goldnanoelektrode dient diese SEM-Aufnahme. Die mit Kupfer bedeckte Nanoelektrode ist durch eine Aufhellung zu erkennen.

Die Kupferablagerungen in den Rissen wurden unter dem SEM als helle Bereiche auf der Passivierungsschicht sichtbar (siehe Abb.3.25 a.). Die erfolgreiche Deposition an Nanoelektroden wurde unter dem SEM durch Abb. 3.25 b.) festgehalten. Aufgrund eines nicht vollständig entwickelten Zugangsfensters geschah in diesem konkreten Fall die Abscheidung an nur einer Elektrode (siehe Abb. 3.25 b.).

Um die auftretenden Verspannungen in der Passivierungsschicht zu beseitigen wurde eine strukturierbaren Buffer-Schicht zwischen der Probenoberfläche und dem als Schutzschicht eingesetzten Fotolack verwendet. Diese Herangehensweise wurde im Rahmen dieser Arbeit patentiert. Nur aufgrund dieser Weiterentwicklung wurde die Qualität der Passivierungsschicht so stark verbessert, dass es möglich war gezielt und reproduzierbar Material an den Nanoelektroden abzuscheiden. Die Verbindung des abgeschiedenen Kupfernanokontaktes konnte anschließend gezielt aufgelöst werden. Beim Detektieren einer quantisierte Leitfähigkeit wurde der elektrochemische Vorgang gestoppt. Leider war es aufgrund von fehlender Stabilität nicht möglich SEM, AFM oder TEM Aufnahmen zur Bestätigung dieses Ergebnisses zu machen. Jedoch weist die gemessene Strom-Spannungskurve deutliche (siehe Abb.3.24) deutliche Quantensprünge in der Höhe von G_0 auf. Basierend auf dieser Messkurve kann eine Verkleinerung des Nanoelektrodenabstandes von unter 2nm angenommen werden.

3.8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung von sich gegenüberliegenden Nanoelektroden, mit einem möglichst kleinen Abstand zueinander, hat zum Ziel organische Moleküle oder anorganische Cluster mit der makroskopischen externen Welt zu verknüpfen. Auf diese Weise soll eine gezielte Adressierung von Strukturen im untersten Nanometerbereich realisiert werden. Somit könnten erste Versuche im Bereich der Molekularelektronik durchgeführt werden, um später industriell einsetzbare Moleküle oder Cluster herauszufinden und zu charakterisieren.

Die verfolgte Idee kann in zwei Herstellungsabschnitte unterteilt werden. Zuerst soll der Einsatz von Elektronenstrahl-Lithographie den Abstand zwischen zwei Nanoelektroden auf das erreichbare Minimum reduzieren. Die erreichten Dimensionen von nur 8nm Abstand zwischen den Nanoelektroden ermöglichen bereits den Einsatz dieser wohl definierten, stabilen Elektroden als Kontaktstellen für anorganische Nanopartikel oder organische Makromoleküle [112]. Um den Abstand der Elektroden zueinander in die Größenordnung von Molekülen oder Goldnanopartikel voranzutreiben, wird anschließend der vollständig passivierte Chip durch eine elektrochemische Zelle erweitert. Strukturierte Zugangsfenster eröffnen die Möglichkeit nur im Bereich der Nanoelektroden auf definierte Art und Weise Gold oder Kupferionen an einer oder an beiden Nanoelektroden aus dem Elektrolyten abzuscheiden. Die zusammengewachsenen Nanoelektroden können anschließend aufgrund eines elektrochemischen Vorganges so exakt voneinander getrennt werden, dass beim Auftreten von quantenmechanischem Tunneln in der Strom Spannungskurve der Vorgang gestoppt wird. Aufgrund der erhaltenen Messkurve wurde der Abstand der Nanoelektroden auf circa 2nm angenähert, was einen optimalen Startpunkt für spätere Messungen an Moleküle oder Cluster darstellt.

Hierfür wurden im Rahmen dieser Arbeit auf einem 1x1 Zoll großen Silizium Substrat, mit 400nm thermisch oxidierten Siliziumoxid als Isolator, 15 Paare von Nanoelektroden hergestellt. Die Nanoelektroden selber werden über Elektronenstrahl-Lithographie in einen zweilagigen positiv arbeitenden Fotolack übertragen, wohingegen ihre Anschlüsse und Kontaktflächen mit Hilfe der optischen Lithographie erzeugt werden. Als Leiterbahnmaterial wurde auf der gesamten 1x1 Zoll Probe ein mehrlagiges Schichtsystem aus Titan, Platin und Gold verwendet. Die Schichten werden dabei nacheinander in einer Elektronenstrahl-Aufdampfanlage abgeschieden. Titan dient in dieser Kombination als Haftvermittler für Platin. Platin selbst wird als Diffusionsbarriere für Gold eingesetzt. Gold bildet aufgrund von möglichen Gold-Schwefel-Bindungen zu potentiellen Molekülen oder Nanopartikeln das ideale Leiterbahnmaterial. Nur durch die Verwendung dieser Metall-Kombination war es möglich, die Lücke zwischen den Nanoelektroden unterhalb von 50nm im „Lift-Off“ Prozess vollständig auszubilden.

Durch den Einsatz des Elektronenstrahl-Lithographie Systems Leica EBPG5-HR, das bereits am Forschungszentrum vorhanden war, konnte der Abstand der Nanoelektroden im Durchschnitt auf 30nm reduziert werden. Jedoch wiesen die Elektrodenpaare aufgrund des minimal einstellbaren Elektronenstrahl-Durchmessers von circa 15nm eine erhebliche Ungenauigkeit auf. Erst gegen Ende der Arbeit wurde ein neues System (Leica System EBPG5000-Plus) am Forschungszentrum Jülich eingeführt. Einige erste Versuche zeigten das Potential, dass sowohl der gute Kontrastwert des Fotolacksystems als auch die

Material-Kombination geeignet sind Nanoelektroden mit einem Abstand von wenigen Nanometern zu realisieren. Mit den letzten Versuchen konnte ein Abstand von 8nm zwischen den Nanoelektroden realisiert werden. Dabei wurde ein Aspekt-Verhältnis, zwischen Dicke des Leiterbahnmaterials und Abstand der Nanoelektroden, von 1:7 erzeugt.

Für die elektrochemischen Experimente wurde die Probe mit einer Passivierungsschicht bedeckt. Die Anforderungen an die Passivierungsschicht, inerte Eigenschaften gegenüber den Elektrolyte, Langzeitstabilität und Strukturierbarkeit, stellten sich im Laufe der Zeit als größte Herausforderung dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jeweils zwei organische und zwei anorganische Materialsysteme als Passivierungsschicht ausgewählt. In beiden Fällen sind sowohl einlagige als auch mehrlagige Materialien zum Einsatz gekommen. Aufgrund von auftretenden makroskopischen Leckagen während der Messungen innerhalb der Passivierungsschichten wurde der Einsatz der anorganischen Systeme, SiO_2 und $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, nicht weiter verfolgt. Zusätzlich wurde ein gehärteter Fotolack als strukturierbare Schutzschicht getestet. Um die inerten Eigenschaften des gehärteten polymerbasierten Fotolackes zu testen, wurden mehrere unstrukturierte Proben in unterschiedliche Ätzbäder (Acetone; Isopropanol; 37%iger Chlorwasserstoff; 37%ige Salpetersäure; 37%iges Kaliumiodid) für eine Dauer von 48h gelegt. Dieser Versuch konnte die Langzeitstabilität des Fotolackes belegen.

Jedoch zeigten mit Leiterbahnen strukturierte Proben mit einer Passivierungsschicht aus gehärtetem Fotolack nach einigen Stunden ein ähnliches Verhalten wie die zuvor eingesetzten anorganischen Schutzschichten. Innerhalb von 3-5 Stunden, die der Fotolack stabil war, konnte Kupfer an Nanoelektroden abgeschieden werden. Der Übergang zwischen Strukturen hergestellt über optische Lithographie und über Elektronenstrahl-Lithographie (Gesamtdicke des Überlappungsbereiches ist circa 116nm), erzeugt beim Aushärten des Fotolacks auf der Heizplatte Verspannungen. Diese Verspannungen verursachten im Elektrolyten unter angelegter Spannung meistens Risse in der Passivierungsschicht. Aufgrund der Rissbildung wird der eigentlich zu detektierende Strom mit Rauschen überlagert und eine Materialdeposition ist nicht mehr möglich. Dieses Problem wurde durch den Einsatz eines zweilagigen polymerbasierten Fotolack-Systems behoben. Der Einsatz dieses neuen, patenrechtlich geschützten Systems, erzeugte die besten elektrochemischen Ergebnisse. Hierdurch wurde die Materialdeposition an den Nanoelektroden und ein gezieltes Aufbrechen der abgeschiedenen Kupferverbindung zwischen den Nanoelektroden möglich. Das Aufbrechen des abgeschiedenen Kupfers wurde dabei so kontrolliert gestoppt, dass quantisiertes Tunneln in der Strom-Spannungs-Kurve aufgezeichnet wurde. Der Abstand der Nanoelektroden muss also im Bereich von 2nm oder kleiner liegen. Dieser Abstand zwischen den Nanoelektroden liegt genau in der gewünschten Größenordnung von Molekülen oder kleinsten Goldnanopartikeln. In circa 100 durchgeführten Messungen konnte der Abstand der Nanoelektroden gezielt in Intervallen von G_0 manipuliert werden. Das präzise Einstellen von G_0 und $1,8 \times G_0$ erlaubt die Anpassung des Abstandes zwischen den eingesetzten Nanoelektroden an die zu untersuchenden Moleküle oder Cluster.

Aus elektrochemischer Sicht bildete das Kupfer-System einen idealen Startpunkt da es oxidiert und reduziert bzw. deponiert und aufgelöst werden kann. Zu einem späteren Zeitpunkt muss sicherlich das Kupfer durch Gold ersetzt werden. Nur so ist für spätere Anwendungen eine Kontaktierung mit Molekülen oder Goldnanopartikel über die ideale Gold-Schwefel-Bindung denkbar. Vielleicht ist jedoch ein Einsatz

der elektrochemischen Zelle nach dem weiteren optimieren des Designs oder des „Lift-Off“ Prozesses gar nicht mehr notwendig. Der Einsatz des neuen Elektronenstrahl-System eröffnet neue Wege eröffnet den Abstand von Nanoelektroden vielleicht auf unter 5nm zu reduzieren. Weiterhin wäre vielleicht der Einsatz eines neuen Materialsystems, wie zum Beispiel $\text{Au}_{40}\text{Pd}_{60}$ denkbar. In aktuellen Literaturstellen wird festgestellt, dass mit diesem Materialsystem ebenfalls Nanoelektroden mit kleinsten Abständen realisierbar sind. Ein weiterer Vorteil des neuen Materialsystem wäre die Reduzierung der Schichtdicke. Diese Reduzierung könnte den Stress innerhalb der Passivierungsschicht verkleinern. Eine zusätzliche Methode die Rissbildung zu unterdrücken wäre, den kritischen Übergangsbereich zwischen optisch und elektronenstrahl-lithographisch hergestellten Strukturen außerhalb der elektrochemischen Zelle zu realisieren.

Kapitel 4

Messungen an Gold-Nanopartikel-Anordnungen

4.1 Motivation

Die Untersuchungen von kleinsten metallischen Partikeln sind von großem Interesse, um den Übergang zwischen Festkörpereigenschaften zu Eigenschaften von einzelnen Atomen zu studieren. Die exakte Kenntnis der atomaren Eigenschaften ist für die weitere Verkleinerung der heutigen Bauteile unabdingbar. Schon jetzt ist der Elektronen-Transport durch ultra kleine Bauteile teilweise durch quantisierte Ladungs- und Energie-Effekte bestimmt. In Zukunft wird die Funktionsweise von Bauteilen mit kleinsten Kapazitäten durch diese Effekte maßgeblich beeinflusst.

Die Verwendung von Cluster in einer zukünftigen integrierbaren Nanoelektronik ist von speziellem Interesse. Der Grund dafür liegt in der geometrischen Ausdehnung eines Clusters. Die Größe eines Goldnanopartikels kann an der Grenze zwischen einem Volumenkristall und einem Molekül liegen. Das Bändermodell eines Volumenkristalls wird durch das Leitungsband, das Valenzband und die verbotene Zone bestimmt. Bei Molekülen oder kleinen Goldnanopartikeln findet jedoch aufgrund ihrer geometrischen Größe eine Diskretisierung der Energiezustände statt. Weiterhin wird aufgrund der geringen Kapazität eines Clusters der Energiebeitrag $\frac{e^2}{2C}$ beim Tunneln eines einzelnen Elektrons auf diesen Cluster messbar. Diese Energieänderung hat Auswirkungen auf die Tunnelwahrscheinlichkeit nachfolgender Elektronen. So ist das Tunneln solange verboten bis die angelegte Spannung einem Wert von $V > \frac{e^2}{2C}$ entspricht. Diese Eigenschaft wird als Einzel-Elektron-Effekt bezeichnet. Ein weiterer Vorteil für die Verwendung von Clustern besteht in der Coulomb-Blockade. Beobachtet wurde der Effekt der Coulomb Blockade zuerst an metallischen oder halbleitenden Partikeln [113]- [116]. In diesen Experimenten wurden kleinste metallische Partikel durch Metalloxid-Metall Verbindungen kontaktiert und bei circa 1K vermessen.

Doch obwohl eine weitere Verkleinerung von Bauelementen durch den Einsatz von Gold-Nanopartikeln möglich wäre, würde der Stromverstärkungsfaktor, der bei Feldeffekttransistoren auftritt, wegfallen. Zur Zeit wird in der Nanoelektronik die Einsatzfähigkeit von Bauteilen, die nur mit einem einzigen Elektron adressiert werden können, intensiv diskutiert [117]- [131]. Obwohl Cluster Dimensionen von nur einigen

wenigen Nanometern aufweisen, können sie mit Hilfe modernster Technik adressiert werden. Zu diesem Zweck muss vor allem die Deposition der Cluster und deren Kontaktierung reproduzierbar sein.

4.2 Mathematische Beschreibung von Tunnelkontakten

4.2.1 Quantisierungsbedingungen und Coulomb-Blockade

In diesem Kapitel werden die notwendigen Grundlagen für das Verständnis von Einzelladungseffekten beschrieben. Diese Effekte sind weitgehend durch die orthodoxe Methode von Averin und Likharev im Jahre 1992 erklärbar.

In einem Festkörper sind die Energieniveaus einzelner Elektronen nahezu identisch, weshalb sie in Leitungsband und Valenzband unterteilt werden. Bei Reduzierung der Bauteildimension nimmt die Diskretisierung der Energiezustände zu. Der Übergang zu einzelnen Partikeln resultiert in einer Aufspaltung der Energiebänder in einzelne Niveaus. Wird die geometrische Dimension weiter verkleinert in den Bereich von zwei Nanometer und kleiner werden bindende und antibindende Orbitale erzeugt. Coulomb-Blockade-Effekte können an verschiedensten System beobachtet werden. Allen System gemeinsam sind zwei wesentliche Eigenschaften. Zum einen muss die Kapazität des Bauteils gering sein und zum anderen muss es über Tunnelkontakte mit Elektroden verbunden sein. Im Folgenden werden diese zwei Kriterien näher beleuchtet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden sphärische Goldpartikel (in diesem Abschnitt auch oft als Insel bezeichnet) mit einem Durchmesser d auf eine Siliziumoxid-Oberfläche mit der Permittivität ε_r deponiert. Die Kapazität der Insel lässt sich aus:

$$C = 2\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot d \quad (4.2.1)$$

berechnen. Um ein zusätzliches Elektron auf die Insel zu transferieren muss bei niedrigen Temperaturen die Ladungsenergie E_C überwunden werden. Die Ladungsenergie selber hängt von der Elementarladung e und der Kapazität C des Nanopartikels ab.

$$E_C = \frac{e^2}{2C} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot d} \quad (4.2.2)$$

$\frac{e^2}{2C}$ beschreibt hierbei die typische Ladungsänderung einer Insel während des Tunnelprozesses. Ist die Ladungsenergie selber deutlich größer als die thermische Energie $k_b T$ wird thermisch aktiviertes Überwinden der Tunnelbarriere unterdrückt. Es gilt:

$$\frac{e^2}{2C} \gg k_b T \quad (4.2.3)$$

Die zweite Voraussetzung für einen quantisierten Stromfluß besteht darin, dass der Nanopartikel über Tunnelkontakte mit Elektronen-Reservoirs (Elektroden) verbunden ist. Eine schematische Darstellung eines Tunnelkontaktes mit dem dazugehörigem elektrischen Ersatzschaltbild ist in der nachstehenden Grafik gegeben. Dabei besteht der Doppelkontakt aus einem Tunnelkontakt mit der jeweiligen Kapazität C und dem dazugehörigen parallel geschalteten Tunnelwiderstand R_{tunnel} .

