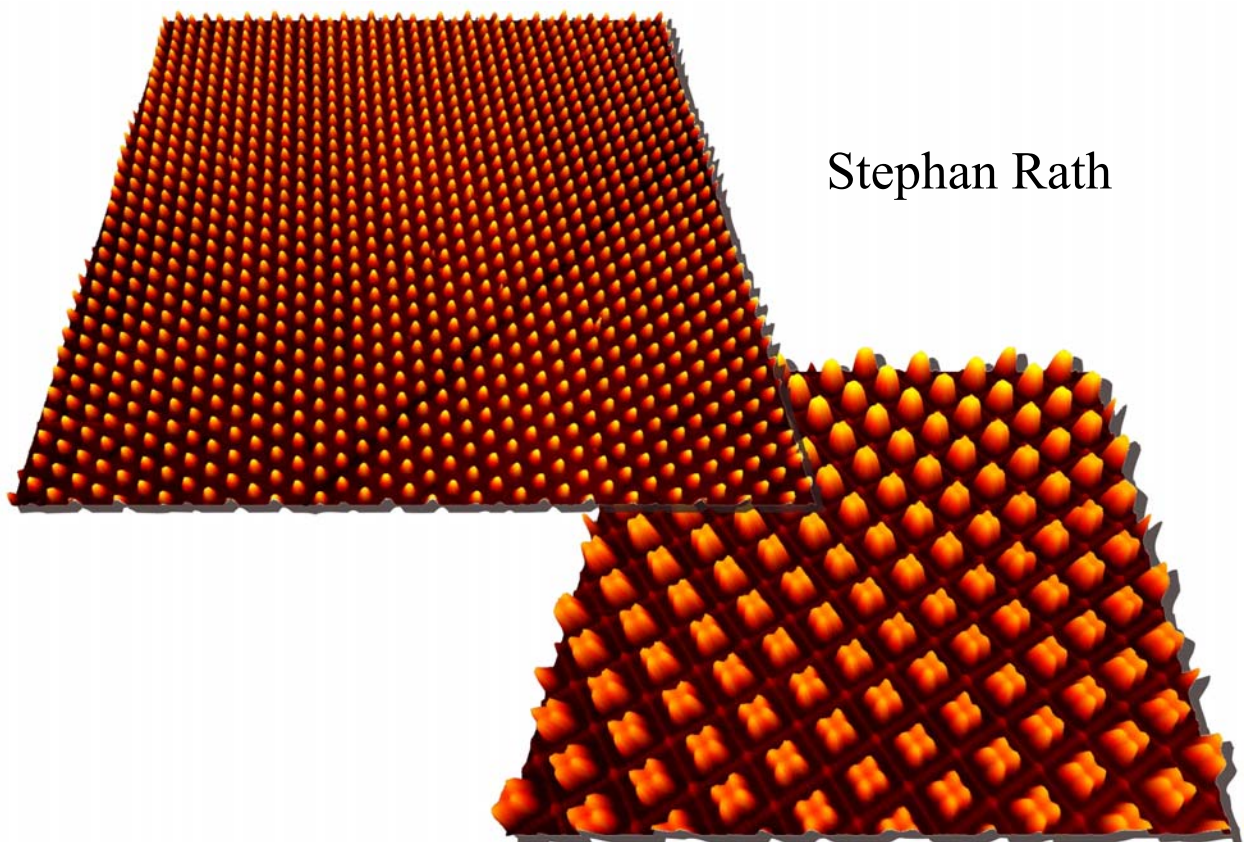


Periodisch angeordnete photochrome Dots für hochdichte optische Speicher

Stephan Rath



Dissertation

Universität Stuttgart 2007

Periodisch angeordnete photochrome Dots für hochdichte optische Speicher

Von der Fakultät Mathematik und Physik der
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Stephan Rath

aus Ditzingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. J. Wrachtrup
Mitberichter:	Prof. Dr. P. Michler
Tag der mündlichen Prüfung:	25.07.2007

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2007

Abstract

The aim of this work was to understand the process of molecular dot formation (diameters some 10nm to some 100nm) from amorphous evaporated films and to reach maximum control over dot formation by adjusting the preparation parameters. Further a uniform size of the dots ought to be obtained at a regular periodic arrangement.

Dots on flat substrates

First organic thin films of different thicknesses have been prepared on flat substrates by evaporating the fulgide Ph-T-F. The integration of a darkfield microscope into the evaporation chamber made it possible to observe in-situ the complete dot formation. This also helped to compare the dot formation for different preparation parameters. Dewetting of thin films was identified as the responsible process. Thereby holes develop in the films at sample temperatures above 270K, which are caused by self amplified thermal surface fluctuations and nucleation. Most probably thermal strain in the films acts as seed centers for nucleation

During hole growth, capillary instability together with moderate slip of the rim results in finger-like structures. After complete dewetting of the films the generated fingers and worm-like rim segments disintegrate because of Rayleigh instability into chains of droplets. Analysis of the hole growth process, rimform and rim speed enables the extraction of material parameters like slip strength (slip length b) and viscosity η . Slip length amounts to $b=67\pm 23\text{nm}$ at a film thickness of $h=21\text{nm}$. Viscosity amounts to $\eta=(3,3\pm 1,5)\cdot 10^6\text{ Pa s}$. From dot morphology and additional ellipsometry experiments the values for surface tension σ and Hamaker constant A were found to be $\sigma=26\pm 3\text{mN/m}$ and $A=(2,6\pm 0,5)\cdot 10^{-20}\text{ J}$.

The extensive automation of the evaporation apparatus developed in this work permits to vary the parameters of sample preparation (e.g. evaporations speed, film thickness, warm-up speed, flood pressure) systematically. Thereby it was possible to identify film thickness as a decisive parameter for dot formation. By choosing the film thickness a designated dot number density can be achieved. Formation of dots is robust in wide ranges against variation of the further parameters like evaporation speed and warm-up characteristic. Dot formation on other substrates (semiconductors, polymers) and for other fulgide substances (F-DCP-F, BN-I-F) were also successfully realized. Fulgide films of some substances (e.g. F-F and F-Ad-F) tend to result in crystallites under comparable fabrication conditions, these generate dots with low yield only.

On flat substrates uniform, regular and dense packed dot arrangements could not be achieved. Dots of varying sizes were always produced in random arrangement. Additionally the generated dots undergo Ostwald ripening, where the number density of dots reduces rapidly in the beginning but continues reduction over days and months.

Structures on topographically structured substrates

By introducing topographically structured substrates regular and uniform arrangement of photochromic dots were obtained. On substrates with cylindric holes in hexagonal pattern this could be demonstrated clearly by dots of different sizes from $d=420\text{nm}$ down to $d=50\text{nm}$ with periods of

$D \approx 2d$. Dot density could be increased by a factor of more than 370 at the highest densely packed pattern with respect to the dots on flat substrates ($D=100\text{nm}$ corresponds to $7,5 \cdot 10^{10}$ Dots/inch²). In a possible application as optical memory this is equivalent to 75Gbit/inch², which is an increase by a factor of 10 comparing to latest HD-DVD.

Position, distance, and size of the dots can be defined by the pre-pattern of the substrate. Filling degree F can be defined by the evaporated film thickness. Thereby the morphology of hole filling can be calculated dependent on aspect ratio $x=h/d$ and on filling degree F . Furthermore it could be demonstrated experimentally and theoretically that hole-dots are longterm stable because of pinning of the fluid contact line at the upper hole border.

By preparing thin films on substrates with different pattern forms (trenches, troughs, pillars) the principle mechanisms of fluids on/in structures could be understood. There resulted some further regular fulgide structures. On substrates with crossed trench pattern for example there develop dots on the crossings and if enough material is available also on centers of the flat surface between trenches. In several of these patterns (e.g. holes, trenches, pillars), structures could be identified as dewetting products. On trench pattern, a part of the dewetting process could be observed directly.

By analysing the time development of the width of depletion zones (areas without dots) at the border between flat substrate areas and pre-patterned areas a first approximation for the diffusion constant of Ph-T-F molecules on quartz could be calculated. This amounts to $D=(1 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$.

Finally the possibility to fabricate regular dot structures on other substrate types and for other fulgide substances had been developed experimentally by introducing pre-patterns. Limiting factors only are material viscosity and diffusion constant. Both can be varied by increasing temperature.