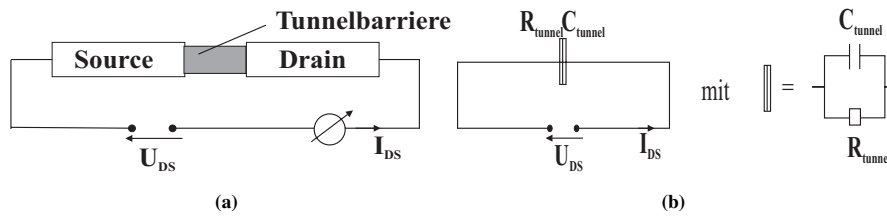


Abbildung 4.1: Tunnelbarriere zwischen zwei Metallelektroden. Dabei besteht ein Tunnelkontakt aus einer Parallel-Schaltung von der jeweiligen Kapazität und dem dazugehörigem Widerstand.

Abb. a.) Schematische Darstellung Abb. b.) elektrisches Ersatzschaltbild

Die Energieunschärfe des Elektrons wird durch die Heisenbergsche Unschärferelation, in der Zeit und Energie miteinander verknüpft sind, gegeben. Im angewendeten Fall des Nanopartikels bestimmt der Tunnelwiderstand und die Kapazität die RC-Zeiten des Bauteils und somit auch die Tunnelgeschwindigkeit τ .

$$\Delta E > \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar}{RC} \quad (4.2.4)$$

Der Widerstandswert der Tunnelbarriere muss mindestens dem Widerstandsquant

$$R_{\text{tunnel}} \gg \frac{h}{e^2} \approx 25813\Omega \quad (4.2.5)$$

entsprechen. Werden diese Voraussetzungen (Gl. 4.2.3 und Gl. 4.2.5) erfüllt, so blockiert das Tunneln eines einzelnen Elektrons den Tunnelvorgang des nachfolgenden vollständig. Weiterhin wird festgelegt, dass sich Tunnelvorgänge nicht überschneiden dürfen. Erlaubt ist nur das Tunneln einzelner Elektronen durch die Barriere. Bei einem Tunnelvorgang kann immer nur eine ganzzahlige Anzahl von Elektronen die Tunnelbarriere durchdringen.

Der theoretische Aufbau des Tunnelkontaktes wird nun in der Form erweitert, dass sich eine metallische Insel zwischen zwei Metallelektroden befindet. Dabei ist diese Insel durch zwei Tunnelbarrieren von den Elektroden getrennt. Dieser Aufbau wird als Doppelkontakt in der Literatur erwähnt. Schematisch dargestellt mit dem dazugehörigen elektrischen Ersatzschaltbild ist dieser Aufbau in Abb. 4.2.

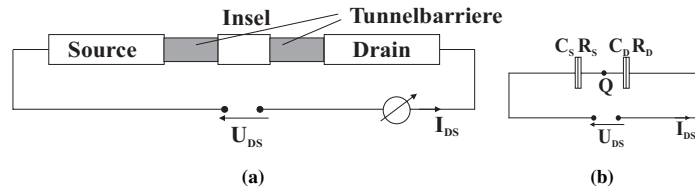


Abbildung 4.2: *Metallische Insel, die durch Tunnelbarrieren von mit den beiden Elektroden getrennt ist. Abb. a.) Schematische Darstellung Abb. b.) elektrisches Ersatzschaltbild*

Wird an einem der beiden Elektroden eine Spannung angelegt, so kann folgende Strom-Spannungs-Kennlinie (Abb. 4.3) gemessen werden. Für den Fall, dass Gl. 4.2.5 nicht erfüllt ist (niederohmige Umgebung), kann eine ohmsche Gerade ermittelt werden. In einer hochohmigen Umgebung ist das lineare Verhalten um den Wert der Coulomb-Blockade $\frac{e}{2C}$ verschoben d.h. solange eine Spannung anliegt die kleiner ist als $\frac{e}{2C}$ fließt kein Strom (Abb. 4.3). Die einzelnen Zustände in denen sich das System befindet sind zur Erklärung als Banddiagramm dargestellt.

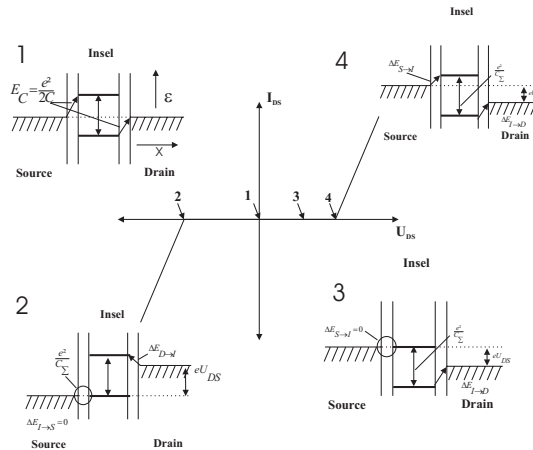


Abbildung 4.3: *Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie $I(V)$ eines Doppelkontaktes, sowie die dazugehörigen Banddiagramme. Solange eine Spannung anliegt die kleiner ist als $\frac{e}{2C}$ ist der Stromfluß energetisch verboten aus [132]- [135].*

Bei $U=0$ beträgt die Energiedifferenz des Systems genau der Energie, die ein Elektron aufbringen muss um die Tunnelbarriere zu durchdringen; $\frac{e^2}{2C}$. Mit steigender Spannung U_{DS} zwischen den beiden Elektroden reduziert sich die Energiebarriere $\Delta E_{S \rightarrow I}$ um ein Elektron von Source auf die Insel zu bekommen. Gleichzeitig dazu verringert sich auch die Barriere $\Delta E_{I \rightarrow D}$, die überwunden werden muss um die Insel Richtung Drain wieder zu verlassen. Definiert sind $\Delta E_{S \rightarrow I}$ und $\Delta E_{I \rightarrow D}$ als:

$$\Delta E_{S \rightarrow I} = E_C - e \frac{C_D}{C} U_{DS} \quad (4.2.6)$$

$$\Delta E_{I \rightarrow D} = E_C + e \frac{C_D}{C} U_{DS} - e U_{DS} \quad (4.2.7)$$

Dieses Verhalten ist sowohl für positive als auch für negative Spannung identisch. Wird die Spannung U_{DS} über einen Wert von $\frac{e^2}{2C}$ durchfahren setzt ein Stromfluß ein. Ab diesem Wert gelingt es Elektronen von Source auf die Insel zu Tunneln und über Drain abzufließen.

Diese Idee des Doppelkontaktes kann noch einmal erweitert werden; indem eine dritte Elektrode hinzugefügt wird. Die Insel wird dann rein kapazitiv an eine zusätzliche Elektrode (Gateelektrode) gekoppelt. Somit kann das Potential der Insel und damit direkt die Transporteigenschaften des Doppelkontaktes beeinflusst werden. Dieses Bauteil wird auch als Einzel-Elektron-Transistor bezeichnet.

4.2.2 Theorie des Einzel-Elektron-Transistors

Die Erweiterung des Aufbaus durch eine Gateelektrode ermöglicht es, das Potential der Insel direkt zu beeinflussen. Diese Beeinflussung erfolgt über die kapazitive Kopplung der Gateelektrode C_G . In Abb. 4.4 ist eine Skizze eines Einzel-Elektron-Transistors und das dazugehörige elektrische Ersatzschaltbild verdeutlicht.

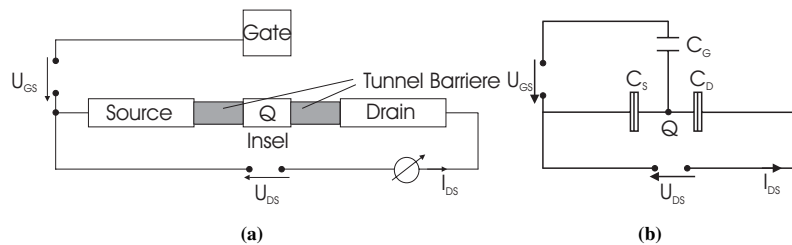


Abbildung 4.4: Ersatzschaltbild eines Einzel-Elektron-Transistors.

Die Funktionsweise des Aufbaus wird mit Hilfe der erhaltenden $I(U)$ -Kennlinie erklärt. Mit steigender Spannung U_{GS} akkumulieren immer mehr Elektronen auf der Insel. Dies geschieht nicht kontinuierlich sondern in einem treppenförmigen Prozess. Angedeutet wird dieses Verhalten in Abb. 4.5.

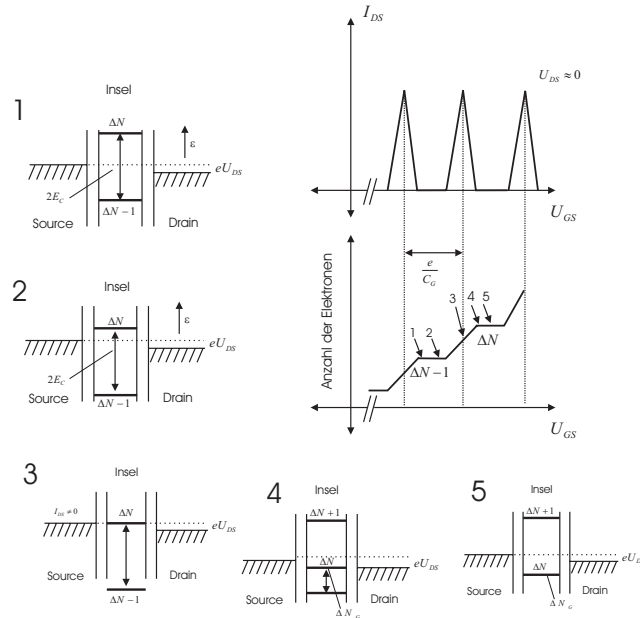


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie $I(V)$ eines Einzel-Elektron-Transistors aus [132]- [135].

Als Startpunkt der Betrachtungen wird eine nicht mit Elektronen besetzte Insel angenommen. Diese Tatsache wird als $\Delta N - 1$ bezeichnet, wobei mit N unterschiedliche Energieniveaus definiert werden (1). Eine Reduzierung der Energiedifferenz zum Energieniveau ΔN hin und damit eine Veränderung des Inselpotentials geschieht mit steigender Gatespannung (2). Wird die Gatespannung weiter erhöht gleichen sich die Energieniveaus zwischen Source und der Insel immer mehr an bis ein Elektron auf die Insel tunneln kann (3). Aufgrund der angelegten Drain-Source Spannung U_{DS} fließt das Elektron gleich ab. Wird die Gatespannung nicht verändert, bewirkt dies das Einsetzen eines Stromflusses. Das Energieniveau der Insel befindet sich dann immer alternierend zwischen Source und Drain. Sobald die Gatespannung minimal erhöht wird sinkt das Energieniveau ΔN und es fließt kein Elektron über die Drain Elektrode ab (4). Der Stromfluss wird so lange unterbrochen bis das Energieniveau $\Delta N + 1$ wieder energetisch gleich mit dem Fermi-niveau von Source ist. Diese periodische Abhängigkeit von der Gatespannung wird als Coulomb Blockade Oszillation bezeichnet. Wenn die Drain-Source Spannung U_{DS} gegenüber der Gatespannung aufgetragen wird entsteht ein Diagramm das eine Diamantstruktur aufweist; auch als Diamant-Diagramm bezeichnet.

4.2.3 Zweidimensionale Anordnung von Tunnelkontakten und erste Abschätzungen

Wie in der Einleitung erwähnt, soll zwischen zwei lateral angeordneten Elektroden, die 25-40nm voneinander entfernt sind, Goldcluster deponiert werden. Eine erste Abschätzung soll klären, welcher Partikel-Durchmesser höchstens eingesetzt werden darf, um noch Einzel-Elektron-Effekte bei Raumtemperatur beobachten zu können.

Unter Gl. 4.2.3 wurde gefordert, dass die Coulomb-Energie $E_C = \frac{e^2}{2C}$ sehr viel größer ist als die thermische Energie kT . Bei Raumtemperatur beträgt der Beitrag der thermischen Energie etwa 26meV. Um der Quantisierungsbedingung gerecht zu werden wird angenommen, dass E_C um mindestens eine Zehnerpotenz größer ist. Wird die Tunnelkapazität C mit diesen Werten berechnet, so ergibt sich ein Wert von $3,1 \cdot 10^{-18}F$. Unter der Annahme, dass der Nanopartikel sphärisch aufgebaut ist, lässt sich der Radius des Nanopartikels R mit Hilfe der Formel $C = 4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot R$ berechnen. Dabei wird als ε_r die Permittivität von Siliziumoxid eingesetzt. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich ein Partikeldurchmesser von höchstens 1,43nm. Im Rahmen der Arbeit wurden Goldcluster mit größeren (5nm) und identischem (1,4nm) Durchmesser charakterisiert. Der 1,4nm kleine Goldclusterkern, der in den vorherigen Betrachtungen auch als Insel bezeichnet wurde, ist von 0,35nm kleinen Molekülen umgeben. Sie bilden die Ligandenhülle und sorgen für die Stabilität des Cluster. 5nm Dodecanthiol- und Dodecylamin-stabilisierte Goldnanopartikel wurden ebenfalls vermessen. Alle drei Goldnanopartikel-Sorten wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 4Kelvin elektrisch charakterisiert. Dabei ist die theoretische Vorhersage der Strom-Spannungscharakteristik einer zweidimensional ausgedehnten Anordnungen von Goldclustern nur noch mit Hilfe von Simulationsprogrammen zu berechnen. In fast allen üblichen Programmen werden Monte-Carlo-Simulationen genutzt um die $I(V)$ -Kennlinie zu berechnen. Als Vorgabe wird unter anderem die Anzahl der Cluster und die Kopplung der einzelnen Cluster untereinander angegeben. Danach wird abhängig von der Ladungs- und Spannungsconfiguration eines jeden Clusters seine Energieänderung und die Tunnelrate bestimmt. Die Verknüpfung der Zeit mit möglichen Tunnelvorgängen erlaubt so, nach einem hohen rechnerischen Aufwand, die Betrachtung von quasi-stationären Eigenschaften.

Zusammenfassend aus den theoretischen Betrachtungen kann folgendes festgehalten werden. Wird eine niedrige Spannung zwischen zwei Nanoelektroden angelegt, so findet der Stromfluss hauptsächlich durch die direkt zwischen den Elektroden befindlichen Goldclustern statt. Bei höheren Spannungen öffnen sich seitlich gelegene Leitungspfade und ergeben so einen zusätzlichen Strombeitrag. Durch die erhöhte Feldstärke pro Tunnelkontakt ist es möglich Elektronen auch durch längere Strompfade zu zwingen. Es kann also zusammen gefasst werden, dass der zu messende Strom umgekehrt proportional zur Länge des zweidimensionalen Arrays und proportional zur Breite ist. Weiterhin kann gesagt werden, dass je größer der Abstand der Elektroden untereinander ist d.h je mehr Cluster sich zwischen den Elektroden befinden desto schwieriger wird es Energieunterschiede im Bereich von E_C zu detektieren. Eine Vielzahl von Goldnanoclustern sorgt bei angelegter Spannung für mehrere gleichzeitig stattfindende Tunnelvorgänge. Da die Verweildauer auf einer Insel eines einzelnen Elektrons im Bereich von einigen Nanosekunden liegt wird die Detektion der Energiequantellung schwer detektierbar. Befinden

sich unterschiedlich große Goldnanopartikel zwischen zwei Kontakten, so reduziert sich ebenfalls die Chance Coulomb-Blockade-Effekte zu beobachten. Dies liegt an der Tatsache, dass die Goldcluster unterschiedlich stark miteinander wechselwirken. Unterschiedliche Tunnelwiderstände und Partikelkapazitäten führen zu einer Verschmierung der einzelnen Energiezustände.

4.3 Organisation von Goldnanoclustern

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben gehen die Untersuchungen an Clusteranordnungen einher mit der Realisierung von Goldnanopartikel-Anordnungen zwischen Nanoelektroden mit kleinsten Abständen. Vereinfacht wird im Rahmen der Arbeit eine Anordnung von bis zu 10 Goldnanopartikel zwischen zwei Nanoelektroden auch als Goldnanopartikel-Anordnung bezeichnet. Aus diesem Grund wird kurz der wissenschaftliche Stand der Technik zur Deposition von Clustern zwischen Nanoelektroden beschrieben.

Prinzipiell können drei Deposition-Methoden unterschieden werden. Als erstes und auch als meistens verwendete Methode wird die Selbstorganisation von unterschiedlichsten Metall-Clustern aus der Lösung angewendet. Unterschiedlichste Lösungsmittel, wie Hexan, Toluol oder Dichlormethan dienen als Lösungsmittel für die Cluster. Dabei hängt die Wahl des Lösungsmittel von der Ligandenhülle des Clusters ab. Abhängig vom Durchmesser der Cluster und der Ligandenhülle müssen unterschiedliche Konzentrationen zur Selbstorganisation einer einzelnen Lage aus Clustern verwendet werden [136]- [140]. Die optimierte Lösung wird anschließend zwischen zwei Nanoelektroden getropft. Der Nachteil dieser Selbstorganisations-Methode besteht darin, dass keine gezielte Deposition stattfindet. Die Größe des Tropfens bestimmt zum großen Teil die Lage der Cluster und die Fläche auf der die Cluster verteilt sind. Um Cluster gezielt an eine definierte Stelle zu deponieren wird die Template basierte Variante der Selbstorganisation angewendet. Dazu wird zuvor an der gewünschten Stelle eine selbstorganisierte Monolage von Molekülen bereitgestellt. Besitzen die Ligandenhülle der Cluster und die hergestellte Monolage auf dem Substrat geeignete Ankergruppen, so gehen sie eine chemische Verbindung ein. Diese Abscheidungs-Methode ist zum Beispiel von McEuen et al. mit Hilfe einer Dithiol-Monolage und Thiolen als Ligandenhülle realisiert worden [118].

Auch mit Hilfe eines gezielt hergestellten Templates aus Dithiolen oder Ankermolekülen ist es jedoch nicht möglich eine Kette bestehend aus einzelnen Cluster herzustellen. Idealerweise sollte es möglich sein Cluster, ähnlich wie auf eine Perlenkette, aufzureihen. Dieses Verfahren wurde von Schmid et al. 1997 als „electrostatic trapping“ bezeichnet. Dazu werden elektrostatisch neutrale Cluster aufgrund von hohen elektrischen Feldern zwischen zwei Nanoelektroden gezwungen. Als neutrales Lösungsmittel wird Dichlormethan verwendet in dem 1,4nm kleine Goldcluster mit Triphenyl-Phosphin als Ligandenhülle gelöst sind. Bei einem Abstand der Nanoelektroden von 30nm wird für ungefähr 4min eine Spannung von 2V angelegt [127]- [145]. Durch das erzeugte elektrische Feld werden die Cluster polar aufgeladen und lagern sich an den dementsprechenden Nanoelektroden an. Auch nachdem die Spannung entfernt ist, bleibt die Organisation der physisorbierten Nanopartikel auf der Probenoberfläche erhalten.

Durch die Abteilung Anorganische Chemie der RWTH Aachen (Arbeitsgruppe Prof. Simon) wurden drei unterschiedlich große Goldcluster mit vier unterschiedlichen Ligandenhüllen synthetisiert. Um die Selbstorganisation aller eingesetzter Goldcluster-Sorten miteinander vergleichen zu können wurden sie, gelöst in dem entsprechenden Lösungsmittel, durch einen Tropfen auf unterschiedlichste Substrate deponiert. Zuvor wurden immer TEM (TEM = Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) Aufnahmen zur Charakterisierung der unterschiedlichen Goldnanopartikel-Sorten durchgeführt.

4.3.1 Charakterisierung der verwendeten Goldnanopartikel

Der prinzipielle Aufbau von Nanopartikeln, wie sie hier zum Einsatz kommen, besteht aus einem metallischen Kern und einer Ligandenhülle. Die Ligandenhülle bildet später die Brücken zwischen den Nanoelektroden und dem metallischen Kern (Insel). Physikalisch wirkt die Ligandenhülle also als Tunnelbarriere.

Die Goldcluster wurden als Pulver in Mengen von μg bis mg hergestellt. Abhängig von der verwendeten Ligandenhülle wurden vorher abgewogene Mengen in dem vorgeschriebenen Lösungsmittel gelöst. Anschließend wurden sie 24h verrührt bis eine rückstandslose rote Lösung entstand. Teilweise waren nach 24h noch Rückstände in der Lösung sichtbar. Um die Rückstände zu entfernen und eine Separation der Goldnanopartikelgrößen durch Sedimentation zu erreichen, wurde die Lösung für einige Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Danach wurde die Lösung über einen Filter umgefüllt, wobei darauf geachtet wurde dass nur von der Lösungsoberfläche entnommen wurde.

Untersucht wurden unter anderem zwei unterschiedliche Goldnanopartikel-Sorten mit einem Durchmesser von 5nm. Die Abweichung besteht in der Ligandenhülle Dodecylamin und Dodecanthiol. Weiterhin durch Experimente charakterisiert sind Au_{55} -Cluster mit einem Durchmesser von 1,4nm und einer 0,35nm kleinen Triphenyl-Phosphin stabilisierenden Ligandenhülle. Beide Sorten der 5nm kleinen Goldnanopartikel wurden jeweils in Hexan gelöst. Eine Dichlormethan Lösung wurde durch Au_{55} -Cluster erzeugt. Zusätzlich wurden 15nm große Goldnanopartikel mit einer Diphenylphosphinobenzolsulfonat Ligandenhülle untersucht. Dieser Ligandenhülle-Typ wurde eingesetzt, weil er es erlaubt die Goldnanocluster in Wasser zu lösen. Dies sollte die Basis für „electrostatic trapping“-Versuche bilden. Alle angesetzten Lösungen wurden sowohl durch den Einsatz von TEM- und SEM-Aufnahmen charakterisiert. Ziel dieser Untersuchungen war es sowohl die Größenverteilung der Partikel, die Langzeitstabilität der deponierten Cluster und die Selbstorganisation auf unterschiedlichen Substraten zu untersuchen.

Die Größenverteilung der Goldnanopartikel wurde durch TEM-Aufnahmen (siehe Tabelle 4.1) vorgenommen. Für alle Sorten gilt eine Größenverteilung, die das spätere detektieren von quantisierten Strom-Spannungsverhalten unwahrscheinlich macht. Vor allem bei den Dodecanthiol stabilisierten 5nm Partikel-Pulver waren anfangs auch Cluster mit einem Durchmesser von bis zu 20nm vorhanden. Jedoch konnte durch zwei Sedimentationsschritte die Homogenität der Partikel deutlich verbessert werden.

Um die Langzeitstabilität genauer untersuchen zu können wurden 5nm Dodecylamin stabilisierte Nanocluster in Hexan gelöst. Eine Konzentration von $0,7\mu\text{mol/L}$ wurde durch exaktes abwiegen des Pulvers mit einer Mikrowaage realisiert. Danach wurde mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette ein Tropfen mit einem

Volumen von $20\mu\text{l}$ auf eine SiO_2 -Oberfläche getropft. Die 1×1 Zoll große Probe ist absolut identisch mit den Substratoberflächen, die später zur Herstellung der Nanoelektroden verwendet werden. Dies erlaubt die direkte Optimierung der Depositionparameter. Weiterhin wurde darauf geachtet, dass eine absolut senkrechte Arbeitsoberfläche geschaffen wurde. Dies dient zur exakten Deposition der Hexan/Partikel-Lösung ohne späteres Verfließen des Tropfens.

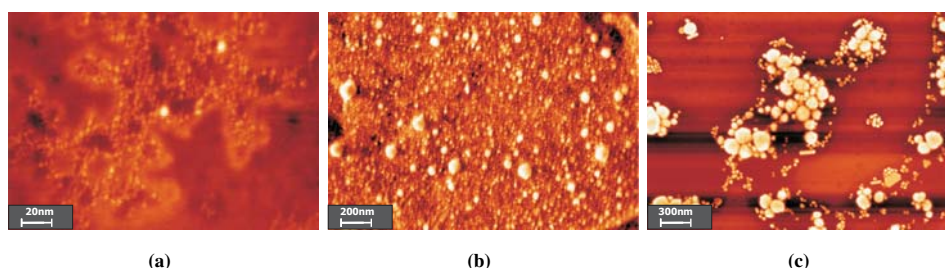


Abbildung 4.6: Vergleich zwischen deponierten Dodecylamin-stabilisierten 5nm kleinen Goldnanocluster auf einer SiO_2 -Oberfläche mit unterschiedlichem Herstellungsdatum.

Abb. a.) 3-5h alte Probe.

Abb. b.) 3 Tage alte Probe.

Abb. c.) 5 Wochen alte Probe.

In Abb. 4.6 a.) bis c.) werden unterschiedlich alte Proben mit einer identischen Goldclusterkonzentration ($0,7\mu\text{mol/L}$) gezeigt. Die erste Aufnahme ist circa 3-4h nach der Deposition der Lösung aufgenommen worden. Die Unschärfe der SEM-Aufnahme kann durch noch vorhandene Hexanrückstände auf der Probenoberfläche erklärt werden. Nach circa drei Tagen (siehe Abb. 4.6 b.)) sind erste Konglomerate zu beobachten. Das totale Kollabieren der Ligandenhülle ist nach einigen Wochen deutlich zu erkennen. Die Homogenität der Cluster ist durch die Größenverteilung zwischen 5nm und 200nm nicht mehr gegeben. Die Untersuchungen zeigen für alle Goldpartikel-Sorten ein ähnliches Verhalten in der Stabilität. Resultierend aus dieser Erfahrung wurden spätere Messungen an Goldpartikelanordnungen zwischen Nanoelektroden nur an maximal 2 Tage alten Proben durchgeführt.

Am Beispiel der 5nm kleinen Dodecylamin stabilisierten Goldnanopartikel wird die Selbstorganisation auf einem SiO_2 -Substrat betrachtet. Ziel dieser Selbstorganisationsversuche der Goldnanopartikel war die Abscheidung einer einzelnen Lage (Monolage) von Partikeln. Für SEM-Aufnahmen wurden die jeweils angesetzten Lösungen mit Hilfe einer Pipette in unterschiedlichen Verdünnungen auf 1×1 Zoll Siliziumsubstrate deponiert. Bei der Deposition wurden immer $20\mu\text{l}$ kleine Tropfen auf eine absolut senkrecht liegende Probe getropft. Die Anordnung der Goldnanopartikel bei unterschiedlicher Verdünnung der Lösung (von $0,7\mu\text{mol/L}$ bis $0,14\mu\text{mol/L}$) geben Aussagen über die Selbstorganisation der Partikel auf der Probenoberfläche.

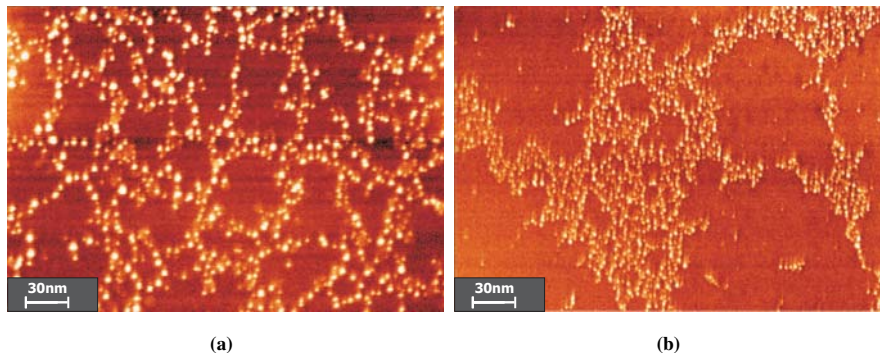


Abbildung 4.7: Vergleich zwischen aufgetropften 5nm Dodeylamin stabilisierten Goldnanopartikeln gelöst in Hexan. Die unterschiedlichen Verdünnungen wurden unter dem SEM (Leo1530) mit einer Beschleunigungsspannung von 10kV und einem Arbeitsabstand von 4mm aufgenommen.

Abb a.) 20 μ l kleiner Tropfen mit einer Clusterkonzentration von 0,7 μ mol/L.

Abb. b.) Eine zusätzliche Verdünnung, um den Faktor 7 bewirkt die Ausbildung einer Goldnanopartikel Monolage.

In Abb. 4.7 a.) ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration von 0,7 μ mol/L der Goldcluster ein mehrlagige Abscheidung übereinander begünstigt. Eine Verdünnung auf 0,14 μ mol/L bewirkt die Ausbildung einer einzelnen Schicht aus Goldnanopartikeln (siehe Abb. 4.7 b.)). Die gezeigte SEM-Aufnahme weist auf eine Besonderheit hin, die während der Untersuchungen festgestellt worden sind. Die Monolage der Goldnanopartikel wurde stets durch ringförmige Aussparungen unterbrochen. Der Grund hierfür kann in dem schnellen Verdampfungsprozess des Lösungsmittels (Hexan) liegen.

Die 2nm kleinen Au₅₅-Cluster wurden zusätzlich noch mit der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Aufgrund ihrer Abmessungen waren Untersuchungen unter dem SEM nicht erfolgreich. Erste AFM Untersuchungen wurden an deponierten Au₅₅-Partikel auf einer SiO₂-Oberfläche durchgeführt. Die zu hohe Oberflächenrauigkeit des SiO₂-Substrates ermöglichte keine Aussagen über die Abmessungen einzelner Goldnanopartikel. Aus diesem Grund wurden die Au₅₅-Cluster auf eine einkristalline Saphiroberfläche abgeschieden und mittels AFM untersucht. Die Größe von 2nm winzigen Nanopartikel wurde unter dem AFM wiederholt mit 35nm gemessen. Diese geometrische Vergrößerung wird auf den Einfluss der AFM-Spitze zurückgeführt.

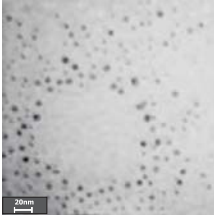
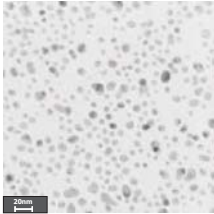
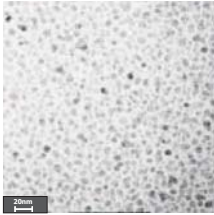
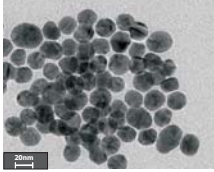
Ligandenhülle	Lösungsmittel	Durchmesser (nm)	TEM-Aufnahmen
[Triphenyl- Phosphin $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$] 12Cl_6	Dichlormethan	1,4	
Dodecanthiol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$	Hexan	5	
Dodecylamin $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	Hexan	5,2	
3- (Diphenylphosphino)- benzolsulfonat $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	Wasser	15	

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der eingesetzten Goldcluster. Alle Cluster sind zur Deposition auf SiO_2 -Oberflächen eingesetzt worden.

4.3.2 Nanopartikel Depositions Vorrichtungen und Versuchsaufbau für Coulomb-Blockade Messungen

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits angesprochen, dass zur Untersuchung der Selbstorganisations-eigenschaften die Verdünnung als auch das Volumen des deponierten Tropfens der jeweiligen

Goldnanopartikel-Lösung verändert wurde. Zur weiteren Optimierung wurden ebenfalls verschiedene Depositionsvorrichtungen ausgetestet. Aufgrund der Tatsache, dass die Gesamtfläche aller 15 Nanoelektroden-Paare auf der Untersuchungs-Plattform nur $80 \times 80 \mu\text{m}$ beträgt, war eine positionsgenau Deposition der Goldcluster zwingend erforderlich.

Da bereits die elektrochemische Zelle mit einem Spezialkleber auf die jeweiligen Passivierungsschichten fixiert wurde, bestanden bereits einige Erfahrungen im Umgang mit Klebstoffen (Silikonelastaten). Die Idee war einen Klebstoffkreis um die Nanoelektroden zu legen, um so das Zerfließen der Hexan/Cluster-Lösung zu verhindern. Vorteile für die Verwendung eines solchen Ringes wären die Herstellung beliebig großer Deposition-Flächen und die mögliche Erzeugung kompliziertester Formen gewesen. Der auf einer Heizplatte vorgetrocknete Kleber wurde um einen O-Ring aus Gummi gegeben. Der Klebstoff und der O-Ring wurde als Schablone verwendet, um identische Durchmesser der Klebstoffkreise zu erzeugen. Eine Glaspipette diente der genau Dosierung. Nur wenn die vorgegebene Fläche der Depositionsvorrichtung annähernd identisch ist lassen sich hinter reproduzierbare Ergebnisse mit Hilfe der Goldcluster erzielen. Nach einer Minute auf der Heizplatte wurde der O-Ring entfernt und der auf der Probenoberfläche verbliebene Klebstoffring auf der Heizplatte vollständig ausgehärtet. Danach wurde die Goldcluster-Lösung in den Silikonelastatkreis getropft. Nach dem vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels konnte bereits optisch eine Verfärbung der gesamten Kreisinnenfläche beobachtet werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass Klebstoff-Partikel durch das Lösungsmittel herausgelöst worden sind.

Um eine Lösungsmittelbeständigkeit zu garantieren wurden Quarzglasringe oder spezielle O-Ringe aus Viton als Auflage auf die Probenoberfläche verwendet. Ein Ring (Durchmesser 8mm) wurde in den Bereich um die Nanoelektroden gelegt und mit Goldcluster-Lösung gefüllt. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war, wurde die Anordnung der Goldnanopartikel, unter einem optischen Mikroskop oder SEM begutachtet. Dabei wurden nur im zentralen Bereich des Kreisinneren Monolagen abgeschieden. Die Anzahl der Goldcluster nahm zum Rand hin deutlich zu. Die Wechselwirkungen zwischen Quarzglasring und Partikellösung erzeugen vermutlich eine konkave Tropfenoberfläche. Daher wird das Lösungsmittel im zentralen Bereich des Ringes eher verdunstet und bewegt die schwach gebunden Goldpartikel zum den Randbereichen. Zusätzliche konnte die leichte Auflage des Viton O-Ringes oder des Quarzglasrings teilweise nicht ausreichen, um die Flüssigkeit im Inneren des Kreises zu halten.