Photochromic data storage

During this work some principle experiments on photochromic switching of fulgide structures had been done using confocal microscopy and scanning near-field optical microscopy (SNOM). Writing and reading of information was demonstrated on flat films and on irregularly and periodically arranged dot structures. Results of these experiments can be found in appendix (7.2) of this work.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Kenntnisstand	13
2.1	Flüssigkeiten auf ebenen Oberflächen	13
2.1.1	Benetzbarkeit.....	13
2.1.2	Laplace-Druck.....	16
2.1.3	Entnetzung von dünnen Flüssigkeitsfilmen	16
2.2	Flüssigkeiten an Kanten	19
2.3	Verwendete Substanzen	21
2.3.1	Photochromie	21
2.3.2	Photochrome Fulgide	21
2.3.3	Fulgide in optischen Speichern	23
3	Experimentelles	27
3.1	Probenherstellung.....	27
3.1.1	Verwendete Substrate.....	27
3.1.2	Substratreinigung	29
3.1.3	Schicht-Aufdampfprozess	30
3.1.4	Schichtdickenbestimmung	31
3.2	UHV-Aufdampfanlage	32
3.2.1	Ausgangszustand und konzeptionelle Mängel	32
3.2.2	Optimierung und Automatisierung des Prozesses.....	33
3.2.3	Erweiterung um Dunkelfeld-Mikroskopie	34
3.3	Probencharakterisierung.....	36
3.3.1	Absorptionsspektroskopie	36
3.3.2	Optische Mikroskopie	36
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie	38
3.3.4	Optische Nahfeldmikroskopie.....	40
4	Dots durch Entnetzung auf ebenem Substrat	43
4.1	Experimentelle Ergebnisse.....	43
4.1.1	Beobachtung der Entstehung von Dots auf ebenem Quarzglas	43
4.1.2	Langzeitentwicklung der Dot-Bedeckung.....	49
4.1.3	Variation der Herstellungsparameter	50

4.1.4	Variation des Substratmaterials	52
4.1.5	Variation des Aufdampfmaterials auf Quarzglas.....	54
4.1.6	Oberflächendefekte und Substrat-Topographie	56
4.2	Auswertung und Diskussion	59
4.2.1	Entnetzungsfrühphase	59
4.2.2	Lochwachstum und Zwischenstrukturen	65
4.2.3	Zerfall der Zwischenstrukturen zu Dots.....	71
4.2.4	Reifung der Dots auf ebenem Substrat	76
4.2.5	Zusammenfassung.....	80
5	Strukturen durch Entnetzung auf topographisch vorstrukturiertem Substrat	81
5.1	Experimentelle Ergebnisse.....	81
5.1.1	Dots auf Lochmustern.....	82
5.1.2	Dots und weitere Strukturen auf Grabenmustern.....	86
5.1.3	Strukturen auf Trog- und Pfostenmustern.....	90
5.1.4	Ebene Übergangs- und Randbereiche bei Musterflächen.....	93
5.1.5	Einfluss von Defekten und Partikeln	95
5.1.6	Substanzvariation auf strukturiertem Quarzglas.....	97
5.1.7	Substratvariation - Silizium	100
5.2	Diskussion.....	104
5.2.1	Benetzungsverhalten an Strukturstufen	104
5.2.2	Sammelverhalten in Vertiefungen	106
5.2.3	Lochmuster im Detail: Morphologie von Lochdots.....	109
5.2.4	Gabenmuster im Detail: Morphologie von Kreuzungs- und Mittendots.....	113
5.2.5	Entnetzung auch auf vorstrukturiertem Substrat.....	117
5.2.6	Materialdiffusion von der Fläche hinein in Strukturvertiefungen	120
5.2.7	Stabilität von Dot-Mustern	124
5.2.8	Übertragbarkeit auf andere Substrat-Substanz-Kombinationen	126
5.2.9	Grenzen der Dot-Packungsdichte.....	127
6	Zusammenfassung.....	129
7	Anhang.....	133
7.1	Entnetzungsverlauf von Ph-T-F-Schichten für weitere Schichtdicken h.....	133
7.2	Experimente zur photochromen Speicherung.....	135

7.2.1	Schreiben von Information in deckende Schichten.....	135
7.2.2	Schreiben von Information in Dots und Dotmuster	138
7.2.3	Vorexperiment mit einem stärker fluoreszierenden Fulgid (BN-I-F)	141
7.2.4	Zusammenfassung.....	142
7.3	Verwendete Symbole und Abkürzungen.....	144
Literaturverzeichnis.....		147
Curriculum vitae		157
Publikationen und Konferenzbeiträge		159

1 Einleitung

In unserer hochtechnologischen Gesellschaft wird die Notwendigkeit große Datenmengen verarbeiten und speichern zu können immer wichtiger. Dies spiegelt sich in der zunehmenden Miniaturisierung von integrierten Schaltkreisen, z.B. bei Computerprozessoren und in der immer dichteren Packung von Information auf Datenträgern wider.

Bei konventionellen optischen Datenträgern ist die Packungsdichte von Information durch Beugungseffekte limitiert. Zur Erhöhung der Speicherdichte muss entweder die Wellenlänge des Lasersystems immer kürzer werden (CD: 780nm, DVD: 650nm, HD-DVD: 405nm) oder die Information in mehreren übereinander angeordneten Lagen untergebracht werden. Beides stellt enorme Anforderungen an Materialien und erfordert ausgeklügelte Mechanismen, um das Übersprechen zwischen einzelnen Bits und Speicherlagen zu vermeiden [Yana99].

Am 3. Physikalischen Institut wurde ein optisches Speicherkonzept entwickelt, welches darin besteht, Information in photochromen, d.h. optisch schaltbaren punktförmigen Strukturen (Dots) zu speichern. Jeder einzelne Dot speichert dabei ein Bit. Die Ansteuerung der Bits erfolgt aufgrund der hohen Packungsdichte im optischen Nahfeld.

Um geeignete kleine Dotstrukturen zu erhalten, wird auf die selbstorganisierenden Mechanismen bei der Entnetzung dünner Schichten zurückgegriffen, da von Entnetzungsprozessen anderer Systeme wie Polymerfilme [Reit93, Broc94] oder Metallschichten [Bisc96, Herm98] bekannt ist, dass diese zuverlässig kleine tropfenförmige Dotstrukturen liefern. Werden z.B. Polymerfilme auf Siliziumoberflächen aufgebracht und über Ihre Glasübergangstemperatur erwärmt, so wird der Film instabil und entnetzt über verschiedene Stadien. Letztendlich entsteht eine große Anzahl Polymerdots mit Abmessungen im Bereich von einigen 100nm.

Der Ablauf der Entnetzung dünner Filme und die dabei beteiligten Mechanismen wurden in dieser Arbeit für molekulare UHV-Aufdampfschichten analysiert. Das Ziel dabei war es, den Bildungsprozess der photochromen Dotstrukturen aus deckenden UHV-Aufdampfschichten zu klären und einen möglichst hohen Grad an Kontrolle über den Dotentstehungsprozess zu gewinnen. Um dies zu ermöglichen, wurde während dieser Arbeit die vorhandene UHV-Aufdampfanlage weitgehend automatisiert und um Mikroskopiemöglichkeiten erweitert. Die Anlage und die daran getätigten Erweiterungen werden neben den anderen experimentellen Grundlagen in Kapitel 3 beschrieben.

In Kapitel 4 dieser Arbeit werden die durchgeführten Experimente zur Entnetzung molekularer UHV-Aufdampfschichten auf ebenem Substrat vorgestellt. Es wurden auf heliumgekühlte Substrate dünne amorphe Schichten aus photochromen Molekülen aufgebracht und durch kontrolliertes Aufwärmen über die Glasübergangstemperatur die Entnetzung dieser Schichten initiiert. Im Anschluß an die experimentellen Ergebnisse werden die einzelnen Entwicklungsstadien analysiert und die daraus gewonnenen Erkenntnisse diskutiert.

Um die regelmäßige Anordnung und gleichförmige Größe der Dotstrukturen zu erreichen, wurden Entnetzungsexperimente auf topographisch vorstrukturierten Substraten durchgeführt. Aus Arbeiten im Bereich von Halbleiterquantendots [Schm00, Kira04] ist bekannt, dass künstliche Störungen der Substratoberfläche bei der Selbstorganisation von Strukturen die Bildung von regelmäßigen Strukturen ermöglicht. Die Experimente zur Entnetzung molekularer Aufdampfschichten auf topographisch vorstrukturierten Substraten finden sich in Kapitel 5. Dort werden auch die zugrunde liegenden Strukturbildungsmechanismen diskutiert.

Im Anhang dieser Arbeit finden sich einige grundlegende Experimente zum optischen Schalten von Dots und zum Speichern von Information in Dotmustern.

2 Kenntnisstand

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Vorkenntnisse erklärt. In der vorgelagerten Diplomarbeit von M. Strauß [Stra01] wurde festgestellt, dass sich bei Tieftemperatur aufgebraachte dünne molekulare Aufdampfschichten beim Aufwärmen auf Raumtemperatur flüssigkeitsähnlich verhalten.

Es werden deshalb zunächst einige grundlegenden Zusammenhänge zum Verhalten von Flüssigkeiten auf ebenen Oberflächen vorgestellt. Dazu gehören die Benetzungseigenschaften, der veränderte Innendruck bei gekrümmten Oberflächen und die Entzerrung von Flüssigkeitsfilmen.

Im weiteren Verlauf werden dann die auftretenden Besonderheiten von Flüssigkeiten an Kanten aufgezeigt.

Abschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen und ihre speziellen Eigenschaften für die Nutzung dieser in optischen Speichern beschrieben.

2.1 Flüssigkeiten auf ebenen Oberflächen

2.1.1 Benetzbarkeit

Zuerst wird die Benetzung fester Oberflächen durch Flüssigkeiten betrachtet. Ein und dieselbe Flüssigkeit kann verschiedene Oberflächen unterschiedlich gut benetzen. So spreitet z.B. ein Wassertropfen auf einer sauberen Glasoberfläche zu einem deckenden Film, d.h. Wasser benetzt die Glasoberfläche gut. Auf Teflon jedoch nimmt der Wassertropfen eine beinahe perfekte Kugelform an. Er kann die Teflonoberfläche nicht benetzen.

Ursache für die unterschiedliche Benetzbarkeit sind die verschiedenen Grenzflächenenergien, die dadurch zustande kommen, dass die Atome bzw. Moleküle in der Nähe einer Oberfläche sich nicht im Gleichgewicht befinden. Die Bildung einer Oberfläche kostet freie Energie [Gibb06], wobei die freie Energie dieser Oberfläche pro Flächeneinheit als **Oberflächen-** bzw. **Grenzflächen-** **spannung** bezeichnet wird.