Als letzte Erweiterung wurde deswegen eine Teflon-Vorrichtung angefertigt. Seitliche Führungsschienen mit Schraubgewinde ermöglichen das Absenken eines Teflonrohres. Durch das Gewinde kann das aus Teflon gefertigte Rohr mit der notwendigen Kraft auf die Probenoberfläche gedrückt werden. Auf diese Weise soll die Lösung im Rohrinne gehalten werden. Ein versenkter Gummiring am Ende des Rohres verhindert die Zerstörung von Leiterbahnen auf der Probenoberfläche während des Herunterdrehens. Aufgrund von Verfärbungen am Rohrende stellte sich nach dem ersten Versuch heraus, dass die Goldpartikel in das Teflon diffundiert waren. Diese Vermutung konnte anhand von SEM-Aufnahmen bestätigt werden, weil keine Goldpartikel auf der Probenoberfläche zu finden waren.

Aufgrund dieser Erfahrungen wurde dazu übergegangen die Deposition der Goldcluster nur durch einen Tropfen auf die Oberfläche abzuschneiden. Dabei wurde mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette das Volumen des Tropfens und somit die Fläche auf der Probenoberfläche relativ gleich gelassen. Dabei hängt

die genau Fläche des Tropfens von den Wechselwirkungen zwischen Partikel, Lösungsmittel und SiO₂-Oberfläche ab. Für diese Vorgehensweise besteht nur die Schwierigkeit das bei einer Vielzahl von Proben immer annähernd die selbe Stelle betropft werden muss. Ein erzeugen Verlaufen des Tropfens wurde durch eine absolut horizontale Oberfläche gewährleistet. Auf diese Weise abgeschiedene Goldcluster zwischen Nanoelektrodenpaare bildeten die Grundlage für die später folgenden Messungen.

4.3.3 Coulomb-Blockade Messungen in Goldnanostrukturen

Messungen wurden an 5nm Dodecylamin-stabilisierten und Dodecanthiol-stabilisierten Goldcluster und an 2nm Triphenyl-Phosphin-stabilisierten Goldpartikel durchgeführt. In der Literatur ist bekannt, dass insbesondere zuvor durchgeführte SEM-Untersuchungen aufgrund des fokussierten Elektronenstrahls zu Veränderungen in der Strom-Spannungs Charakteristik des Goldclusterverbundes führen können. Der gebündelte Elektronenstrahl injiziert Elektronen in die Ligandenhülle der zu messenden Goldnanopartikel. Aus diesem Grund sind die hier aufgeführten Messergebnisse vor der Charakterisierung der Probe mit Hilfe des SEM durchgeführt worden. Für alle drei Goldcluster-Varianten wurden sowohl Messungen bei Raumtemperatur als auch bei 4Kelvin durchgeführt. Die Untersuchungen zum Strom-Spannungs-Verhalten von Goldnanopartikel zwischen Nanoelektrodenpaare wurden mit Hilfe eines Keithley Messgerätes durchgeführt. Makroskopische Messspitzen mit einem Spitzenradius von circa 50μm dienen der Kontaktierung der jeweiligen Kontaktflächen zweier gegenüberliegender Nanoelektroden. Generell wurden immer alle 15 Nanoelektrodenpaare pro Probe charakterisiert. Auf eine Leiterplatte gebondet und an einem Messstab befestigt wurde die gesamte Probe in einen Helium-Behälter getaucht. Nach außen geführte Kupferleitungen enden in Koaxialverbindungen, die wiederum mit dem Keithley Instrument verbunden sind.

Als Ausgangspunkt für die elektrische Charakterisierung der Goldnanopartikel wurde der Widerstand eines Nanoelektrodenpaares mit einem Abstand von circa 35nm gemessen. Der Wert lag bei mehreren Messungen im einstelligen TΩ-Bereich. Weiterhin wurde davon ausgegangen, dass die durchgeführte statische Messmethode der Goldnanocluster keinen Einfluss auf RC-Zeiten haben wird. Statische Messmethode heißt in diesem Zusammenhang, dass immer erst 10 Sekunden nachdem ein bestimmter Spannungswert angelegt war der Strom gemessen wurde. Die geschlossene theoretische Berechnung der im Design vorliegenden Widerstände und Kapazitäten ist aufgrund der geschichteten Struktur des Dielektrikums nur numerisch möglich. Da die Breite der Leiterbahn deutlich größer ist als ihre Höhe muss die ortsabhängige Leitfähigkeit und der Wellenwiderstand durch den Ansatz der Mikrostreifenleitung errechnet werden. Jedoch führt die Feldberechnung aufgrund von unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Welle innerhalb und außerhalb der Leiterbahn auf ein Eigenwertproblem mit nichttrivialer Lösung. Für eine grobe Abschätzung werden jedoch näherungsweise die Formeln für einen Plattenkondensator und die einfache Formel $R = \frac{\rho \cdot l}{A}$ für den elektrischen Widerstand verwendet. Auf der Basis von $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}$ wird die Kapazität zwischen Nanoelektroden mit einem Abstand von 30nm auf $5.09 \cdot 10^{-20}$ F bestimmt. Dabei besitzt der elektrische Widerstand einen theoretischen Wert von $3.75 \cdot 10^{18}\Omega$.

Nach der theoretischen Betrachtung der Untersuchungs-Plattform wurden 5nm Dodecylamin-stabilisierten Goldnanopartikel in Hexan gelöst und mit einer Verdünnung von $0,7\mu\text{mol/L}$ auf die strukturierte Probenoberfläche getropft. Nach dem vollständigem Verdampfen (ca. 2Tage) des Lösungsmittels wurden die Messungen zuerst bei Raumtemperatur und anschließend bei 4 Kelvin durchgeführt.

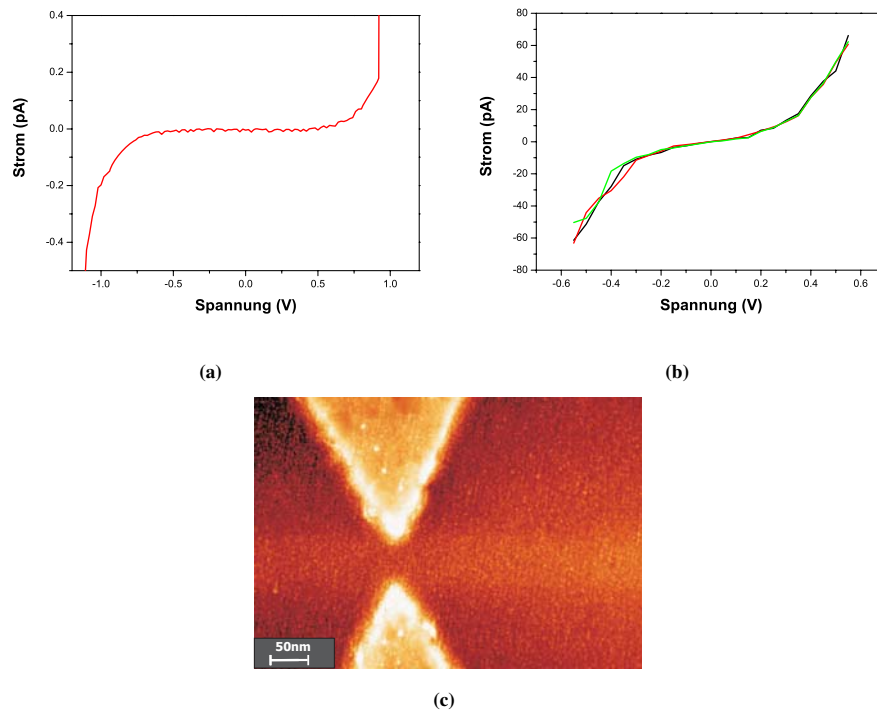


Abbildung 4.8: *I(V)*-Kurven gemessen an 5nm Dodecylamin stabilisierten Goldnanopartikeln.

Abb. a.) Aufgenommene Messkurven bei 4K mit einem Blockade ähnlichem Verhalten zwischen 1,0 und -1,0V.

Abb. b.) Strom-Spannungsverhalten von 5nm Dodecylamin stabilisierten Goldnanopartikeln bei Raumtemperatur.

Abb. c.) Dodecylamin stabilisierte Goldnanopartikel gelöst in Hexan (Verdünnung $0,7\mu\text{mol/L}$) deponiert zwischen einem Nanoelektrodenpaar mit einem Abstand von 42nm.

Die *I(V)*-Kurve zeigt bei Raumtemperatur ein deutliches Tunnel-Verhalten zwischen -0,1V und 0,1V. Das Blockade-Verhalten der gemessenen Proben bei 4K liegt auf der positiven Spannungsseite zwischen

0,8V und 1,2V und bei negativen Spannungswerten liegt die Streubreite der gemessenen Werte zwischen -0,8V und -1,2V. Zwei mögliche Gründe hierfür könnten die Abstände der Cluster zueinander oder die unterschiedliche Kopplung der Cluster an die Nanoelektroden sein. Hinzu kommt eine nicht homogene Verteilung der Clusterdurchmesser, die durch die TEM-Bilder aus Tabelle 4.1 belegt wird. Ausserdem ist an 5nm Dodecylamin-stabilisierten Goldnanopartikeln ein zeitkritisches Verhalten festgestellt wurden. Obwohl das SEM-Bild (siehe Abb. 4.8c.) eine sehr homogen Verteilung von gleichgroßen Partikeln zeigt. Die Aufnahme wurde circa einen Tag nach der Deposition aufgenommen. Aufgrund des instabilen Verhaltens der 5nm Dodecylamin-stabilisierte Goldnanopartikel wurden ebenfalls 5nm Dodecanthiol-stabilisierte Partikel vermessen. Der direkte Vergleich der erzielten Messkurven bei Raumtemperatur und 4K ist in Abb. 4.9a.) erkennbar.

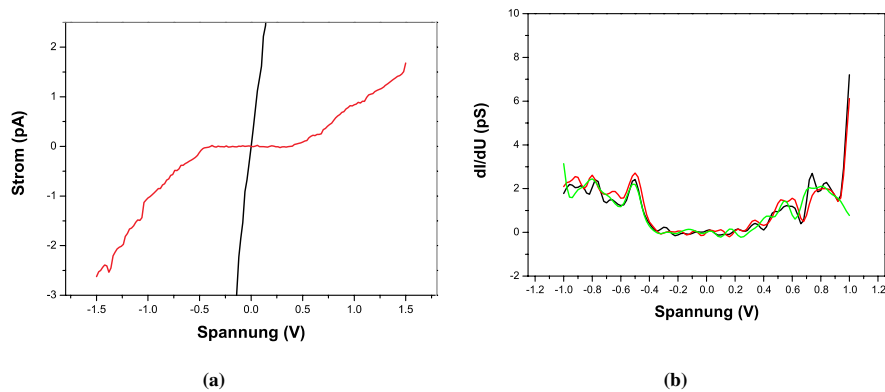


Abbildung 4.9: Strom-Spannungsverhalten gemessen an 5nm Dodecanthiol stabilisierten Goldnanoclustern.

Abb. a.) Direkter Vergleich der $I(V)$ -Kurven zwischen Raumtemperatur und 4K. Bei 4K wird der Strom in dem Bereich zwischen 0,5V und -0,5 V unterdrückt.

Abb. b.) Am selben System gemessene und später abgeleitete $I(V)$ -Kurven ergeben zwei sprunghafte Änderungen in der Leitfähigkeit sowohl im negativen als auch im positiven Spannungsbereich.

Um ein mögliches quantisiertes $I(V)$ -Verhalten zu erkennen wurde die erste Ableitung der Strom-Spannungskurve bei 4Kelvin erzeugt. Der gegenüber der Spannung aufgetragene Leitwert zeigt zwei deutliche Maxima im Bereich von -0,45V und 0,45V. Ein zweites Maximum ist auf der positiven Abzisse im Bereich um die 0,5V erkennbar. Aufgrund dieser sprunghaften Leitwertänderung kann ein quantisiertes Stromverhalten angenommen werden. Die Kurven wurden dabei an Geometrien gemessen, wie sie in Abb. 4.10 a.) ersichtlich sind. Clusteranordnungen wie in Abb. 4.10 b.) und c.) wurde nicht vermessen. Sie heben die optimierte Anordnung der Cluster hervor, die für weitere Messungen zur Verfügung stehen.

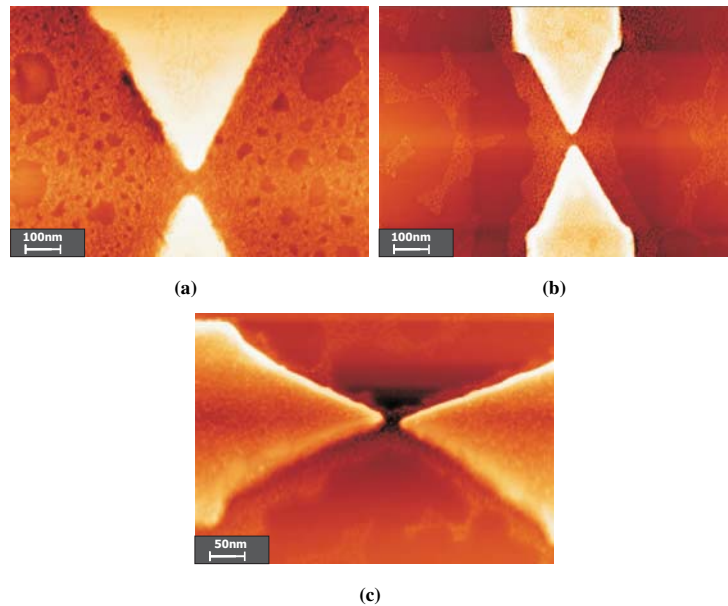


Abbildung 4.10: SEM-Aufnahmen von Dodecanthiol stabilisierten 5nm Goldnanopartikeln zwischen Nanoelektroden in unterschiedlicher Verdünnung deponiert.

Abb. a.) Eine nicht vollständig geschlossene Monolage von Goldnanopartikeln wird durch die Deposition einer $0,7\mu\text{mol/L}$ Verdünnung mit Hexan realisiert.

Abb. b.) Die Reduzierung der Verdünnung auf $0,14\mu\text{mol/L}$ verursacht, dass sich die Goldnanopartikel größtenteils nur zwischen den Nanoelektroden anordnen.

Abb. c.) SEM-Aufnahme unter 30° Neigungswinkel aufgenommen.

Als letzte Goldnanopartikel-Sorte wurden 2nm Triphenyl-Phosphin stabilisierte Cluster vermessen. Bei diesen Goldclustern sollte aufgrund ihrer geringen Eigenkapazität schon bei Raumtemperatur ein Coulomb-Blockade Verhalten beobachtbar sein. Bei den hier gezeigten Clustern ist der Blockade Bereich aufgrund der kleineren Gesamtkapazität bei 4Kelvin deutlich ausgeprägter. In diesem Fall war jedoch die Größenverteilung der synthetisierten Cluster zu groß um bei Raumtemperatur Coulomb-Blockade nachzuweisen.

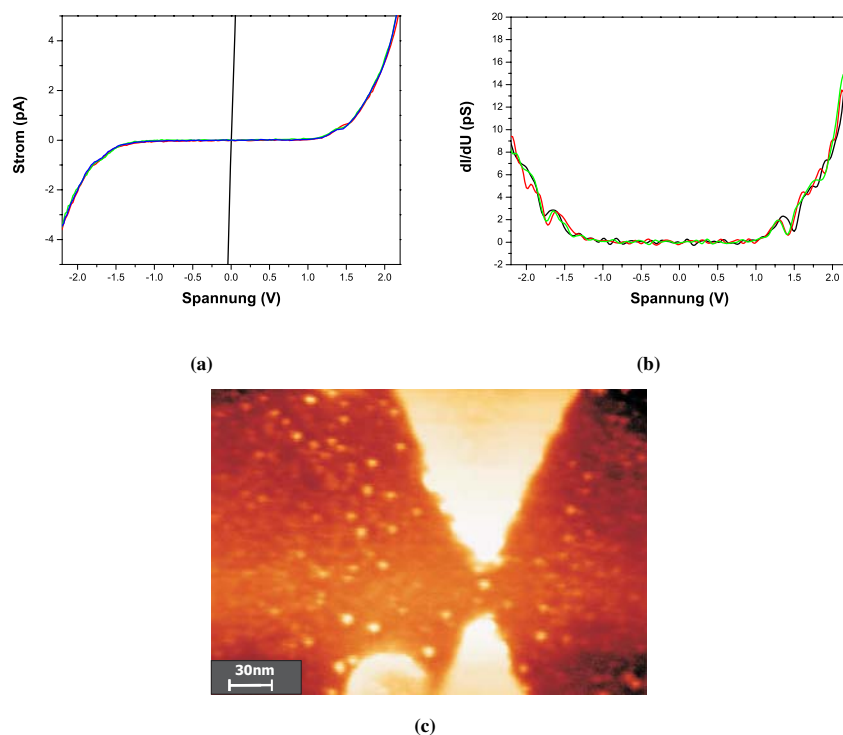


Abbildung 4.11: Messungen an 2nm Triphenyl-Phosphin stabilisieren Goldnanopartikeln bei Raumtemperatur und 4K.

Abb. a.) Vergleich zwischen Messungen bei Raumtemperatur und 4K. Deutlich erkennbar ist der Bereich der Blockade zwischen 1,0V und -1,0V.

Abb. b.) Die Ableitung der Strom-Spannungs-Kurve gibt eine Aussage über sprunghafte Änderung in der Leitfähigkeit. Anhand dieser Graphik zu sehen bei 1,5V und -1,5V.

Abb. c.) SEM-Aufnahme eines Nanoelektrodenpaares mit selbstorganisierten 2nm Triphenyl-Phosphin stabilisierten Goldnanopartikel. Gelöst in Dichlormethan und mit einer Verdünnung von 0,7 $\mu\text{mol/L}$ auf das Substrat deponiert.

Die erste Ableitung der gemessenen $I(V)$ -Kurve bei 4Kelvin zeigt ebenfalls einen sprunghaften Anstieg des Leitwertes bei -1,5V und 1,5V. Das unten aufgezeigte SEM-Bild verdeutlicht die Anordnung der vermessenen Cluster zwischen einem Elektrodenpaar. Dabei fällt auf, dass die Größenverteilung der Goldpartikel zu groß ist, um Coulomb-Blockade Verhalten bei Raumtemperatur beobachten zu können.

4.4 Diskussion

Die Abscheidung von gelösten Goldnanopartikeln unterschiedlicher Größe wurde durch den Einsatz verschiedener Depositionsvorrichtungen optimiert. Dabei wurde festgestellt, dass jegliche Depositionsvorrichtung (O-Ring aus Gummi oder Viton, Quarzglasring oder Kleberand) die Selbstorganisationseigenschaften der Goldnanopartikel negativ beeinflusst. Auf diese Weise konnten nur unregelmäßige und un reproduzierbare Schichten als Goldnanopartikel gewonnen werden. Die reproduzierbare Herstellung von einzelnen Schichten wurde über ein μL genaues Tropfenvolumen und eine exakt einstellbare Konzentration der Cluster-Lösung realisiert. Zur Deposition wurde eine Eppendorf-Pipette verwendet und darauf geachtet, dass die Probe auf einer absolut senkrechten Fläche gelagert wurde. Dies verhindert die unkontrollierbare Abscheidung von Goldnanopartikel durch Tropfenwanderung auf der Substratoberfläche. Die exakten Werte für Tropfenvolumen und Goldcluster-Konzentration wurden anhand von Depositionversuchen auf unstrukturierten SiO_2 Substraten durch Begutachtung unter dem SEM herausgefunden. Bei Untersuchungen Goldnanopartikel auf bereits strukturierte Oberflächen abzuscheiden wurden Unterschiede im Depositionsverhalten der verwendeten Clustersorten deutlich. 2nm Triphenyl-Phosphin-stabilisierte Cluster oder 5nm Dodecylamin-stabilisierte Partikel erzeugten zwischen Nanoelektrodenpaare bei optimaler Konzentration von $0,7\mu\text{mol/L}$ und einem Tropfenvolumen von $20\mu\text{L}$ einen homogenen Teppich aus einzelnen Partikeln. Eine weitere Verdünnung erzeugte die Ausbildung von unkontrollierbaren freien Bereichen in dem zuvor geschlossenem Goldnanopartikel-Teppich. Wurde jedoch die Verdünnung von 5nm Dodecanthiol-stabilisierten Partikeln (in Hexan gelöst) auf $0,14\mu\text{mol/L}$ herabgesetzt, konnte eine vorwiegende Anlagerung an den Goldleiterbahnen und Nanoelektroden beobachtet werden. Dieses Phänomen ist teilweise durch die starken Wechselwirkungen zwischen Ligandenhülle und Goldleiterbahn erklärbar. Aufgrund dieser positiven Eigenschaft wurde für Dodecanthiol-stabilisierten Partikeln die ganzflächige Herstellung eines Goldcluster-Teppichs durch eine nur im Bereich der Nanoelektroden befindliche Goldclusterabscheidung abgelöst (siehe Abb. 4.10).

Anhand der durchgeführten Depositions-Untersuchungen wurden zwei entscheidene Aspekte für spätere Messungen festgelegt. Unabhängig von der Ligandenhülle zeigten alle auf einer SiO_2 -Oberfläche verankerten Goldpartikel nach einigen Tagen instabiles Verhalten. Die kollabierten Goldnanopartikel bildeten Konglomerate, welche mit der Zeit an Größe zunahmen. Dieser Effekt wurde am Beispiel von Dodecylamin-stabilisierten Clustern nachgewiesen (siehe Abb. 4.6). Messungen an kontaktierten Goldnanopartikel jeglicher Sorte wurden daher nur an maximal zwei Tage alten Proben durchgeführt. Weiterhin wurden zwischen Nanoelektroden deponierte Goldnanocluster erst elektrisch charakterisiert und anschließend unter dem SEM begutachtet. Dies verhindert eine Injizierung von Elektronen in die Ligandenhülle verursacht durch den gebündelten Elektronenstrahl des SEM.

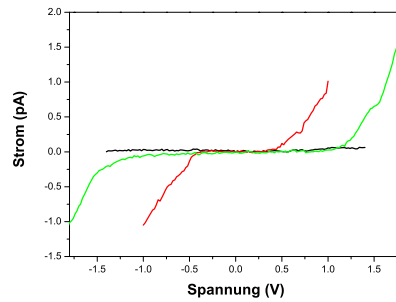


Abbildung 4.12: Vergleich von durchgeführten Messungen bei 4Kelvin (5nm Cluster (rote Kurve), 2nm Cluster (grüne Kurve) und ohne Goldnanocluster (schwarze Kurve)).

In der Graphik werden 2nm und 5nm große Goldnanopartikel miteinander verglichen. Weiterhin wird die Strom-Spannungs-Kurve für ein Elektrodenpaar mit einem Abstand von circa 35nm ohne Goldcluster dargestellt. Der elektrische Widerstand zwischen den Nanoelektroden konnte so auf einen einstelligen TΩ Bereich festgelegt werden. Werden Messungen an Goldclusteranordnungen durchgeführt ändert sich der Widerstand auf einige GΩ, was mit Literaturwerten vergleichbar ist.

2nm Triphenyl-Phosphin-stabilisierte Cluster zeigen eine Unterdrückung des Stromes in dem Bereich zwischen 1,0V und -1,0V. Bei 5nm Dodecanthiol-stabilisierten Clustern liegt dieser Bereich bei 0,4V und -0,4V. Die Reduzierung der Schwellspannung bei steigendem Partikeldurchmesser wurde bereits in anderen Veröffentlichungen an vergleichbaren Goldnanoclustern beobachtet [146]. Jedoch weist der direkte Vergleich der erzielten Schwellspannungen für die unterschiedlichen Goldnanopartikel auf einen zu grossen Blockade Bereich hin.

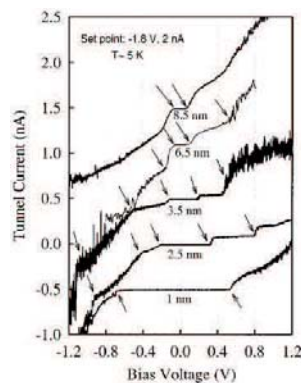


Abbildung 4.13: Messungen bei 5Kelvin durchgeführt für Goldnanopartikel mit unterschiedlichen Durchmessern [146].

Der direkte Vergleich zwischen den erhaltenen Messkurven (siehe Abb. 4.12) und den veröffentlichten Kurven (siehe Abb. [146]) verdeutlicht den Unterschied im Blockade Bereich der angelegten Spannung. Der während der Messungen erzielte Blockade-Bereiche von -0,4V bis 0,4 für 5nm kleine Goldnanopartikel ist mehr als doppelt so gross, wie vergleichbare Literaturwerte. Für den Fall der 2nm Cluster sieht es ähnlich aus. Einen Einfluss auf die erzielten Messwerte hat der Unterschied im Versuchsaufbau. Die Messwerte aus Abb. 4.13 wurden mit Hilfe von STM Messungen erzeugt. Im Gegensatz zu dem lateral erzeugten Punktkontakt zwischen Goldcluster und Nanopartikel wurden jedoch die realisierten Messwerte durch horizontal verlaufende Goldclusteranordnungen erzielt. Sehr viel wahrscheinlicher jedoch ist die Tatsache, dass die Goldcluster unterschiedlich stark untereinander und insbesondere an den Nanoelektroden gekoppelt sind. Da hierüber kaum Literaturstellen vorhanden sind, versucht die nachstehende Graphik die angesprochene Problematik zu verdeutlichen.

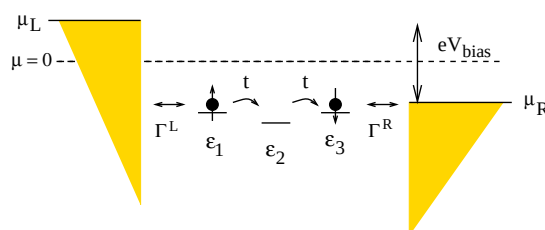


Abbildung 4.14: Schematisch dargestellt sind zwei Elektroden. Eine angelegte Spannung eV_{bias} sorgt für einen Stromfluß durch die kontaktierten Goldnanopartikel. Dabei wird ihr Kopplungsfaktor an die Nanoelektroden als Γ_L und Γ_R bezeichnet [147].

Zwischen zwei Nanoelektroden kontaktierte Partikel werde aufgrund einer angelegten Spannung eV_{bias} mit Strom durchflossen. Dabei werden die jeweiligen Energieniveaus in denen sich die Nanocluster befinden als ϵ abgekürzt. Die Kopplung der Goldnanopartikel an die Elektroden wird als Γ_L und Γ_R bezeichnet und hängt von der Ligandenhülle und der chemischen Bindung zwischen Ligandenhülle und Nanoelektrode ab. Wichtig in diesem Zusammenhang ist zum Beispiel die Orientierung der Molekülorbitale oder ihre Elektronendichte. Eine große Kopplung ist identisch mit einem kleinem Abstand zwischen Nanopartikel und der jeweiligen Elektrode. Erste theoretische Berechnungen zeigen, dass der Blockade Bereich mit steigender Kopplung abnimmt [147]- [150]. Dies würde die hier experimentell erzielten Messwerte erklären.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Deposition von Goldpartikel zwischen Nanoelektroden wurde anhand von drei unterschiedlichen Partikelvarianten durchgeführt. Zum Einsatz kamen 5nm kleine Dodecanthiol-stabilisierte, 5nm Dodecylamin-stabilisierte und 2nm Triphenyl-Phosphin-stabilisierte Goldcluster. Ihre elektrische Kontaktierung basierte auf den bereits im vorherigen Kapitel vorgestelltem Design. Horizontal angeordnete

Nanoelektroden mit einem Abstand von circa 30nm dienten zur elektrischen Kontaktierung von selbstorganisierten Goldnanopartikel-Monolagen. Es wurden sowohl Messungen bei Raumtemperatur als auch im Tieftemperaturbereich bei 4Kelvin durchgeführt. Die für beide Temperaturen durchgeführte statische Messmethode eliminiert den Einfluss von RC-Zeiten, da immer erst nach 10Sekunden der erzielte Stromwerte gespeichert wird.

Die reproduzierbare Abscheidung einer einzelnen Lage aus Goldnanopartikel wurde über drei unterschiedliche Wege versucht. Ein manuell hergestellter Kleberand aus Silikonelastat schied aufgrund seiner chemischen Unbeständigkeit gegenüber dem verwendeten Lösungsmittel, in dem die Partikel gelöst waren, aus. Sowohl eigens hergestellte Quarzglasringe, O-Ringe aus Gummi oder Viton und eine aus Teflon hergestellte Depositions-Vorrichtung beeinflussten die Selbstorganisations-Eigenschaften der verwendeten Goldclusterlösungen negativ. Teilweise diffundierten die Goldnanopartikel in das Material oder die Ringe sorgten für eine konkave Tropfenoberfläche, was für eine inhomogene mehrlagige Abscheidung der Goldcluster sorgte. Aus diesem Grund wurden letzten Endes die unterschiedlichen Goldclusterlösungen mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette und einem auf den μL genau einstellbaren Volumen auf die Probeoberfläche getropft. Die exakten Prozessparameter zur Abscheidung der verwendeten Partikel als Monolage wurden über Konzentrationsvariationen angepasst. Nach der Deposition der Lösung und dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden die unterschiedlichen Proben mit Hilfe des SEM und AFM untersucht. Für 2nm Triphenyl-Phosphin-stabilisierte Cluster oder 5nm Dodecylamin-stabilisierte Partikel wurde eine Konzentration von $0,7\mu\text{mol/L}$ und einem Tropfenvolumen von $20\mu\text{L}$ als idealer Startwerte für einen homogenen Teppich aus einzelnen Partikeln herausgefunden. Durch die Verdünnung von 5nm Dodecanthiol-stabilisierten Partikeln (in Hexan gelöst) auf $0,14\mu\text{mol/L}$ konnte eine vorwiegende Anlagerung an den Goldleiterbahnen und Nanoelektroden erzielt werden.

Ein weiteres Ergebnis dieser Untersuchungen war die Feststellung des zeitkritischen Verhaltens der abgeschiedenen Cluster. Durch zeitlich versetzte Aufnahmen von abgeschiedenen Goldpartikeln auf einer SiO_2 -Oberfläche konnten zunehmend Konklomere beobachtet werden. Dies wird auf das teilweise Kollabieren der Ligandenhülle zurückgeführt.

Strom-Spannungs-Verhalten von Dodecanthiol, Dodecylamin und Triphenylphosphin-stabilisierte Partikelanordnungen (maximal 8 Partikel) zwischen Nanoelektroden wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 4Kelvin vermessen. Tunnel-Charakteristiken wurden bei Raumtemperatur in allen Fällen festgestellt. Weiterhin wurde für 5nm kleine Partikel bei 4Kelvin eine deutliche Stromunterdrückung im Bereich zwischen 0,5V und -0,5V festgestellt. Aufgrund von Unterschieden in der Partikelgröße wurde ein identisches Verhalten auch bei 0,3V und -0,3V beobachtet. 2nm Cluster zeigten Blockade Verhalten bei Spannungswerten zwischen 1,0 und -1,0V. Sichtbar sind ebenfalls Maxima des Leitwertes, der durch die erste Ableitung der Strom-Spannungs-Kurven zu erhalten ist. Dieses Verhalten ist bei allen drei Partikelsorten erkennbar. Da in allen Fällen mehrere Goldnanopartikel-Zusammenschlüsse mit einer gewissen Größenverteilung elektrisch charakterisiert wurden, ist ein direkter Nachweis für einen quantisierten Stromfluss durch die verwendeten Cluster nicht möglich gewesen.

Für zukünftige Arbeiten ist sicherlich die Reduktion der Größenverteilung der hergestellten Goldnanopartikel eine Herausforderung. Notwendig wird ein absolut einheitlicher Partikeldurchmesser, wenn

die Partikel als elektronisches Bauelement Verwendung finden sollen. Für diese Aufgabe zeichnet sich insbesondere die Benutzung der Dodecanthiol-stabilisierten 5nm kleinen Goldnanopartikel ab. Aufgrund von SEM-Aufnahmen wurde eine bevorzugte Anlagerung der Cluster an zuvor strukturierte Gold-Leiterbahnen festgestellt. Die Deposition dieser Clustersorte wurde soweit optimiert, dass sich nur zwischen den Nanoelektrodenpaare (Abstand 30nm) Anordnungen aus Dodecanthiol-stabilisierten Clustern abscheiden lassen. Bei einer deutlichen Verkleinerung der Lücke zwischen den Nanoelektroden ist es bestimmt möglich noch weniger oder vielleicht nur einen einzelnen Cluster zu kontaktieren. Die Herstellung solch kleiner Abstände kann sowohl über die Elektronenstrahl-Lithographie als auch über Elektromigration erfolgen. Die Reduzierung der Elektrodenabstände durch Benutzung des neuen Elektronenstrahl-Lithographie-System lässt eine weitere Abstandsverkleinerung sicher bis auf 5nm zu, was je nach Clustergröße (inklusive Ligandenhülle) nur noch ein bis zwei Partikeln entspricht.

Kapitel 5

Ein Blick in die Zukunft

Zum Schluss dieser Arbeit werden die drei erarbeiteten Herstellungsrouten, die template basierte Abscheidung von neuartigen Materialien mit erhöhter Funktionalität, die Nanostrukturierung mittels selbstorganisierter Diblock-Copolymer Mizellen und die Herstellung von Nanoelektroden zur Kontaktierung von Makromolekülen oder Nanoclustern, gegenüber gestellt. Mit Hilfe der realisierten Prototypen wird ein Blick in die Zukunft gewagt, um Vor- und Nachteile aufzuzeigen, welche Technik sich vielleicht im industriellen Umfeld durchsetzen könnte. Sicherlich sind nicht alle zur Umsetzung der erzielten Ergebnisse in eine industrielle Anwendung notwendigen Probleme gelöst, manche möglicherweise noch gar nicht bekannt. Aber da der enorme Entwicklungsdruck hin zu immer kleineren Strukturen Triebfeder für neue Entwicklungen im Bereich der Arbeitsspeicher ist, werden vielleicht schon in wenigen Jahren neuartige Funktionsweisen in die nächste Bauteilgeneration integriert werden.

Die problemlose Einbindung von neuen resistiv schaltenden Materialien mit erhöhter Funktionalität in eine Crossbar-Architektur innerhalb bereits vorhandener CMOS-Prozesse könnte in kürzester Zeit umgesetzt werden. Dies macht Crossbar-Strukturen zu der industrienächsten Umsetzung innerhalb dieser Arbeit. Die eingefahrene Herstellungsrouten zur Realisierung von Crossbar-Strukturen basiert nur auf Verfahren, die bereits im industriellen Maßstab eingesetzt werden. Weiterhin erlaubt die eingefahrene Herstellungsrouten die flexible Einbindung neuer in Frage kommender Materialsysteme. Herausragende Eigenschaften dieser Speichervariante sind das nicht flüchtige Speicherverhalten und die Tatsache, dass mehrere Zustände ausgelesen werden können („multilevel-switching“). Nur die Ausbeute an schaltfähigen Kreuzungspunkten und deren Langzeitstabilität sind noch zu optimieren, offensichtlich ein lösbares Problem.

Der lithographische Prozess ist, auch in Zukunft, aus der Bauteilherstellung nicht wegzudenken. Jahrzehnte lange Optimierungen stützen dieses Verfahren. Der Auszug aus der ITRS-Roadmap (siehe Einleitung) unterstreicht die Tatsache, dass die Lithographie eine der Schlüsseltechnologien sein wird, um die weitere Integration voranzutreiben. Für kleinere Strukturen wird ein steigender Aufwand an lithographischen Prozessen akzeptiert werden müssen. Mit immer kleiner werdenden Strukturen werden allerdings die Kosten dieses Verfahrens exponentiell ansteigen und letztlich limitierend sein. Der Vorteil der Selbstorganisation, der in der Herstellungsrouten zur Deposition von Diblock-Copolymer Mizellen

(„Bottom-Up“ Verfahren) aufgezeigt wurde, könnte eingesetzt werden, um die Kosten (Maskenherstellung, Aufwand) für lithographische Prozesse deutlich zu minimieren und trotzdem eine Reduzierung der Strukturdimensionen zu bewerkstelligen. Um dies zu realisieren ist es vorstellbar möglichst viele Strukturen mittels optischer Lithographie zu erzeugen. Nur an den Stellen, an denen unbedingt kleinste Strukturen notwendig sind, würden Strukturen durch Diblock-Copolymer-Mizellen selektiv erzeugt werden. Der Einsatz von selbstorganisierten Mizellen würde die Strukturierung von großflächigen Elementen bis hin zu ganzen Wafern ermöglichen. Denkbar ist aber auch die Herstellung kleinster Strukturen innerhalb eines bestehenden Designs mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie. Mit Hilfe dieser Herstellungsmethode lassen sich leicht identische Dimensionen wie mit Diblock-Copolymer Mizellen bereitstellen. Nachteilig bei der direkten Strukturierung des Fotolackes durch einen Elektronenstrahl ist das sequentielle Abrastern der zu belichtenden Strukturen. Dieser Nachteil wird jedoch durch eine programmierbare Strahlführung ausgeglichen. Weiterhin vorteilhaft ist die Tatsache, dass sehr viele Fotolack-Systeme und jahrelange Erfahrung auf dem Gebiet der Elektronenstrahl-Systeme vorhanden sind. Weiterhin könnte die Elektronenstrahl-Lithographie leicht in bereits vorhandene Herstellungsabläufe eingefügt werden. Die Kosten des jeweiligen Prozesses werden die Entscheidung bringen welches Verfahren, die Nanostrukturierung mittels selbstorganisierter Diblock-Copolymer Mizellen oder mit Hilfe von Elektronenstrahl-Lithographie, für die industrielle Fertigung denkbar ist. Der Einsatz eines Arbeitsspeichers auf der Basis eines Einzel-Elektron-Transistors mit dem Wirkungsprinzip der Coulomb-Blockade, welches Ziel der letzten Herstellungsrouten war, ist in der Massenproduktion nur schwer vorstellbar. Dabei ist nicht außer Acht zu lassen, dass bereits an vielen kommerziell erhältlichen Anwendungen (Sensor, Elektrometer und Mikroskop) gearbeitet wird. Für diese Spezial-Bauelemente ist jedoch die Beschränkung der Arbeitstemperatur, die sofern größere Nanopartikel verwendet werden bei ungefähr 4K liegen sollte, nicht relevant. Sie macht aber den Einsatz in einem handelsüblichen PC unmöglich. Wäre es jedoch möglich homogene Partikel im Bereich von 2nm reproduzierbar herzustellen und zu integrieren, so würde auch ein Einsatz bei Raumtemperatur in greifbare Nähe rücken. Zu lösen wäre dann die Herausforderung, dass der physikalische Effekt der Coulomb Blockade keinen Verstärkungsfaktor beinhaltet, was das Detektieren von kleinsten Strömen erforderlich macht, um die gespeicherten Informationen auslesen zu können. Es ist kein Hindernis abzusehen, dass einer Realisierung grundsätzlich im Wege steht, ganz im Gegenteil. Damit wird eine entscheidende Verkleinerung der Strukturen möglich sein. Deutlich attraktiver würde die industrielle Umsetzung werden, wenn es möglich wäre, innerhalb eines kontaktierten Partikels mehrere (idealerweise unendlich viele) Informationen zu speichern. Denkbar wäre der Ansatz von „Quanten-Logik“ d.h. der treppenförmige Verlauf der $I(V)$ -Kennlinie muss ausgelesen werden. Je nachdem welcher Zustand im System besetzt ist (erkennbar an dem jeweiligen Stufen-Niveau) könnten mehrere Informationen ausgelesen werden. Hier existieren bereits erste theoretische Untersuchungen, die besagen, dass sogar ein Einsatz von homogenen Nanopartikel-Anordnungen für Quanten-Logik-Schaltungen möglich ist. Diese Tatsache hätte eine deutliche Reduzierung des Kontaktierungsaufwandes und damit der Herstellungskosten zur Folge, weil nicht mehr einzelne Nanopartikel sondern Partikel-Anordnungen mit größeren Dimensionen adressiert werden könnten.

Vielleicht besteht die Zukunft aber auch in einer Kombination aus allem. Über Elektronenstrahl-Lithographie hergestellte Crossbar-Strukturen, die einen Molekül-Verbund, als schaltbare Elemente, adressieren.

Literaturverzeichnis

- [1] ITRS
International Technology Roadmap For Semiconductors 2003 Edition
<http://www.itrs.net/Common/2003ITRS/Home2003.htm>
- [2] R. WASER:
Nanoelectronics and Information Technology- Advanced Electronic Materials and Novel Devices
Wiley-VCH (2003)
- [3] R. SEZI, A. WALTER, A. MALTENBERG, J. SCHUMANN, M. KUND, C. DEHN:
Organic materials for High-Density Non-Volatile Memory Applications
IEEE (2003)
- [4] N.A. MELOSH, A. BOUKAI, F. DIANA, B. GERARDOT, J.R. HEATH:
Ultrahigh-Density Nanowire Lattices and Circuits
Science Vol.300, 112-114, (2003)
- [5] D. KAHNG, S. M. SZE:
A floating gate and its application to memory devices
Bell System Technology Journal Vol.46, 1288, (1967)
- [6] R. SEZI:
Organic Materials for High-Density Non- Volatile Memory Applications
IEEE, No.2 (2003)
- [7] daedalus.caltech.edu/julie/floating_gate.jpg
Stand (05/2006)
- [8] C. KITTEL:
Einführung in die Festkörperphysik
Oldenbourg Verlag, (2005)
- [9] T.W. HICKMOTT:
Impurity Conduction and Negative Resistance in Thin Oxide Films
Journal of Applied Physics Vol.35, 2118-2122, (1964)
- [10] R.R. VERDERBER, J.G. SIMONS:
New Thin-Film Resistive Memory
Radio and Electronic Engineering Vol.34, 81-85, (1967)
- [11] G. DEARNALEY, D. V. MORGAN, A. M. STONEHAM:
A model for filament growth and switching in amorphous oxide films
Journal of Non-Crystalline Solids Vol.4, 593-612, (1970)

-
- [12] K. SZOT, W. SPEIER, G. BIHLMAYER, R. WASER:
Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃
Nature Materials Vol.5, 312-320, (2006)
- [13] H. PAGINA, N. SOTIK:
Bistable switching in Electroformal Metal-Insolatur-Metal Devices
Physical Status Solidi (a) Vol.108, 11-30, (1998)
- [14] M.N. KOZICKI, M. MITKOVA, J. ZHU, M. PARK:
Nanoscale Phase Separation in Ag-Ge-Se Glasses
Microelectronic Engineering Vol.63, 155-159, (2002)
- [15] M. MITKOVA, M.N. KOZICKI:
Silver Incorporation in Ge-Se Glasses Used in Programmable Metallization Cell Devices
Journal of Non Crystalline Solids Vol.299, 1023-1027, (2002)
- [16] M.N. KOZICKI, M. MITKOVA, M. PARK, M. BALAKRISHNAN, C. GOPALAN:
Information Storage Using Nanoscale Electrodeposition of Metal in Solid Electrolytes
Superlattices and Microstructures Vol.34, 459-465, (2004)
- [17] M. MITKOVA, M.N. KOZICKI, H.C. KIM, T.L. ALFORD:
Local Structure Resulting from Foto- and Thermal Diffusion of Ag in Ge-Se Thin Films
Journal of Non Crystalline Solids Vol.338, 552-556, (2004)
- [18] M. MITKOVA, M.N. KOZICKI, H. KIM, T.L. ALFORD:
Thermal and Photodiffusion of Ag in S-rich Ge-S amorphous Films
Thin Solid Films Vol.449, 248-253, (2004)
- [19] J.C.Y. WANG, M. MITKOVA, D.G. GEORGIEV, S. MAMEDOV AND P. BOOLCHAND:
Thermal and Photodiffusion of Ag in S-rich Ge-S amorphous Films
Thin Solid Films Vol.449, 248-253, (2004)
- [20] P. BOOLCHAND, W.J. BRESSER:
silver ions and glass formation in solid electrolytes
Nature Vol.410, 1070-1073, (2001)
- [21] M. MITKOVA, M.N. KOZICKI, H.C. KIM, T.L. ALFORD:
Crystallization Effects in Annealed Thin Ge-Se Films Photodiffused with Ag
Journal of Non Crystalline Solids, article in press
- [22] M.N. KOZICKI, M. MITKOVA, J.P. ABEROUEUETTE:
Nanostructure and Applications of Solid Electrolytes and Surface Electrodeposits
Physica E Vol.19, 161, (2003)
- [23] T. HARTMANN:
Diplomarbeit: Electrical Characterisation of Oxides
Infineon Technologie GmbH München, (2005)
- [24] E. RUTKOWSKI:
Dissertation: Molecular Electronics
Infineon Technologie GmbH München, (2005)
-

-
- [25] R. OLIGSCHLAEGER, S. SZOT, S. KATHÄUSER, R. WASER:
Resistive Switching in $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ Thin Films
Deutsche Physiker Gesellschaft- Frühjahrstagung, Berlin, (2005)
- [26] R. OLIGSCHLAEGER, R. MEYER, S. KARTHÄUSER, R. DITTMANN, R. WASER:
Resistive Switching and Data Reliability of Epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films
Applied Physics Letters Vol.88, 042901, (2006)
- [27] J.R. CONTRERAS, H. KOHLSTEDT, A. PETRARU, A. GERBER, B. HERMANN, H. HASELIER,
N. NAGARAJAN, J. SCHUBERT, U. POPPE, C. BUCHAL, R. WASER:
Improved $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ film quality on $SrRuO_3/SrTiO_3$ substrates
Journal of Crystal Growth Vol.277, 210-217, (2005)
- [28] S. CLEMENS:
Diplom-Arbeit: Untersuchungen zum Nano-Lift-Off-Prozess für die Herstellung von Titanoxidstrukturen als Keime ferroelektrischer Perowskite im Sub-100nm-Bereich
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, (2003)
- [29] S.BÜHLMANN, P. MURALT, S. VON ALLMEN:
Lithography-modulated self-assembly of small ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$ single crystals
Applied Physics Letters Vol.84, 2614-2616, (2004)
- [30] D.P. MANCINI, K.A. GEHOSKI, E. AINLEY, K.J. NORDQUIST, D.J. RESNICK:
Hydrogen silsesquioxane for direct electron-beam patterning of step and flash imprint lithography templates
Journal of Vacuum Science and Technology B Vol.20, 2896-2901, (2002)
- [31] M.J. WORD, I. ADESIDA, P.R. BERGER:
Nanometer-period gratings in hydrogen silsesquioxane fabricated by electron beam lithography
Journal of Vacuum Science and Technology B Vol.21, 12-15, (2003)
- [32] M. KRÄMER:
Dissertation: Nanostrukturierung von TMP-Bauelementen
Forschungszentrum Jülich, (2004)
- [33] S. TRELLENKAMP:
Dissertation: Entwicklung und Charakterisierung vertikaler Double-Gate-MOS-Feldeffekt-Transistoren
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, (2003)
- [34] R. BANEY, M. ITOH, A. SAKAKIBARI, T. SUZUKI:
Silsesquioxane
Chemical Review Vol.95, 1409-1430, (1995)
- [35] H. NAMATSU, Y. TAKAHASHI, K. YAMAZAKI, T. YAMAGUCHI, M. NAGASE, K. KURIHARA:
Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations
Journal of Vacuum Science and Technology B Vol.16, 69-76, (1998)
- [36] S. KARTHÄUSER, S. KRONHOLZ, R. WASER:
MOLMEM- Höchstintegrierte molekularelektronische Speicherbausteine
Forschungszentrum Jülich, (2005)
-

-
- [37] S. CLEMENS, T. SCHNELLER, R. WASER, A. RÜDIGER, F. PETER, S. KRONHOLZ:
Integration of ferroelectric lead titanate nanoislands for direct hysteresis measurements
Applied Physics Letters Vol.87, 142904, (2005)
- [38] Y.K. SIEW, G. SARKAR, X. HU, A. SEE, C.T. CHUA:
Thermal Curing of Hydrogen Silsesquioxane
Journal of Electrochemistry Society Vol.147, 335-339, (2000)
- [39] S.K. SINGH, A.A. KUMBHAR, R.O. DUSANE:
Repairing plasma-damaged low-k HSQ films with trimethylchlorosilane treatment
Materials Science and Engineering B, online (2005)
- [40] S.W. CHUNG, J.H. SHIN, N. PARK, J. PARK:
Dielectric Properties of Hydrogen Silsequioxane Films Degraded by Heat and Plasma Treatment
Japanese Journal of Applied Physics Vol.38, 5214-5219, (1999)
- [41] M.G. ALBRECHT, C. BLANCHETTE:
Material Issues with thin Film Hydrogen Silsequioxane low k dielectrics
Journal of Electrochemistry Society, Vol.145, 4019-4022, (1998)
- [42] W. LUI, C. YANG, W. CHEN, B. DAI, M. TSAI:
The structural transformation and properties of spin-on poly(silsequioxane) films by thermal curing
Journal of Non-Crystalline Solids Vol.311, 233-240, (2002)
- [43] S.K. HONG, Y.H. YOON, Y. BACK, C. LEE, C.S. HWANG:
Intermetal dielectric process using spin-on glass for ferroelectric memory devices having $SrBi_2Ta_2O_9$ capacitors
Journal Materials Research Society Vol. 15, 2822-2829, (2000)
- [44] R. W. SCHWARTZ, T. SCHNELLER, R. WASER:
Chemical solution deposition of electronic oxide films
Comptes Rendus Chimie Vol.7, 433-437, (2004)
- [45] S. CLEMENS, S. RÖHRIG, A. RÜDIGER, T. SCHNELLER, R. WASER:
Variable Size and Shape Distribution of Ferroelectric Nanoislands by Chemical Mechanical Polishing
Small Vol.2, 500-502, (2006)
- [46] J. P. SPATZ, M. NÖLLER, P. ZIEMANN:
Nanolithographie mit selbstorganisierenden Masken
Physikalische Blätter Vol.55 Nr.12, 49-52, (1999)
- [47] UNIVERSITÄT ULM:
Abteilungsbericht 1998 der Abteilung Festkörperphysik der Universität Ulm
<http://www.uni-ulm.de/fkp/verichte/iic1/iic1.htm>
- [48] T. KLIPPEL:
Nanostrukturen mittels Selbstorganisation (Fortgeschrittenenpraktikum)
(2004)
-

- [49] C. WENG, K. HSU, K. WEI:
Synthesis of Arrayed, TiO₂ Needlelike Nanostructures via a Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) Diblock Copolymer Template
Chem. Mat. Vol.16, 4080-4086, (2004)
- [50] X. LI, P. GÖRING, E. PIPPEL, M. STEINHART, D. KIM, W. KNOLL:
Fabrication of Au/ Titania Composite Nanodot Arrays from Au-Loaded Block Copolymer Micellar Films
Macromol. Rapid Commun. Vol.26, 1173-1178, (2005)
- [51] M. MELI, A. BADIA, P. GRÜTTER, R. LENNOX:
Self- Assembled Masks for the Transfer of Nanometer-Scale Patterns into Surfaces: Characterization by AFM and LFM
Nano Letters Vol.2 No. 2, 131-135, (2002)
- [52] M. MELI, R. LENNOX:
Preparation of Nanoscale Au Islands in Patterned Arrays
Langmuir Vol.19 No. 22, 9097-9100, (2003)
- [53] R. GLASS, A. JACQUES, A. KÜLLER, M. MÖLLER, J. SPATZ:
Micro-Nanostructured Interfaces Fabricated by the Use of Inorganic Block Copolymer Micellar Monolayers as Negative Resist for Electron-Beam Lithography
Adv. Funct. Mater. Vol.13, 569-575, (2003)
- [54] J. SPATZ, A. ROESCHER, M. MÖLLER:
Gold Nanoparticles in Micellar Poly(styrene)-b-Poly(ethyleneoxide)Films-Size and Interparticle Distance Control in Monoparticulate Films
Adv. Mater. Vol.8 No.4, 337-340, (1996)
- [55] J. SPATZ, S. SHEIKO, M. MÖLLER:
Ion-Stabilized Block Copolymer Micells: Film Formation and Intermicellar Interaction
Macromolecules Vol.29, 3220-3226, (1996)
- [56] R. GLASS, M. MÖLLER, J. SPATZ:
Block-Polymer micelle nanolithography
Nanotechnology Vol.14, 1153-1160, (2003)
- [57] S. MÖSSMER, J. SPATZ, M. MÖLLER, T. ABERLE, J. SCHMID, W. BURCHARD:
Solution Behavior of Poly(styrene)-block-poly(2-vinylpyridine) Micelles Containing Gold Nanoparticles
Macromolecules Vol.33, 4791-4798, (2000)
- [58] M. AIZAWA, J. M. BURIK:
Block Copolymer-Templated Chemistry on Si, Ge, InP and GaAs Surfaces
J. Am. Chem. Soc. Vol.127, 8932-8933, (2005)
- [59] S. CLEMENS, T. SCHNELLER, A.V.D. HART, F. PETER, R. WASER:
Registered Deposition of Nanoscale Ferroelectric Grains by Templated Controlled growth
Adv. Mater. Vol.17, 1357-1361, (2005)
-

-
- [60] S. FÖRSTER, T. PLANTENBERG:
Von selbstorganisierenden Polymeren zu Nanohybrid- und Biomaterialien
Angewandte Chemie Vol.114, 712-739, (2002)
- [61] J. SPATZ, S. MÖSSMER, M. HARTMANN, M. MÖLLER:
Ordered Deposition of inorganic clusters from micellar block copolymer films
Langmuir Vol.16, 407-415, (2000)
- [62] N. HUANG, G. CSUCS, K. EMOTO, D. SPENCER:
Covalent Attachment of Nozel Poly(ethyleneglycol)-Poly(dl-lactic acid) Copolymeric Micelles to TiO₂ Surfaces
Langmuir Vol.18, 252-258, (2002)
- [63] M. PARK, C. HARRISON, P. CHAIKIN, R. REGISTER, D. ADAMSON:
Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of 10¹¹ holes in one square centimeter
Science Vol.276, 1401-1404, (1997)
- [64] H. BOYEN, J. SPATZ, M. MÖLLER:
A Micellar Route to Ordered Arrays of Magnetic Nanoparticels: From Size-Selected Pure Cobalt Dots to Cobalt-Cobalt Oxide Core-Shell Systems
Adv. Funct. Mater. Vol.13 No.5, 359-364, (2003)
- [65] E. TADD, J. BARDLEY, R. TANNENBAUM:
Spatial Distribution of Cobalt Nanoclusters in Block Copolymers
Langmuir Vol.18, 2378-2384, (2001)
- [66] C. CHIANG, M. HSU, L. LIA:
Control of nucleation and growth of gold nanoparticels in AOT/Span80/isooctane mixed reverse micelles
J. Solid State Chem. Vol.177, 3891-3895, (2004)
- [67] J. YOUK, M. PARK, J. LOCKLIN, J. MAYS:
Preparation of Aggregation Stable Gold Nanoparticels Using Star-Block Copolymers
Langmuir Vol.18, 2455-2458, (2002)
- [68] B. KUNZE:
Dissertation: Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuexperimente zur Strukturaufklärung eines isotropen mizellaren Systems
Universität Bayreuth (1996)
- [69] S. KRONHOLZ, S. CLEMENS, H. KOHLSTEDT, S. KARTHÄUSER, S. RATHGEBER:
Self-assembly of diblock-copolymer micells for template based preparation of PbTiO₃ nano-grains
Advanced Functional Materials Vol.16, 2346-2354, (2006)
- [70] J. STELLBRINK:
Dissertation: Complex Dynamics in the Vicinity of the Sol-Gel Transmission
Universität Bielefeld (1995)
- [71] D.E. KOPPEL:
Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants
Journal of Chemical Physics Vol.57, 4814-4817, (1972)
-

- [72] S.W. PROVENCHER:
A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations
Computational Physics Community Vol.27, 229-232, (1982)
- [73] S. KRONHOLZ, S. KARTHÄUSER:
Verfahren zum strukturierten Aufbringen von Molekülen auf eine Leiterbahn sowie molekulare Speichermatrix (Molecular memory Matrix based on self assembled micells)
Deutsche Patentanmeldung: 102004060738.9 – 33(2004), Anmeldetag 15.12.2004, Forschungszentrum Jülich GmbH
- [74] L. SUN, S. CHIN, E. MARX, K. KURTIS, N. GREENHAM, C. FORD:
Shadow evaporated nanometre sizes gaps and their use in electrical studies of nanocrystals
Nanotechnology Vol.16, 631-635, (2005)
- [75] J. LEFEBVRE, M. RADOSAVLJEVIC, A.T. JOHNSON:
Fabrication of nanometer size gaps in a metallic wire
Applied Physics Letters Vol.76, 3828-3830, (2000)
- [76] J. CHOI, K. LEE, D. JANES:
Nanometer Scale Gap Made by Conventional Microscale Fabrication: Step Junction
Nano Letters Vol.4, 1699-1703, (2004)
- [77] S. HASHIOKA, M. SAIO, E. TAMIYA, H. MATSUMURA:
Metall nanogap devices fabrictaed by conventional lithography and their application to deoxyribose nucleic acid analysis
Japanese Journal of Vaccum Science and Technology B Vol.21, 2937-2940, (2003)
- [78] T. GRAVES-ABE, Z. BAO, J.C. STURM:
Self-Aligned, Insulating-Layer,Structure for Integrated Fabrication of Organic Self-Assembled Multilayer Electronic Devices
Nano Letters Vol.4, 2489-2492, (2004)
- [79] M. REED, C. ZHOU, C.J. MULLER, T.P. BURGİN, AND J. TOUR:
Conductance of a Molecular Junction
Science Vol.278, 252 (1997)
- [80] C. ZHAO, J. MULLER, M.R. DESHPANDE, L. JONES II, M.A. REED:
Nanoscale metal/self-assembled monolayer metal heterostructures
Applied Physics Letters Vol.71, 611-613, (1997)
- [81] C. ZHAO, J. MULLER, M.R. DESHPANDE, J.W. SLEIGHT, M.A. REED:
Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon
Applied Physics Letters Vol.67, 1160-1162, (1995)
- [82] B. XU, N.J. TAO:
Measurements of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junction
Science Vol.301, 1221, (2003)
- [83] J. REICHERT, R. OCHS, D. BECKMANN, H. WEBER, M. MAYOR, H. V. LÖHNEYSSEN:
Driving Current through Single Organic Molecules
Phys. Rev. Lett. Vol.88, 176804, (2002)
-

-
- [84] M.A. REED, C. ZHOU, C. MULLER, T. BURGIN, J. TOUR:
Conductance of a Molecular Junction
Science Vol.278, 252-254, (1997)
- [85] S. BOUSSAAD, N.J. TAO:
Atom-sizes gaps and contacts between electrodes fabricated with self-terminated electrochemical method
Applied Physics Letters Vol.80, 2398-2400, (2002)
- [86] C. LI, H. HE, N. TAO:
Quantized tunneling current in the metallic nanogaps formed by electrodeposition and etching
Applied Physics Letters Vol.77, 3995, (2000)
- [87] C. SHU, C.Z. LI, H.X. HE, N.J. TAO:
Fractional Conductance Quantization in Metallic Nanoconstrictions under Electrochemical Potential Control
Physical Review Letters Vol.84, 5196-5199, (2000)
- [88] M. M. DESHMUKH, A. L. PRIETO, Q. GU, H. PARK:
Fabrication of Asymmetric Electrode Pairs with Nanometer Separation Made of Distinct Metals
Nano Letters, Vol.0, (2003)
- [89] H. PARK, A. LIM, A. ALIVISATOS, J. PARK, P. MCEUEN:
Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration
Applied Physics Letters Vol.75, 301, (1999)
- [90] A. F. MORPURGO, C.M. MARCUS, D.B. ROBINSON:
Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation
Applied Physics Letters Vol.74, 2084, (1999)
- [91] C.Z. LI, N.J. TAO:
Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution
Applied Physics Letters Vol.72, 894, (1998)
- [92] Y.V. KERVENNIC, H. VAN DER ZANT, A.F. MORPURGO, L. GUREVICH, L.P. KOUWENHOVEN:
Nanometer-spaced electrodes with calibrated separation
Applied Physics Letters Vol.80, 321, (2002)
- [93] M.L. TROUWBORST, S.J. VAN DER MOLEN, G. BRINK, B.J. AN WEES:
Electromigration-induced gold nanogaps for single molecular electronics
submitted to Applied Physics Letters (2005)
- [94] F. CHEN, Q. QING, L. REN, Z. WU, Z. LIU:
Electrochemical approach for fabricating nanogap electrodes with well controllable separation
Applied Physics Letters Vol.86, 123105, (2005)
- [95] P. STEINMANN, J.M.R. WEAVER:
Nanometer-scale gaps between metallic electrodes fabricated using a statistical alignment technique
Applied Physics Letters Vol.86, 063104, (2005)
-

-
- [96] K. LIU, PH. AVOURIS, J. BUCCHIGNANO, R. MARTEL, S. SUN, J. MICHL:
Simple fabrication scheme for sub-10nm electrode gaps using electron-beam lithography
Applied Physics Letters Vol.80, 865-867, (2002)
- [97] F. LEHMANN, G. RICHTER, T. BORZENKO, V. HOCK, G. SCHMID:
Fabrication of sub-10-nm Au-Pd structures using 30keV electron beam lithography and lift-off
Microelectronic Engineering Vol.65, 327-333, (2002)
- [98] P.S. WEISS, L.A. BUMM, T.D. DUNBAR, T.P. BURGIN, J.M. TOUR, D.L. ALLARA:
Probing Electronic Properties of Conjugated and Saturated Molecules in Self-Assembled Mono-layers
Annals of the New York Academy of Sciences Vol.852, 145-168, (1998)
- [99] J. CHEN, M. REED, A. RAWLETT AND J. TOUR:
Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device
science Vol.286, 1550, (1999)
- [100] X.D. CUI, A. PRIMAK, X. ZARATE, J. TOMFOHR, O.F. SANKEY, A.L. MOORE, S.M. LIND-SAY:
Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity
Science Vol.294, 571-574, (2001)
- [101] G. LEATHERMAN, E. DURANTINI, D. GUST, T.A. MOORE, S.M. LINDSAY:
Carotene as a Molecular Wire: Conducting Atomic Force Microscopy
Journal of Physical Chemistry B Vol.103, 4006-4010, (1998)
- [102] C.C. KAUN, H. GUO:
Resistance of Alkanethiol Molecular Wires
Nano Letters Vol.3, 1521-1525, (2003)
- [103] R.H.M. SMIT, Y. NOAT, J.M. VAN RUITENBEEK:
Measurement of the conductance of a hydrogen molecule
Nature Vol.419, 906-910, (2002)
- [104] G. MARUCCIO, P. VISCONTI, S. D. AMICO, R. RINALDI:
Planar nanotips as probes for transport experiments in molecules
Microelectronic Engineering Vol.67, 838-844, (2003)
- [105] D. THRON:
Dissertation: Elektrochemisch initiierte Strukturbildung durch Phasenübergänge, untersucht mit dem Rastertunnelmikroskop
Freie Universität Berlin, (2005)
- [106] KG, S. Karl Masc Aliner MA6: *Technical Description*
(2000)
- [107] B. HARBOR:
Standard Practice for Scanning Electron Microscop Beam Size Characterisation
American Society For Tsesting and Materials, Designation E986, (1997)
-

-
- [108] T. NISHIDA, M. NOTOMI, R. IGA, T. TAMANURA:
Quantum Wire Fabrication by E-Beam Elithography Using High-Resolution and High-Sensitivity E-Beam Resist ZEP-520
Japanese Journal for Applied Physics Vol.31, 4508-4514, (1992)
- [109] D. NIWA:
Formation of Micro and Nanoscale Patterns of Monolayer Templates for Position Selective Immobilization of Oligonucleotide Using Ultraviolet and Electron Beam Lithography
Chemistry Letters Vol.33, 176-177, (2004)
- [110] K. HOFMANN, B. SPANGENBERG:
Der ultimative Transistor- Traum oder Wirklichkeit
Physikalische Blätter, Vol.56, 45-50, (2000)
- [111] S. KRONHOLZ, S. KARTHÄUSER:
Bauelement für die Mikro und Molekularelektronik
Deutsche Patentanmeldung: 102006009696.7 – 33, Anmeldetag 02.03.2006, Forschungszentrum Jülich GmbH
- [112] C. WANG, S. BATSANOV, M.R. BRYCE, I. SAGE:
Convergent Synthesis of 10nm Arylenethynylene Molecular Wires by an iterative regioselective de-protection coupling protocol
Organic Letters Vol.6, 2181-2194, (2004)
- [113] C.J. GORTER:
A possible explanation of the increase of the electrical resistance of thin films at low temperatures and small field strength
Physica Vol.17, 777, (1955)
- [114] I. GIAEVER, H.R. ZELLER:
Superconductivity of small tin particels measured by tunneling
Physical Review Letter Vol.20, 1504-1507, (1968)
- [115] H.R. ZELLER, I. GIAEVER:
Tunneling, Zero Bias Anomalies and small superconductors
Physical Review Vol.181, 789-799, (1969)
- [116] J. LAMBE, R.C. JAKLEVIC:
Charge-Quantisation studies using a tunnel capacitor
Physical Review Letter Vol.22, 1371-1375, (1969)
- [117] Y.V. KERENNIC, D. VANNAEKELBERGH, L.P. KOUWENHOVEN, H.S. VAN DER ZANT:
Planar nanocontacts with atomically controlled separation
Applied Physics Letters Vol.83, 3782-3784, (2003)
- [118] D.L. KLEIN, P.L. MCEUEN, J.E. BOWEN, R. ROTH, A. ALIVISATOS:
An approach to electrical studies of single nanocrystals
Applied Physics Letters Vol.68, 2574-2576, (1996)
- [119] D.B. JANES, V.R. KOLAGUNTA, R. OSIFCHIN, C.P. KUBIAK:
Electronic conduction throuhg 2D arrays of nanometer diameter metal clusters
Superlattices and Microstructures Vol.18, 275-282, (1995)
-

-
- [120] L. GUREVICH, L. CANALI, L.P. KOUWENHOVEN:
Electron Confinement and Single Electron Effects in Metallic and Semiconducting Nano-Clusters
Physical Review B Vol.62, 2614-1618, (2000)
- [121] C. THELANDER, M. MAGNUSSON, K. DEPPERT, L. SAMUELSON, P. POULSEN, J. NYGARD, J. BORGREEN:
Gold nanoparticle single-electron transistor with carbon nanostube leads
Applied Physics Letters Vol.79, 2106-2109, (2001)
- [122] D.L.C. KLEIN, R. ROTH, A.K. LIM, A.P. ALIVISATOS, P. MCEUEN:
A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal
Nature Vol.389, 699-701, (1997)
- [123] S.H. PERSSON, L. OLOFSSON, L. GUNNARSSON:
A self-assembled single-electron tunneling transistor
Applied Physics Letters Vol.74, 2546-2548, (1999)
- [124] K.I. BOLOTIN, F. KUEMMETH, A.N. PASUPATHY, D.C. RALPH:
Metal-nanoparticle single-electron transistors fabricated using electromigration
Applied Physics Letters Vol.84, 3154-3156, (2004)
- [125] K. ISMAIL, S. BANDYOPADHYAY, J. LEBURTON:
Self-assembled networks of electronically coupled nanometer diameter metal clusters
Proceedings of the International Conference of Quantum Devices and Circuits (1996)
- [126] A. BACHTOLD, P. HADLEY, T. NAKANISHI, C. DEKKER:
Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors
Science Vol.294, 1317-1320, (2001)
- [127] G. SCHMID, E. EMMERICH, J. MAJORAL, A. CAMINADE:
The behavior of Au₅₅ nanoclusters on and in thiol-terminated dendrimer Monolayers
Small Vol.1, 73-75, (2005)
- [128] H. ZANDBERGEN, R. VAN DUUREN, F. ALKEMADE, G. LIENTSHCING:
Sculpting nanoelectrodes with a transmission Electron Beam for Electrical and Geometrical Characterization of nanoparticles
Nano Letters Vol.0, 549-553, (2005)
- [129] K. ELTETO, X. LIN, H. JAEGER:
Electronic transport in quasi-one-dimensional arrays of gold nanocrystals
Physical Review B Vol.71, 205412, (2005)
- [130] J.R. TUCKER:
Complementary digital logic based on the Coulomb Blockade
Journal of Applied Physics Vol.72, 4399-4413, (1992)
- [131] R.H. CHEN, A.N. KOROTKOV, K.K. LIKHAREV:
Single electron transistor logic
Applied Physics Letters Vol.68, 2038-1041, (1996)
-

-
- [132] J. WEIS:
Dissertation: Single-Electron Devices
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, (2002)
- [133] F. KREUPL:
Dissertation: Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur in selbstorganisierten Arrays von PT-Clustern
Universität Regensburg, (1998)
- [134] C. KNAAK:
Fortgeschrittenenpraktikum: Einzel-Elektronen-Transistor
Technische Universität München, (2004)
- [135] S. OLTHOF:
Fortgeschrittenenpraktikum: Der Einzelelektronentransistor
Universität Stuttgart, (2004)
- [136] X.M. LIN, H.M. JAEGER, C.M. SORENSEN, K.J. KLABUNDE:
Formation of Long-Range-Ordered Nanocrystals superlattices on silicon nitride substrates
Journal Physical Review B Vol.105, 3353-3357, (2001)
- [137] W. CHENG, S. DONG, E. WANG:
Two- and Three-dimensional Au Nanoparticles/CoTMPyP Self-assembled nanostructured
Journal Physical Chemistry B, Vol.108, 19146-19154, (2004)
- [138] G. GE, L. BRUS:
Evidence for spinodal phase separation in two-dimensional Nanocrystals self-assembly
Journal Physical Chemistry B, Vol.104, 9573-9576, (2000)
- [139] P.C. OHARA, D.V. LEFF, J.R. HEATH, W. GELBART:
Crystallization of Opals from Polydisperse nanoparticles
Physical Review Letters Vol.75, 3466-3469, (1995)
- [140] B.A. KORGEL, D. FITZMAURIE:
Condensation of Ordered Nanocrystal thin Films
Physical Review Letters Vol.80, 3531-3534, (1998)
- [141] G. SCHMID, U. SIMON:
Gold nanoparticles: assembly and electrical properties in 1-3dimensions
The Royal Society of Chemistry, 697-710, (2005)
- [142] G. SCHMID:
Nanoparticles: From theory to application
Wiley-VCH (2004)
- [143] L.F. CHI, M. HARTIG, T. DRECHSLER, TH. SCHWAACK, C. SEIDEL, H. FUCHS, G. SCHMID:
Single-electron tunneling in Au₅₅ cluster monolayers
Applied Physics A Vol.66, 187-190, (1998)
-

-
- [144] H. ZHANG, U. HARTMANN, G. SCHMID:
Energy-level splitting of ligand-stabilized Au₅₅ clusters observed by scanning tunneling spectroscopy
Applied Physics Letters Vol.84, 1543-1545, (2004)
- [145] H. ZHANG, U. HARTMANN, G. SCHMID:
Reduced Metallic Properties of Ligand-Stabilized Small Metal Clusters
Nano Letters Vol.3, 305-307, (2003)
- [146] B. WANG:
Single-electron tunneling study of two-dimensional gold clusters
Applied Physics Letters Vol.77, 1179-1181, (2000)
- [147] J. AGHASSI:
Poster auf der IEEE Tagung in Duisburg
Forschungszentrum Karlsruhe, (2006)
- [148] B. LIMBACH:
Dissertation: Metallische Doppelinselstrukturen mit hohen Tunnelleitwerten
Forschungszentrum Karlsruhe, (2002)
- [149] C. WALLISSER:
Dissertation: Einzelelektronentransistoren im Regime kleiner Widerstände
Forschungszentrum Karlsruhe, (2002)
- [150] G. LIENTSCHNIG:
Single-Electron and Molecular Devices
Delft University of Technology, (2003)
-

Anhang

Prozessbeschreibung zum Zersägen von Wafern:

Das Bereitstellen von Proben, unabhängig von der Größe der einzelnen Probenstücke oder der Schichtreihenfolge, basiert immer auf der selben Vorgehensweise. Aus diesem Grund wird die Prozessierung vom ganzen Wafer hin zu einzelnen Probenstücken hier kurz erläutert und innerhalb der Kapitel immer auf den Anhang verwiesen.

Prinzipiell werden immer $\langle 100 \rangle$ Silizium Wafer mit einem Durchmesser von 6 Zoll verwendet. Dabei können diese Wafer zum Beispiel mit thermischen Oxid oder einer Titan/Platin Schichtfolge bedeckt sein. Vor dem Zersägen des 6 Zoll Wafers wird ein circa $2\mu\text{m}$ dicker Schutzlack (AZ5214EA) aufgetragen. Dazu wird der Schutzlack bei 4000rpm aufgeschleudert und für 5min bei 90°C ausgeheizt. Während des Säge-Vorgangs verhindert der Schutzlack so die Kontamination der Probenoberfläche mit Sägerückständen oder Partikeln. Mit Hilfe einer Diamantsäge werden anschließend 1cm^2 oder 1×1 Zoll Proben erzeugt. Für diesen Sägevorgang wird der Wafer auf eine klebende Folie gespannt, die hinterher zum Vereinzeln der Probenstücke wieder entfernt werden muss. Die vereinzelt gesägten Proben werden 15min lang in einem Acetonbad mit stärkster Ultraschall-Unterstützung gereinigt. Das Aceton entfernt hierbei den zuvor auf die Oberfläche aufgetragenen Schutzlack (Fotolack AZ5214EA). Nach der Ultraschallbehandlung wird die Probe in ein Isopropanolbad gelegt, um Aceton-Rückstände zu entfernen. Anschließend dient ein zweiminütiges Bad in Reinst-Wasser dem nochmaligen Abspülen aller Lösungsmittelrückstände. Nach dem gründlichen Abblasen der Probe mit Stickstoff werden verbliebene Wasserrückstände auf einer 120°C heißen Heizplatte verdampft. Nach etwa 5min wird die Probe von der Heizplatte entfernt. Die so bereitgestellten Probenstücke können dann weiteren Prozessschritten zugeführt werden.

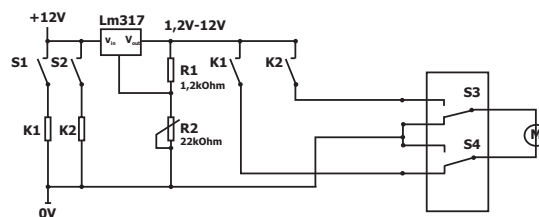


Abbildung 5.1: Schaltplan für den Versuchsaufbau zum geschwindigkeits-kontrollierten Eintauchen und Herausziehen einer $1 \times 1\text{cm}$ Probe aus einer beliebigen Lösung; basierend auf einem CD-ROM Laufwerk.

	Prozessschritte	Anlage	Prozessparameter
1	Thermische Oxidieren von Silizium	RTA-Anlage Infineon Technologies	Hartman et al. [23] Rutkowski et al. [24]
2	Strukturieren des Fotolackes	optische Lithographie Infineon Technologies	Hartman et al. [23] Rutkowski et al. [24]
3	Abscheiden von Ti/Pt mit Lift-Off (untere Elektrode)	Aufdampf-Anlage Infineon Technologies	Hartman et al. [23] Rutkowski et al. [24]
4	Abscheiden von $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$	PLD-Anlage	Abscheidung bei 650°C (Schichtdicke 150nm)
5	Auftragen von Platin	Sputter-Anlage	Auftragrate 100nm/min 200nm Schichtdicke
6	Strukturieren des Fotolackes	optische Lithographie (MA6 Karl SUESS)	Hartkontakt-Modus
7	Strukturieren von Platin (obere Elektrode)	reaktives Ionenstrahl Ätzen	Argon-Plasma
8	Strukturieren des Fotolackes	optische Lithographie (MA6 Karl SUESS)	Hartkontakt-Modus
9	Freilegen der Kontaktflächen der unteren Elektrode	reaktives Ionenstrahl Ätzen	Argon-Plasma

Tabelle 5.1: Herstellungsablauf zur Realisierung von Crossbar Strukturen mit resistiv schaltenden Schichten aus $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ (0,2% Chrom Dotierung)

Schichtsystem	Schichtdicke (nm)	Prozessparameter
$Si/SiO_2/Ti/Pt/TiO_2$	30/15/20/20	Oxidation bei 700°C für 10min in der RTA mit einem Gasfluß von 200sccm O_2
$Si/SiO_2/Ti/Pt/TiO_2$	30/15/20/20	Oxidation bei 700°C für 10min in der RTA mit einem Gasfluß von 500sccm O_2
$Si/SiO_2/Ti/Pt/TiO_2$	30/20/60/20	Oxidation bei 700°C für 10min in der RTA mit einem Gasfluß von 200sccm O_2
$Si/SiO_2/Ti/Pt/TiO_2$	30/20/60/20	Oxidation bei 700°C für 10min in der RTA mit einem Gasfluß von 500sccm O_2

Tabelle 5.2: Herstellungsvarianten zur Integration von TiO_2 in eine Crossbar Struktur.

Beladung	Polymer1 (PS[1426]-b-PVP[182])	Polymer2 (PS[989]-b-PVP[385])
L=0	0,0 %	0,0 %
	0,125 %	0,125 %
	0,25 %	0,25 %
	0,5 %	0,5 %
L=0,1	0,0 %	0,0 %
	0,125 %	0,125 %
	0,25 %	0,25 %
	0,5 %	0,5 %
L=0,2	0,0 %	0,0 %
	0,125 %	0,125 %
	0,25 %	0,25 %
	0,5 %	0,5 %
L=0,3	0,0 %	0,0 %
	0,125 %	0,125 %
	0,25 %	0,25 %
	0,5 %	0,5 %
L=0,4	0,0 %	0,0 %
	0,125 %	0,125 %
	0,25 %	0,25 %
	0,5 %	0,5 %
L=0,5	0,0 %	0,0 %
	0,125 %	0,125 %
	0,25 %	0,25 %
	0,5 %	0,5 %

Tabelle 5.3: *Hergestellte Verdünnungen für die Neutronen- und Lichtstreuexperimente. Variiert wurde sowohl die Beladung der Diblock-Copolymer Mizellen als auch die Verdünnung. Untersucht wurden zwei unterschiedliche Diblock-Copolymer-Systeme; Diblock-Copolymer 2, Polystyren(989)-block-poly-2-vinylpyridin(385) und Diblock-Copolymer 1 Polystyren(1426)-block-poly-2-vinylpyridin(182).*

1. **SAM - Untersuchung von Aushandlungen in Gruppen mittels Agentensimulation**
von N. Lepperhoff (2002), VI, 278 Seiten
ISBN: 978-3-89336-298-1
2. **Praxisbezogene IDL-Programmierung**
von M. Busch, R. Bauer, H. Heer, M. Wagener (2002), XVI, 216 Seiten, 12 farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-308-7
3. **Segmentierung von Volumendatensätzen mittels dreidimensionaler hierarchischer Inselstrukturen**
von J.-F. Vogelbruch (2002), V, 191 Seiten, zahlr. farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-309-4
4. **ComputerMathematik mit Maple**
von J. Grotendorst (2003), VI, 274 Seiten mit beiliegender CD-ROM, zahlr. farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-325-4
5. **ComputerMathematik mit Maple – Zweite überarbeitete und erweiterte Auflage**
von J. Grotendorst (2004), VI, 294 Seiten mit beiliegender CD-ROM, zahlr. farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-354-4
6. **The Internet in Germany: Atlas of Providers and Regions**
by N. Lepperhoff, W. Fischer (2004), VIII, 103 pages, many coloured fig.
ISBN: 978-3-89336-358-2
7. **Störstellen in Galliumnitrid-basierenden Transistoren**
von M.J. Wolter (2004), V, 132 Seiten, 19 farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-361-2
8. **Programming in C++: Audio-Visual Lecture of the course "Object-oriented programming in C++"**
von B. Mohr, M. Boltes, R. Koschmieder (2004), DVD (18 hours, 22 minutes recorded in 15 sessions)
ISBN: 978-3-89336-369-8
9. **Fabrication and characterization of planar Gunn diodes for Monolithic Microwave Integrated Circuits**
by S. Montanari (2005), c. 150 pages, 26 col. fig.
ISBN: 978-3-89336-396-4
10. **IDL Referenz der ICG-Daten-Struktur**
von R. Bauer (2006), XIV, 130 Seiten
ISBN: 978-3-89336-426-8

11. **Piezoresponse Force Microscopy and Surface Effects of Perovskite Ferroelectric Nanostructures**
by F. Peter (2006), 106 pages
ISBN: 978-3-89336-444-2
12. **Molecular Electronic Building Blocks Based on Self-Assembled Monolayers**
by B. Lüssem (2006), 138 pages
ISBN: 978-3-89336-454-1
13. **Josephson Tunnel Junctions with Ferromagnetic Interlayer**
by M. Weides (2007), IX, 144 pages
ISBN: 978-3-89336-472-5
14. **www.InfrastrukturInternet-Cyberterror.Netzwerk**
Analyse und Simulation strategischer Angriffe auf die kritische Infrastruktur
Internet
von W. Fischer (2007), 213 Seiten
ISBN: 978-3-89336-474-9
15. **Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden:**
Mizellen-Deposition, Template-Wachstum und Nanogaps
von Stephan Kronholz (2007), IX, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-478-7

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Erhöhung der Integrationsdichte von Speicherbauelementen. Erzielt wurde dies durch das Einbinden von neuartigen Materialien mit erhöhter Funktionalität und durch Verkleinerung der Strukturdimensionen unter zu Hilfenahme von neuartigen Strukturierungstechniken.

Drei unterschiedliche Ansätze wurden verfolgt:

- 1.) Die industrienähe Herstellung von resistiv schaltenden Speicherelementen wurde durch die Abscheidung von binären oder ternären oxidische Materialien zwischen zwei gekreuzten Leiterbahnebenen („Crossbar-Array“) realisiert.
- 2.) Mittels selbstorganisierter Diblock-Copolymer Mizell-Templates wurden TiO₂-Kristallisationskeime für ternäre Oxide ohne Lithographie hergestellt. Die Strukturdimensionen des Templates wurden zunächst auf eine oxidische Dünnschicht übertragen und letztendlich zur Herstellung von 30 nm Perowskit-Nanostrukturen mit natürlichen Wachstumsflächen verwendet.
- 3.) Durch den Einsatz von Elektronenstrahl-Lithographie wurden Elektrodenpaare mit einem Abstand von nur 8 nm zueinander erzeugt. Die Dimensionen der Elektrodenpaare, ihre Zuverlässigkeit auch in flüssigem Medium und die Möglichkeit von Drei-Elektroden Anordnungen machen sie interessant zur Kontaktierung von nanoelektronischen Bauelementen.

Summary

This work is motivated by the aim to realize a higher integration density for storage elements in tomorrow's microelectronic devices. This is achieved on the one hand by the application of novel materials with increased functionality and on the other hand through shrinking the device dimensions with the help of new structuring techniques.

Three different approaches are studied:

- 1.) It is shown that the overall integration of binary or ternary oxidic materials between a crossbar array allows the realization of resistively switching RAMs within a CMOS process flow.
- 2.) TiO₂ crystallization seeds are realized without standard lithography methods to provide a predefined way for the integration of the resistively switching materials. Self-assembled diblock-copolymer micells are used as a hard mask in a CMOS-like process flow.
- 3.) To offer the possibility for studying candidates of future molecular electronics a prototype chip is realized. With the help of electron beam lithography the distance of two nanoelectrodes were reduced to 8 nm. The narrow dimensions of the gap, the possibility to introduce a third electrode (quasi gate electrode) and the excellent behavior in liquid environment enables a good starting point for the electrical characterization of future nanoelectronic elements.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft