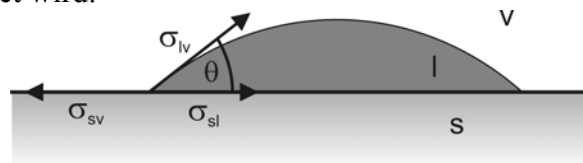


Abb. 2-1: Young'scher Gleichgewichtskontaktwinkel an einer Kontaktlinie von Substrat (s, *solid*), Flüssigkeit (l, *liquid*) und Gasphase (v, *vapour*) und die daran beteiligten Grenzflächen- spannungen

Bei einem Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche (siehe Abb. 2-1) greifen an der Dreiphasenkontaktlinie die drei Grenzflächen- spannungen zwischen Substrat und Gasphase σ_{sv} , Substrat und Flüssigkeit σ_{sl} und Flüssigkeit und Gasphase σ_{lv} an. Aus dem Kräftegleichgewicht dieser Grenzflächen- spannungen ergibt sich gemäß der **Young'schen Gleichung** (2.1) der Gleichgewichtskontaktwinkel θ zu:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (2.1)$$

Aus der Young'schen Gleichung lassen sich auch die Grenzfälle der vollständigen Benetzung mit einem homogenen Flüssigkeitsfilm ($\sigma_{sl} + \sigma_{lv} \leq \sigma_{sv}$) und der Nichtbenetzung ($\sigma_{sv} + \sigma_{lv} \leq \sigma_{sl}$) ableiten.

Ein gutes Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit stellt der **Spreitkoeffizient** S dar, der den Energieunterschied pro Flächeneinheit zwischen einer trockenen und einer mit einem Flüssigkeitsfilm bedeckten Substratoberfläche angibt. Er ist definiert als:

$$S = \sigma_{sv} - (\sigma_{sl} + \sigma_{lv}) \quad (2.2)$$

Der Spreitkoeffizient S macht direkte Aussagen über den Typ der vorliegenden Benetzung. Bei $S \geq 0$ liegt ein stabiler deckender Flüssigkeitsfilm vor. Im Bereich $-2\sigma_{lv} < S < 0$ liegt teilweise Benetzung vor, wobei aus der Young'sche Gleichung der Kontaktwinkel folgt. Für $S \leq -2\sigma_{lv}$ bildet die Flüssigkeit kugelförmige Tropfen aus, die nur einen Punktkontakt mit dem Substrat eingehen ($\theta = 180^\circ$).

Die Grenzflächenenergien sind für unendlich dicke Phasen (Substrat, Flüssigkeitsfilm) definiert. Da die in dieser Arbeit hergestellten Schichtdicken jedoch eine endliche Dicke h haben, muss die freie Energie G dieses Systems ($dG/dA = \sigma_{sl} + \sigma_{lv}$) um einen gewissen Betrag korrigiert werden. Dazu wurde das so genannte **effektive Grenzflächenpotential** $\Phi(h)$ eingeführt [Vrij66]. Es folgt dann:

$$dG(h)/dA = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} + \Phi(h) \quad (2.3)$$

$\Phi(h)$ beschreibt die aufzubringende Energie pro Flächeneinheit, um zwei unendlich weit voneinander entfernte Grenzflächen auf den Abstand h zu bringen. Die möglichen Verläufe sind in Abb. 2-2 dargestellt. Die Schichtdicke h der flüssigen Phase skaliert zwischen 0 und einigen 10nm.

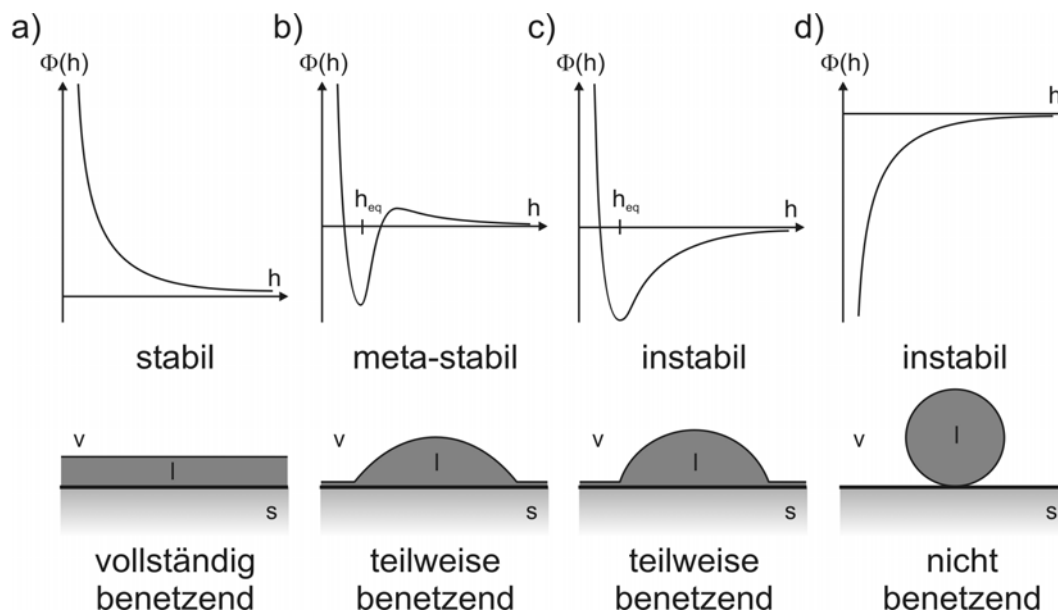


Abb. 2-2: Verlauf des effektiven Grenzflächenpotentials für stabile (a), metastabile (b) und instabile (c+d) Bedeckungen. In den teilweise benetzenden Fällen b) und c) bildet sich am globalen Minimum von Φ ein dünner Gleichgewichtsfilm der Dicke $0 < h_{eq} < \infty$ aus (*wetting layer*). Fall d) stellt den nicht benetzenden Grenzfall dar. Dabei liegt das globale Minimum bei $h_{eq} = 0$ und ist sehr tief ($\Phi(h_{eq}) < -2\sigma_{lv}$).

Das effektive Grenzflächenpotential umfasst sämtliche molekularen Wechselwirkungen. Dies sind zum einen kurzreichweitige repulsive Kräfte (Wasserstoffbrückenbindung, Konfigurationsentropie, etc.) und zum anderen langreichweitige Dispersionskräfte (van der Waals, Reichweite einige 10nm). Unter Annahme eines intermolekularen Lennard-Jones-Potentials folgt für das effektive Grenzflächenpotential zweier ebener Grenzflächen:

$$\Phi(h) = \frac{c}{h^8} - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (2.4)$$

c ist die Stärke der kurzreichweitigen Abstoßung und A die Hamaker-Konstante der van der Waals-Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Substrat. Die Hamakerkonstante lässt sich in guter Näherung aus den optischen Konstanten ε_i (dielektrische Konstante) und n_i (Brechungsindex) der beteiligten Medien nach Formel (2.5) errechnen [Isra92]. Die optischen Konstanten können aus Ellipsometriemessungen erhalten werden. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen den makroskopischen Medien 1 und 2 errechnet, die über Medium 3 wirken. Im Fall von Flüssigkeitsfilmen auf Substraten ist Medium 1 das Substrat, Medium 3 der Flüssigkeitsfilm und Medium 2 die Gasphase darüber.

$$A = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{n_1^2 + n_3^2} \sqrt{n_2^2 + n_3^2} (\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2})} \quad (2.5)$$

Der erste Term von (2.5) ist die Null-Frequenz-Energie der van der Waals-Wechselwirkung ($A_{\nu=0}$) und der zweite Term liefert den Beitrag der Dispersionsenergie ($A_{\nu>0}$). Neben den dielektrischen Konstanten ε_i und den Brechungsindizes n_i sind die Boltzmannkonstante k_B , die Temperatur T , die Planck-Konstante h und die elektronische Absorptionsfrequenz ν_e einzusetzen. Der Wert für ν_e wird über den sogenannten *Cauchy Plot* aus den Absorptionsdaten des Flüssigkeitsfilms erhalten [Houg80]. Für Fulgidfilme aus Ph-T-F beträgt er $\nu_e = 1,6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Das effektive Grenzflächenpotential nach (2.4) beschreibt dünne Filme auf homogenen Substraten, d.h. stabile Filme (Abb. 2-2a) und instabile Filme (Abb. 2-2c+d). Der Potentialverlauf für metastabile Filme (Abb. 2-2b) lässt sich nur durch einen Mehrschichtaufbau des Substrats (z.B. Oxidschicht auf Silizium) erhalten. Für Substrate aus mehreren Schichten gilt für das effektive Grenzflächenpotential:

$$\Phi(h) = \frac{c}{h^8} - \frac{A}{12\pi h^2} - \frac{A_1 - A}{12\pi(h + h_1)^2} - \frac{A_2 - A_1}{12\pi(h + h_1 + h_2)^2}, \quad (2.6)$$

wobei A_i für die Hamaker-Konstanten und h_i für die Dicken der jeweiligen Substratschichten stehen.

Bei den Potential-Verläufen b) und c) aus Abb. 2-2 hat das effektive Grenzflächenpotential Φ sein globales Minimum bei einem endlichen Wert von h . Dieser ist jedoch $h > 0$. Es bildet sich ein dünner Gleichgewichtsfilm (*wetting layer*) mit der Dicke $h = h_{\text{eq}}$ aus. Das restliche Material sammelt sich in Form von Tropfen auf dem Substrat. Ist h_{eq} kleiner als die Ausdehnung der Moleküle, so bildet sich kein homogener Gleichgewichtsfilm aus. Hierbei stößt die kontinuumsmechanische Beschreibung an ihre Grenzen.

Für den Kontaktwinkel der gebildeten Tropfen gilt weiterhin die Young'sche Gleichung (2.1), wobei nun σ_{sv} durch die freie Energie des Gleichgewichtsfilms (Gl. 2.3) ersetzt werden muss. Daraus folgt dann ein Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und der Tiefe des globalen Minimums von Φ :

$$\Phi(h_{eq}) = \sigma_{lv}(\cos \theta - 1) = S \quad (2.6)$$

2.1.2 Laplace-Druck

Bei gekrümmten Grenzflächen (z.B. bei Tropfen) ist die Anzahl der Bindungspartner der Moleküle gegenüber ebenen Grenzflächen verändert. Dies hat eine Änderung des Kohäsionsdrucks zur Folge. Dieser zusätzliche Druckterm Δp wird als **Laplace-Druck** oder Kapillardruck bezeichnet. Aus geometrischen Überlegungen folgt die Laplace-Gleichung [Land91]:

$$\Delta p = \sigma_{lv} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.7)$$

wobei R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche und σ_{lv} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist. Der Laplace-Druck konvexer Oberflächen ist positiv und wird mit abnehmendem Radius größer. Bei konkaven Oberflächen ist der Laplace-Druck negativ. Dies führt bei dünnen Kapillaren zum Anstieg der Flüssigkeit in der Kapillare.

Innerhalb von Flüssigkeiten findet Druckausgleich statt, was zur Folge hat, dass der Laplace-Druck an jeder Stelle der Oberfläche gleich groß ist und die Oberfläche überall dieselbe Krümmung aufweist. Ist die Gravitation im Vergleich zur Oberflächenenergie vernachlässigbar, bilden flüssige Tropfen auf Oberflächen deshalb perfekte Kugelkappen aus. Die Gravitation kann dann vernachlässigt werden, wenn ein Tropfen deutlich kleiner als die Kapillarlänge κ^{-1} der Flüssigkeit ist. Es gilt [Land91]:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\sigma_{lv}}{g\Delta\rho}}, \quad (2.8)$$

wobei g die Erdbeschleunigung und $\Delta\rho$ die Differenz der Materialdichten (Flüssig-Gas) ist. Für das Fulgid Ph-T-F beträgt die Kapillarlänge $\kappa^{-1} \approx 2,3\text{mm}$. Alle in dieser Arbeit beobachteten Fulgidtropfen sind mehr als drei Größenordnungen kleiner als κ^{-1} , weswegen die Gravitation vernachlässigt werden kann.

2.1.3 Entnetzung von dünnen Flüssigkeitsfilmen

Metastabile und instabile Flüssigkeitsfilme auf Substraten können Energie gewinnen, indem sie Substratoberfläche freilegen. Ihr effektives Grenzflächenpotenzial hat ein globales Minimum ($S < 0$). Während im instabilen Fall (in Abb. 2-2c+d) das System direkt in das globale Energieminimum gelangen kann, muss im metastabilen Fall (in Abb. 2-2b) für größere Filmdicken erst eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden.

Der Aufbruch des Filmes kann dann ausschließlich durch **Nukleation** erfolgen. Ist die thermische Energie des Systems ausreichend, um die Aktivierungsenergie aufzubringen, wird dies homogene Nukleation genannt. Das Aufbrechen eines Films an Nukleationskeimen wird als heterogene Nukleation bezeichnet [Jaco98a, Jaco99]. Dabei reduziert ein geeigneter Keim die für die

Lochbildung aufzubringende Energie lokal, so dass der Film dort aufbrechen kann. Als Keime kommen Verunreinigungen (Partikel), Defektstellen auf der Substratoberfläche und intrinsische Verspannungen in Frage [Seem05a]. Die Positionen von per Nukleation gebildeten Aufreißstellen weisen eine Poisson-Verteilung auf, da Staub und weitere Nukleationskeime typischerweise unkorreliert auftreten [Jaco98a].

Bei instabilen Systemen ist die zweite Ableitung des effektiven Grenzflächenpotentials $\Phi''(h)$ negativ für $h > h_{\text{eq}}$. In diesem Fall bilden sich thermisch angeregte Oberflächenfluktuationen (Kapillarwellen) aus. Die am schnellsten anwachsende Mode der Oberflächenfluktuationen hat die Wellenlänge:

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{8\pi^2 \sigma_{lv}}{-\Phi''(h)}}, \quad (2.9)$$

Sie wächst mit der Zeit exponentiell an und führt an den Stellen, bei denen die Amplitude der Fluktuation die Größenordnung der Filmdicke erreicht, zum Aufreißen des Films. Wird (2.4) in (2.9) eingesetzt, wird ersichtlich, dass $\lambda_s \sim h^2$ ist, was in zwei Dimensionen bedeutet, dass die Anzahldichte N der Aufreißpositionen gemäß $N \sim 1/h^4$ verläuft. Aufgrund der wellenförmigen Oberflächenfluktuationen weisen die Positionen der gebildeten Löcher im Film eine Korrelation zueinander auf.

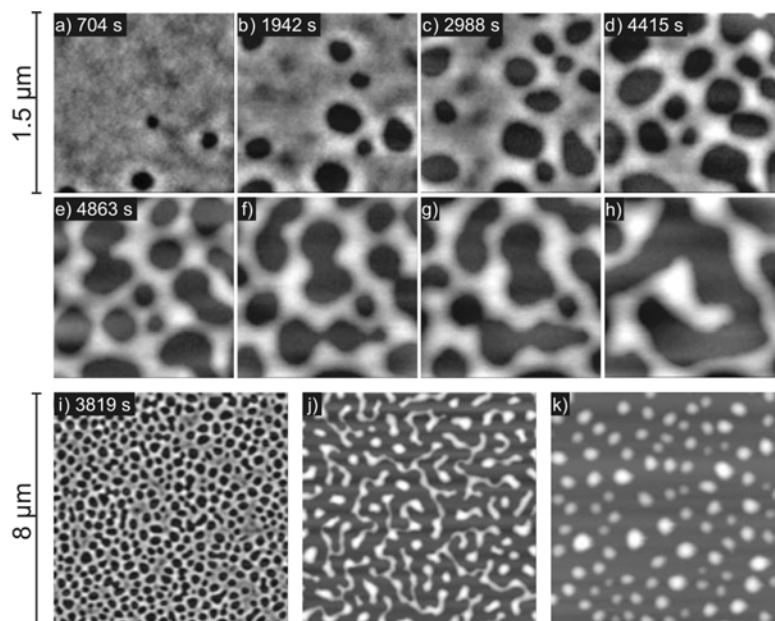


Abb. 2-3: AFM-Aufnahmen der Entnetzung eines 3,9nm dicken Polystyrolfilms auf Siliziumsubstrat (190nm SiO₂-Schicht) bei 53°C (bis e), danach 100°C. Zeitliche Entwicklung (aus [Seem01d])

Die mathematische Beschreibung dieses Entnetzungstyps weist große Ähnlichkeit mit der Entmischung binärer Polymermischungen auf. Sie wird deshalb als **spinodale Entnetzung** bezeichnet [Mitl93]. Theoretische Arbeiten dazu finden sich z.B. in [Vrij66, Ruck74]. Experimentell beobachtet wurde die spinodale Entnetzung unter anderem bei aufgeschmolzenen Metallfilmen (z.B. Gold in [Herm98]), Flüssigkristallfilmen [Herm98] und Polystyrolfilmen [Seem01d]. Ein Beispiel für den zeitlichen Ablauf der spinodalen Entnetzung von Polystyrolfilmen zeigt Abb. 2-3.

Auch bei der spinodalen Entnetzung kann Lochbildung durch Nukleationskeime auftreten. Dies ist bevorzugt bei dickeren Filmdicken ($h > 10\text{nm}$) der Fall, da die Dauer t_R der Lochbildung gemäß $t_R \sim h^5$ verläuft (*rupture time*) [Ruck74]. Thiele et al. haben dazu theoretische Modellrechnungen angestellt [Thie01a].

Nach der Ausbildung von Löchern im Film greift an der Dreiphasenkontaktlinie der Lochränder die Kapillarkraft an. Diese versucht den dynamischen Kontaktwinkel am Lochrand θ_d in den Gleichgewichtskontaktwinkel nach Young θ zu überführen, siehe Abb. 2-4. Bei nur teilweiser Benetzung gilt $\theta_d < \theta$.

Nach de Gennes [Genn85] besteht die dabei resultierende Kapillarkraft F_K aus zwei Anteilen. Dies ist zum einen die Kraft $F_{K,tr.}$ pro Längeneinheit der Kontaktlinie l :

$$\frac{F_{K,tr.}}{l} = \sigma_{sv} - (\sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta_d) = \sigma_{lv} (\cos \theta - \cos \theta_d) = S + \sigma_{lv} (1 - \cos \theta_d) \quad (2.10)$$

Sie greift an der „trockenen Seite“ des Wulstes an und führt bei teilweiser Benetzung zu einer Vergrößerung der trockenen Substratfläche.

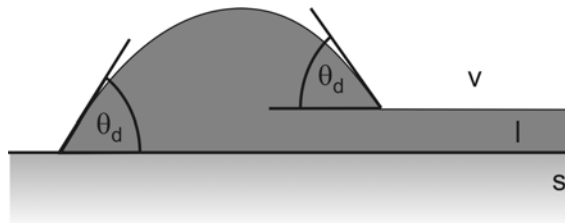


Abb. 2-4: Dynamische Kontaktwinkel am Wulst des Lochrandes

Zum anderen greift auf der „nassen Seite“ eine weitere Kapillarkraft an, die dafür sorgt, dass der gebildete Wulst in den Film hinein spreitet. Diese beträgt:

$$\frac{F_{K,nass}}{l} = \sigma_{lv} (\cos \theta - \cos \theta_d) = \sigma_{lv} (1 - \cos \theta_d), \quad (2.11)$$

da auf der nassen Seite gilt $\theta = 0^\circ$.

Zusammen wirkt auf den Wulst somit die Kraft [Genn85, Broc94]:

$$\frac{F_K}{l} = \frac{F_{K,nass}}{l} - \frac{F_{K,tr.}}{l} = -S, \quad (2.12)$$

wobei das negative Vorzeichen verdeutlicht, dass die Kraft nach außen in den Film gerichtet ist.

Bei Polymerfilmen wird der Entnetzungsprozess in drei Zeitabschnitte unterteilt [Seem05a]:

- Frühphase: Entstehung von Aufreißstellen (Löchern) im Film
- Mittelphase: Lochwachstum und Entstehung von Materialsegmenten und fingerähnlichen Strukturen
- Spätphase: Zerfall der Segmente und Finger in Dots

2.2 Flüssigkeiten an Kanten

In diesem Kapitel soll das prinzipielle Verhalten von Flüssigkeiten an und in topographischen Kanten beschrieben werden.

Substratkanten treten immer dort auf, wo zwei Flächen aufeinander stoßen. Dabei sind konvexe Kanten (Öffnungswinkel der Flächen $>180^\circ$) von konkaven Kanten (Winkel $<180^\circ$) zu unterscheiden, siehe Abb. 2-5. In dieser Arbeit treten beide Kantentypen immer gemeinsam auf, da in die strukturierten Substrate senkrechte Vertiefungen geätzt wurden (siehe Kapitel 3.1.1). Der Öffnungswinkel der konvexen Kanten beträgt dabei immer 270° und der von konkaven Kanten immer 90° .

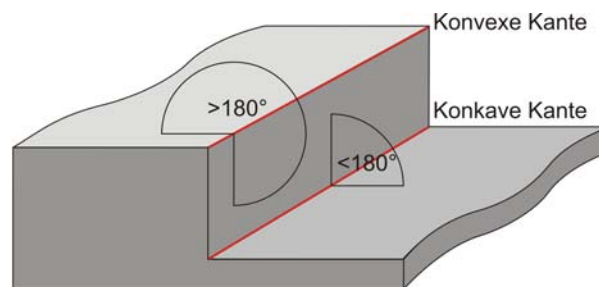


Abb. 2-5: Skizze der beiden Kantentypen

Bei der Benetzung von Kanten treten zwei im Vergleich zur ebenen Fläche abweichende Verhaltensweisen auf:

Konkave Kanten

Wie im Kapitel 2.1.1 beschrieben, kostet die Ausbildung von Grenzflächen Energie (freie Energie G). Bei nicht vollständig benetzendem Verhalten sind jedoch Grenzflächen der Flüssigkeit zur Gasphase von denen zum Substrat zu unterscheiden. Es gilt für die freie Energie G :

$$G = A_{sl} \cdot \sigma_{sl} - A_{sv} \cdot \sigma_{sv} + A_{lv} \cdot \sigma_{lv}, \quad (2.10)$$

wobei $A_{sl}=A_{sv}$ die Größe der benetzten Substratfläche und A_{lv} die Flüssigkeitsoberfläche zur Dampfphase und σ_{ij} die verschiedenen Grenzflächenspannungen sind. Aus der Young'schen Gleichung (2.1) folgt für teilbenetzende Systeme, dass $\sigma_{sv} > \sigma_{sl}$ gilt. Vergrößert sich nun die Grenzfläche A_{Sub} zwischen Flüssigkeit und Substrat so gewinnt das System Energie, wobei die Vergrößerung der Grenzfläche A_{vap} Energie kostet.

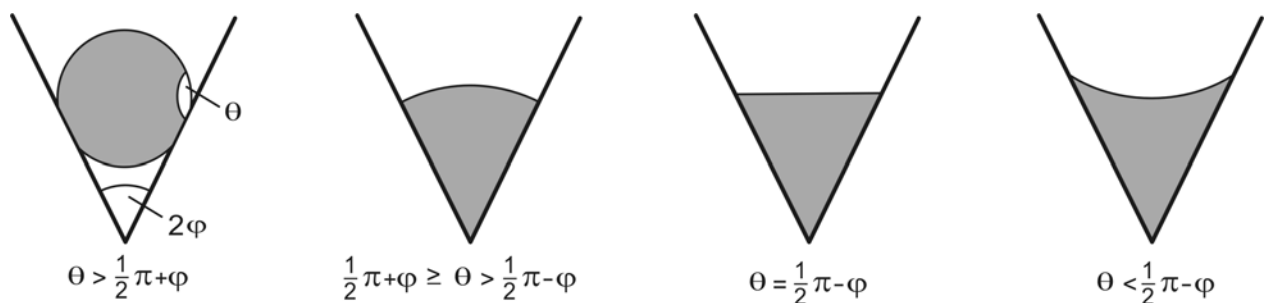


Abb. 2-6: Gleichgewichtsformen eines nichtflüchtigen Flüssigkeitstropfens (grau) in einer konkaven Kante als Funktion des Kanten-Öffnungswinkels 2φ und des Kontaktwinkels θ nach [Rejm99]

Für Flüssigkeit in einer konkaven Kante hat dies zur Konsequenz, dass durch die Benetzung der beiden an die Kante anstoßenden Flächen gegenüber einem Tropfen auf ebener Fläche Grenzflächenenergie gespart werden kann. Findet nun auf der Fläche Materialaustausch durch Diffusion statt, so sammelt sich in der Kante zunehmend Material.

Abhängig vom Öffnungswinkel 2φ der konkaven Kante und vom Benetzungswinkel θ sind gemäß Rejmer et al. [Rejm99] vier Fälle der Kantenbenetzung möglich, siehe Abb. 2-6.

Konvexe Kanten

Stößt eine Flüssigkeitskontaktlinie an eine konvexe Kante, so wird sie dort fixiert. Dieser Effekt wird als *Pinning* bezeichnet. Der Kontaktwinkel der Flüssigkeit kann dort, scheinbar abweichend von der Young'schen Bedingung verschiedenste Werte annehmen. Bereits Gibbs beschrieb im Jahr 1906 [Gibb1906], dass Kontaktwinkel an einer konvexen Kante jeden beliebigen Wert zwischen den zwei Gleichgewichtswinkeln auf der jeweiligen Oberfläche einnehmen können. Es gilt also für den gemessenen Kontaktwinkel α an einer rechtwinkligen Kante:

$$\theta \leq \alpha \leq \theta + 90^\circ \quad (2.10)$$

Eine einfache geometrische Erklärung dazu lieferte Oliver [Oliv77], wobei er durch vergrößerte Betrachtung der scharfen Kante diese als stetigen und differenzierbaren Verlauf in Form einer Rundung betrachtete (siehe Abb. 2-7).

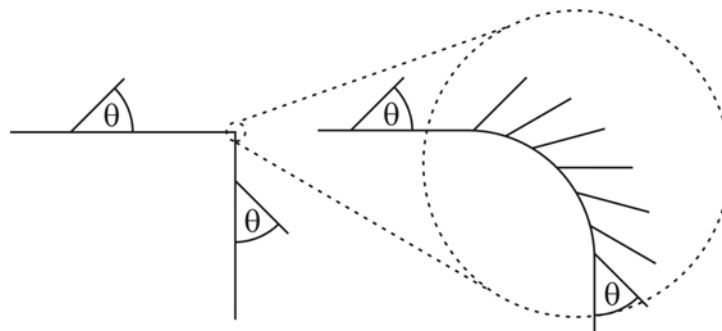


Abb. 2-7: Verhalten einer Flüssigkeitskontaktlinie an einer konvexen Kante, schematisch

Die Flüssigkeitskontaktlinie kann beim Fortschreiten um die Kante (von unten kommend) jederzeit ihren Young'schen Gleichgewichtskontaktwinkel θ einnehmen. Es wird dabei ersichtlich, dass tatsächlich jeder Winkel zwischen den Gleichgewichtskontaktwinkeln der beiden aneinander stoßenden Flächen möglich ist. Da der Bereich der Rundung infinitesimal klein ist, nimmt die von der Flüssigkeit benetzte Substratoberfläche erst weiter zu, wenn der Kontaktwinkel der oberen (im Beispiel horizontalen) Fläche erreicht ist und die Kontaktlinie auf der oberen Fläche weiter wandern muss.

Beispiele zum *Pinning* von Flüssigkeitskontaktlinien an konvexen Kanten finden sich in [Lang02, Onda05]. Ein vergleichbares Verhalten wird auch bei Flüssigkeitstropfen auf Substraten mit Bereichen unterschiedlicher Benetzbarkeit beobachtet (Benetzungsstrukturierung). Siehe dazu z.B. [Lenz98, Lipo01].

2.3 Verwendete Substanzen

2.3.1 Photochromie

Substanzen, die bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge ihre Farbe reversibel ändern, werden als **Photochrome** bezeichnet. In vielen Fällen wird durch Bestrahlung im UV-Bereich eine Strukturänderung initiiert, die dazu führt, dass im sichtbaren Spektralbereich eine neue Absorptionsbande auftritt. Durch Einstrahlung in diese Absorptionsbande lässt sich die Strukturänderung umkehren.

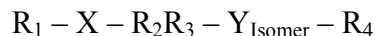
Dieser reversible Verfärbungseffekt wurde 1876 durch ter Meer entdeckt [Meer76] und durch Hirschberg 1950 [Hirs50] **Photochromie** genannt. Seitdem wurde Photochromie bei zahlreichen organischen Substanzen gefunden.

Eine gute und aktuellere Übersicht über die bekannten photochromen Substanzen findet sich in [Irie00] (Spezialausgabe über Photochromie der Chemical Review).

2.3.2 Photochrome Fulgide

Fulgide sind Derivate des 2,3-Bis(methylen)bernsteinsäureanhydrids. Sie wurden 1906 von Stobbe entdeckt [Stob06], der ihnen den Namen wegen ihrer „tiefen Farbe“ und des „selten schönen Glanzes“ gab (nach lat. fulgere: glänzen, leuchten). Die spektralen und photochromen Eigenschaften der Fulgide werden durch Substitution mit aromatischen oder heteroaromatischen Ringen festgelegt.

Die Benennung erfolgt gemäß den Ringsubstituenten (siehe Abb. 2-8) zu:



mit R_1 (z.B. Phenyl-), X (S...-Thiophen-, O...-Furyl-, N-CH₃...-Pyrryl-), Y (O...-Fulgid, N-R₄...-Fulgimid-R₄).

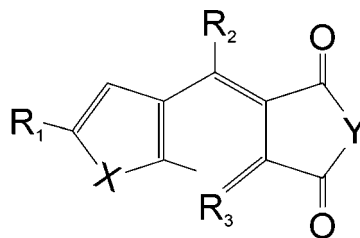


Abb. 2-8: Allgemeine Strukturformel für das E-Isomer eines Fulgids

R_2 - R_4 sind weitere Positionen für Substituenten. Durch die zusätzliche Valenz am Stickstoff des Fulgimids (Substituent R_4) ist es möglich, das Fulgimid-Molekül als Mittelstück in funktionalisierten Molekülketten R_1 -Fulgimid- R_4 zu verwenden.

Die drei auftretenden Isomere (siehe Abb. 2-9) werden gemäß der Molekülgeometrie bezeichnet. Das **C-Isomer** wird durch den geschlossenen Sechsenring charakterisiert („zyklisch“). Dabei bildet sich ein stark delocalisiertes π -Orbital aus, was zu einer charakteristischen Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich führt, siehe Abb. 2-10. Diese Absorptionsbande verleiht dem C-Isomer eine intensive Farbe, die je nach Substitution von rot (Furyl-) über violett (Phenyl-Thiophen-) bis blau (Pyrryl-) variiert. Das **E-Isomer** („entgegen“) und das **Z-Isomer** („zusammen“) werden

durch die Stellung des Substituenten R_2 relativ zum Carbonyl-Sauerstoff benannt. Sie weisen beide kein ausgedehntes π -Orbital auf, weswegen diese Isomere keine Absorption im Sichtbaren aufweisen. Sie sind farblos bis leicht gelblich. In Abb. 2-9 sind die lichtinduzierten Isomerisierungsreaktionen am Beispiel des in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Phenyl-Thiophen-Fulgids (Ph-T-F) dargestellt.

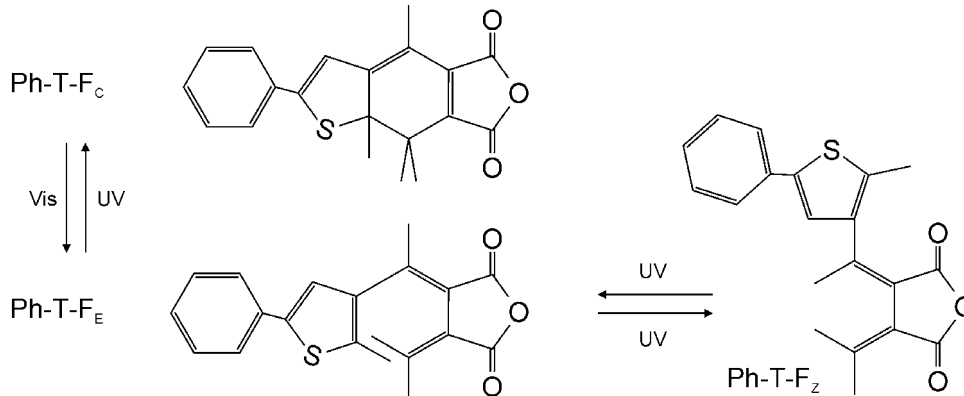


Abb. 2-9: Isomerisierungsreaktionen von Ph-T-F

Die Bestrahlung des C-Isomers in seine sichtbare Absorptionsbande wird als **Bleichen** bezeichnet, da es sich dabei vollständig in das farblose E-Isomer umwandelt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird das E-Isomer wieder ins C-Isomer umgewandelt, weswegen diese Reaktion als **Verfärben** bezeichnet wird. Da beide Isomere im UV-Bereich Absorption aufzeigen, ist bei dieser Reaktion keine vollständige Umwandlung möglich. Es bildet sich bei Ph-T-F im photostationären Gleichgewicht ein Gemisch von etwa 2:1 C-zu-E-Isomer aus. Gleichzeitig mit der $E \rightarrow C$ -Reaktion tritt bei UV-Bestrahlung eine konkurrierende Umwandlung vom E- ins Z-Isomer auf.

Da diese jedoch sterisch sehr anspruchsvoll ist, wird sie in fester Phase so sehr behindert, dass sie in dieser Arbeit vernachlässigt werden kann [Seib97]. Durch geeignete Wahl des Substituenten R_2 (z.B. Isopropyl) lässt sich selbst in Lösung das Gleichgewicht zwischen E und Z stark in Richtung E-Isomer verschieben.

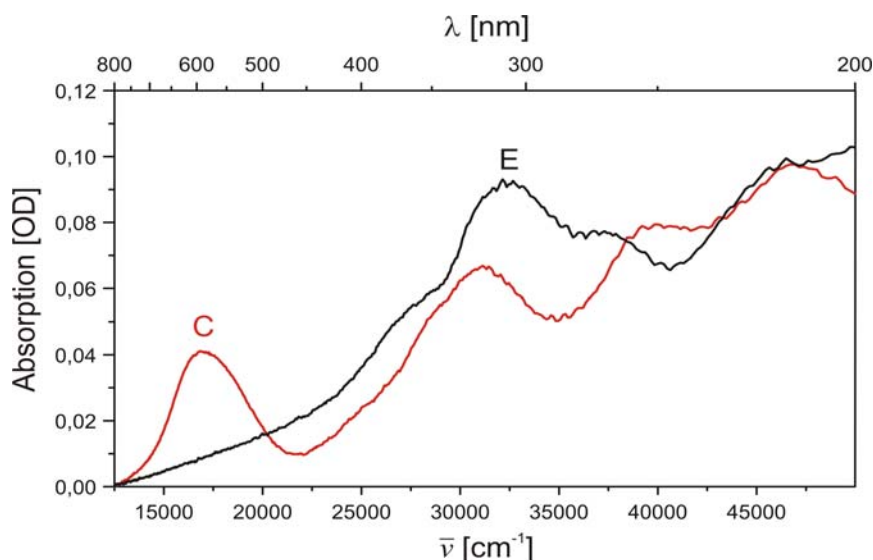


Abb. 2-10: Absorption einer mit Dots strukturierten Aufdampfschicht aus Ph-T-F ($h=12\text{nm}$) im aufgedampften C-Isomer (rot) und dem durch Bestrahlung mit $514,5\text{nm}$ entstandenen E-Isomer (schwarz) bezogen auf die Absorption bei 800nm .

Die weiteren in dieser Arbeit verwendeten Fulgidsubstanzen sind in Abb. 2-11 dargestellt.

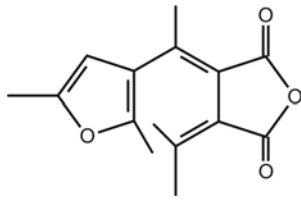
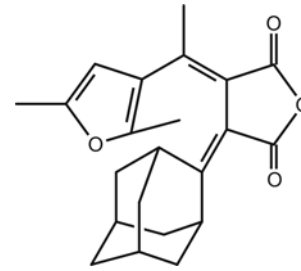
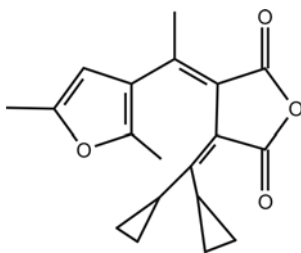
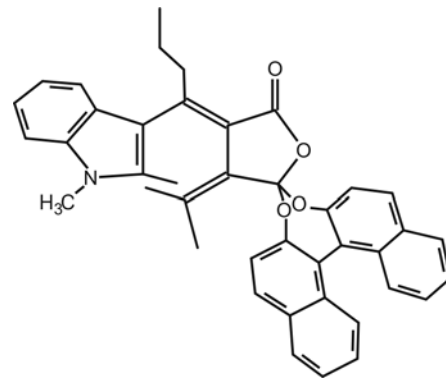
Furyl-Fulgid (F-F_E)Furyl-Adamantyliden-Fulgid (F-Ad-F_E)Furyl-Dicyclopropyl-Fulgid (F-DCP-F_E)Binaphтол-condensed Indolyfulgid (BN-I-F_E)

Abb. 2-11: Strukturformeln der weiteren in dieser Arbeit verwendeten Fulgide (alle im E-Isomer)

2.3.3 Fulgide in optischen Speichern

Bereits 1956 wurde von Hirschberg vorgeschlagen, Datenspeicher aus bistabilen photochromen Materialien zu realisieren [Hirs56]. Dabei werden „1“ und „0“ durch die isomeren Zustände repräsentiert. Schreiben und Löschen erfolgt durch reversible Photoisomerisierung.

Um Photochrome in Speichermedien einsetzen zu können, müssen diese einige Schlüsselkriterien erfüllen [Mats94]. Diese sind unten aufgeführt. Durch systematische Untersuchungen und Optimierungen der molekularen Struktur der Fulgide wurden seit den siebziger Jahren etliche davon erfüllt. Eine gleichzeitige Optimierung aller Fulgid-Eigenschaften wurde jedoch aktuell noch nicht erreicht.

- Thermische Stabilität und Schaltreversibilität

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Fulgiden ist die thermische Ringöffnung – das thermische Bleichen – bis ca. 100°C unterdrückt [Hell81]. Die Anbindung von Methylgruppen [Hell81] und die Wahl der Fünfringe (Furyl, Thiophen oder auch Indol) erhöhen außerdem die photochemische Stabilität [Kane88, Uchi95] und damit die erreichbare Anzahl Schaltzyklen.

- Schnelle Wechsel des Speicherzustands und hohe Reaktionsquantenausbeuten

Zahlreiche Arbeiten zur Kinetik der Ringschluss- (z.B. [Leno86, Hand97]) und Ringöffnungsreaktion [Port05] haben gezeigt, dass die Isomerisierung der Fulgide in flüssiger

Lösung und in Polymermatrix im Bereich von wenigen Picosekunden abläuft.

Die Reaktionsquantenausbeuten der Schaltreaktionen liegen für die in dieser Arbeit verwendeten Fulgide im Bereich von 5% bis einigen 10%.

- **Lesestabilität**

Zum Auslesen des isomeren Zustands wird die im C-Isomer vorhandene Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich verwendet. Bei der Einstrahlung in diese Bande wird jedoch auch die Schaltreaktion $C \rightarrow E$ initiiert. Dies limitiert die möglichen Auslesevorgänge, bevor der Speicherzustand erneut geschrieben werden muss (*refresh*). M. Seibold zeigte [Seib96], dass ein zerstörungsfreies Auslesen des isomeren Zustands im Infraroten (bei $900\text{-}1500\text{cm}^{-1}$) möglich ist. Auch zeigten Glaze [Glaz92] und Matsui [Mats94], dass die Quantenausbeute der Isomerisierungsreaktion $C \rightarrow E$ zur langwelligen Seite der Absorptionsbande hin abnimmt.

Keine der beschriebenen Auslesemethoden zum zerstörungsfreien Auslesen ist jedoch bislang praktikabel umsetzbar.

- **Umgebungsunabhängigkeit der Isomerisierungsreaktion**

Zahlreiche Arbeiten unserer Gruppe demonstrierten die Schaltbarkeit von Fulgiden in flüssiger oder fester Lösung (z.B. [Ulri88, Seib97]). Dass die Isomerisierung auch in amorphen und kristallinen Strukturen aus Aufdampfschichten möglich ist, wurde von T. Klingler [Klin98] und den darauf folgenden Arbeiten demonstriert. Ein Schalten von Fulgiden im Volumen von Einkristallen ist bis heute nicht zweifelsfrei belegt.

- **Fluoreszenzquantenausbeute**

K. Ulrich [Ulri91] und M. Seibold [Seib94] berichteten bei T-iF und F-F von einer Fluoreszenzemission des C-Isomers bei tiefen Temperaturen. Diese nimmt jedoch bis Raumtemperatur auf nahe Null ab.

Die Arbeitsgruppen um Yokoyama [Yoko00] und Rentzepis [Lian99] haben unabhängig voneinander Fulgide speziell mit der Forderung Fluoreszenz im C-Isomer zu erhalten synthetisiert. Dabei wurden Indolyl-Fulgide erhalten, die bei Raumtemperatur Fluoreszenzquantenausbeuten im Prozentbereich erreichen. Das von Yokoyama synthetisierte BN-I-F stand in dieser Arbeit zur Verfügung.

In der Literatur wurden drei verschiedene grundlegende Konfigurationen für photochrome Speicher vorgeschlagen. Alle drei verwenden die photochrome Substanz gelöst im Speichermedium (z.B. Polymer):

- **Zwei-dimensionale Speichermedien**

Matsui et al. betteten ein Indolylfulgid in die PMMA-Schicht einer konventionellen CD und demonstrierten speichern und lesen [Mats94].

- **Drei-dimensionale Speichermedien**

Dabei werden die Speicherbits durch Volumenelemente definiert. Um diese einzeln ansteuern zu können, wird sich eines Zwei-Photonen-Prozesses bedient und das entsprechende Volumenelement mit zwei Lichtstrahlen unter einem Winkel von 90° beleuchtet [Part89].

- **Holographische Speicherung**

Auch hierbei wird Information in dreidimensionalen Medien gespeichert. Da das Ablegen von Bitmustern unter verschiedenen Bestrahlungswinkeln möglich ist (*multiplexing*) wird bei diesem Speichertyp theoretisch die höchste Speicherdichte erreicht [Li94].

Die Speicherdichte aller drei vorgeschlagenen Speicherformen ist durch das Beugungslimit begrenzt. Die praktikable Umsetzung der beiden drei-dimensionalen Konfigurationen ist aufwändig; bislang existiert keine kommerzielle Realisierung.

Im Fall der zwei-dimensionalen Speicherung kann die Speicherdichte durch die Nutzung der nahfeldoptischen Mikroskopie (Einführung siehe Kapitel 3.3.4) deutlich erhöht werden, da die optische Auflösung weit über das Beugungslimit hinaus erhöht werden kann [Hama96]. Dazu muss jedoch die Speicherschicht sehr dünn sein (<100nm). Dies reduziert die Signalstärke bei der Detektion des Speicherzustandes erheblich, wenn wie oben beschrieben, die photochrome Substanz im Polymer des Speichermediums verdünnt gelöst ist.

Speicherkonzept

In unserer Arbeitsgruppe wurde deshalb ein Speicherkonzept erarbeitet, welches darauf basiert, dass die Speicherbits in photochrome Dotstrukturen auf einer Substratoberfläche abgelegt werden. Jede Dotstruktur repräsentiert dabei 1 Bit, die Isomere den Speicherzustand „1“ bzw. „0“. Die Dotstrukturen werden je nach Anzahldichte per konfokaler Mikroskopie oder per Nahfeldmikroskopie adressiert. Da die Dotstrukturen ausschließlich aus dem photochromen Material bestehen, wird ein maximaler Signalkontrast zwischen den beiden Speicherzuständen erreicht. Außerdem ist eine physikalische Trennung der Speicherbits gewährleistet. Zum Schreiben und Lesen von Information werden die Dots von oben einzeln durch eine Nahfeldsonde beleuchtet und das optische Signal der einzelnen Dots unter der Probe (transparente Substrate) detektiert.

Um Dotstrukturen in optischen Speichern verwenden zu können, müssen zusätzlich zu den materialspezifischen Kriterien einige Bedingungen erfüllt werden:

- **Stabile Speicherstrukturen**

Die Dotstrukturen müssen bei Raumbedingungen (Temperatur, Luftdruck, Feuchte, Sauerstoff) mechanisch und chemisch langzeitstabil sein.

- **Hohe Strukturanzahldichte**

Die Dotanzahldichte (=Speicherdichte) muss größer ausfallen als die Speicherdichte bei aktuellen optischen Speichermedien. Die höchste kommerziell verfügbare Speicherdichte wird bei der Blu-Ray-Disk (Sony) mit $1,3 \cdot 10^{10}$ bits/inch² erzielt.

- **Gleichförmige Speicherstrukturen**

Zur Gewährleistung gleicher Signalintensitäten bei allen Dotstrukturen desselben Speicherzustands müssen alle Speicherstrukturen gleich groß sein.

- **Regelmäßige Abstände der Speicherstrukturen**

Damit die Position der Speicherstrukturen berechnet werden kann und so eine Ansteuerung der Strukturen gewährleistet ist, müssen die Strukturen in regelmäßigen Mustern angeordnet sein.

3 Experimentelles

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Verwendete Substrate

Die in dieser Arbeit hergestellten Fulgid-Aufdampfschichten wurden auf einer Reihe verschiedener Substrate aufgebracht, um den Substrateinfluss bei der Strukturentstehung zu untersuchen.

Ebene Substrate

Für die Untersuchungen auf ebenem Substrat (**Kapitel 4**) wurden Proben auf folgenden Substrattypen hergestellt:

- Quarzglas (Suprasil I, 9x9x0,2mm), verwendet für Vorexperimente
- Quarzglas (Fused Silica, 9x9x0,5mm), vorstrukturiert von der Firma X-Lith GmbH in Ulm auf den inneren 4,5x4,5mm. Für alle vorgestellten Experimente auf Quarzglas wurden die ebenen, unstrukturierten Außenbereiche dieser Substrate verwendet.
- Silizium mit etwa 2nm Siliziumoxid an der Oberfläche (9x9x0,5mm)
- Gallium-Arsenid (9x9x0,5mm)
- PMMA (Dicke ca. 50nm) auf Silizium (9x9x0,5mm)
- PMMA (Dicke ca. 50nm) auf Quarzglas (Suprasil I, 9x9x0,2mm)

Vorstrukturierte Substrate

Für die Experimente mit vorstrukturierten Substraten (**Kapitel 5**) wurden von der Firma X-Lith GmbH aus Ulm sechs Substrate mit jeweils 9 verschiedenen Strukturbereichen in **Quarzglas** (Fused Silica, 9x9x0,5mm) per Elektronenstrahlolithographie hergestellt.

Jeder der 9 Strukturbereiche ist unterteilt in Positivmuster (obere Musterhälfte, z.B. Lochmuster) und Negativmuster (untere Musterhälfte, z.B. Pfostenmuster). Jeder Teilbereich ist 1500x750µm groß und mit einem 20µm breiten unstrukturierten Streifen vom Nachbarbereich getrennt. Bereiche 1-4 sind mit Loch-/Pfostenmustern in hexagonal dichtester Anordnung verschiedener Mustergröße strukturiert, Bereiche 5-9 mit quadratischen Trog-/Grabenmustern. Ein Beispiel für die verschiedenen Mustertypen zeigt Abb. 3-1 für die Bereiche 4 und 5.

Beim Ätzen der Strukturen mittels Trockenätzung sind bei vier der sechs Substrate die gleichen Tiefen geätzt worden (XL11, XL12, XL31, XL32). Bei den restlichen zwei Substraten wurden die Strukturen etwas weniger tief geätzt (XL21, XL22).

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten wurden die vier Substrate mit der etwas größeren aber vergleichbaren Ätztiefe für die Experimente zur Strukturbildung auf vorstrukturierten Substraten verwendet. Die zwei weniger tief geätzten Substrate wurden für Experimente zur Langzeitstabilität der Dotstrukturen und zum Vergleich der Lochmuster verschiedener Tiefe-zu-Durchmesser-Verhältnisse verwendet.

In Tabelle 3.1 sind die ermittelten Mustermaße für alle Strukturbereiche der vier für die Strukturbildung verwendeten Substrate (XL11, XL12, XL31, XL32) aufgeführt. Bei den anderen beiden Substraten (XL21, XL22) sind alle Ätztiefen etwa 25% geringer.

Lochmuster			
Musterbereich	Durchmesser d [nm]	Musterperiode D [nm]	Geätzte Tiefe h _{ätz} [nm]
1 oben	40	100	>15
2 oben	85	200	52
3 oben	198	400	68
4 oben	420	800	68
Pfostenmuster			
Musterbereich	Durchmesser d [nm]	Musterperiode D [nm]	Geätzte Tiefe h _{ätz} [nm]
1 unten	Bei der Herstellung missglückt.		
2 unten	100	200	60
3 unten	180	400	71
4 unten	370	800	72
Trogmuster			
Musterbereich	Stegbreite d [nm]	Musterperiode D [nm]	Geätzte Tiefe h _{ätz} [nm]
5 oben	100	1700	78
6 oben	75	900	78
7 oben	45	450	76
8 oben	40	250	71
9 oben	40	150	59
Grabenmuster			
Musterbereich	Grabenbreite d [nm]	Musterperiode D [nm]	Geätzte Tiefe h _{ätz} [nm]
5 oben	150	1700	78
6 oben	150	900	78
7 oben	75	450	76
8 oben	75	250	71
9 oben	50	150	59

Tab. 3-1: Abmessungen der einzelnen Musterobjekte auf den vorstrukturierten Quarzglas-substraten

Die für Vergleichsexperimente auf vorstrukturiertem **Silizium** benötigten Substrate wurden von der Arbeitsgruppe Sauer in Ulm hergestellt. Da es dort nicht möglich war, alle vier Mustertypen gemeinsam auf einer Probe herzustellen wurden Pfosten- und Grabenmuster auf einer Probe (SaM3) und Loch- und Trogmuster auf separaten Proben (V2aN1 und V2aN2) hergestellt. Aufgrund von Problemen mit der Ätzanlage wurden bei den kleineren Lochmustern und bei allen Trogmustern die meisten Musterelemente nicht geätzt.

Eine vollständige Auflistung der Mustermaße ist in der Diplomarbeit von D. Sauer [Sae06] zu finden. In dieser Arbeit sind die Musterabmessungen jeweils explizit beim Experiment angegeben.

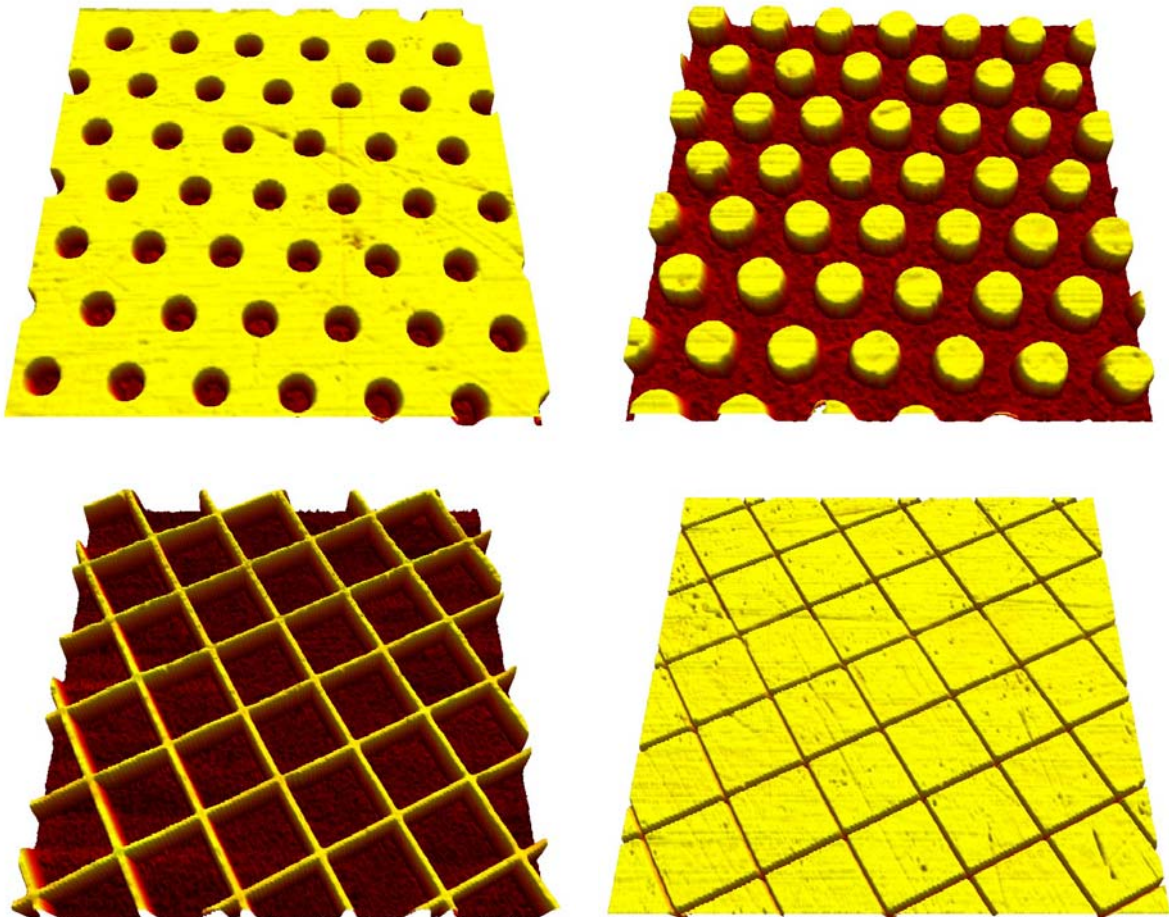


Abb. 3-1: Beispiele für die hergestellte Mustertypen in Quarzglassubstraten, Bildausschnitt oben $5 \times 5 \mu\text{m}$, unten $10 \times 10 \mu\text{m}$:
 Links oben: Lochmuster (Bereich 4 oben, $d=420\text{nm}$, $D=800\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=68\text{nm}$),
 Rechts oben: Pfeilmuster (Bereich 4 unten, $d=370\text{nm}$, $D=800\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=72\text{nm}$),
 Links unten: Trogmuster (Bereich 5 oben, $d=100\text{nm}$, $D=1700\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=78\text{nm}$),
 Rechts unten: Grabenmuster (Bereich 5 unten, $d=150\text{nm}$, $D=1700\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=74\text{nm}$)

3.1.2 Substratreinigung

Quarzglas-Substrate

Alle Substrate aus Quarzglas wurden in einer zehnpromzentigen RBS50-Lösung (Konzentrat von Roth GmbH+Co KG mit demineralisiertem Wasser verdünnt) für 15 Minuten bei 80°C im Ultraschallbad gereinigt. Die Substrate wurden dafür in einer speziellen Halterung unter ca. 45° Neigung kopfüber in die Reinigungslösung gestellt.

Anschließend wurden die Substrate zuerst einige Minuten mit demineralisiertem Wasser im Reinigungsgefäß gespült, dann mit destilliertem und demineralisiertem Wasser aus einer Spritzflasche abgespült. Danach wurde zur Beseitigung des Wassers mit wasserfreiem Isopropanol (Merck, *spectroscopic grade*) gespült und die Substrate mit Hilfe von trockenem Stickstoff (5N) oder Argon (4,9N) trocken geblasen.

Im letzten Arbeitsschritt wurden die Substrate in einem Plasmareiniger bei etwa $3 \cdot 10^{-1}$ torr für 30 Sekunden mit einem Sauerstoffplasma behandelt.

Halbleiter-Substrate

Halbleiter-Substrate wurden mit wasserfreiem Isopropanol für 15 Minuten im Ultraschallbad bei 80°C gereinigt. Anschließend wurden die Substrate mit Isopropanol aus der Spritzflasche abgespült und mit trockenem Stickstoff (5N) oder Argon (4,9N) trocken geblasen.

Mit PMMA beschichtete Substrate

Diese Substrate wurden im Reinraum mit PMMA beschichtet und dann staubfrei verpackt. Sie wurden deshalb nicht weiter gereinigt und direkt in die Aufdampfanlage eingebaut.

3.1.3 Schicht-Aufdampfprozess

Bevor eine Aufdampfschicht hergestellt werden kann, sind einige Schritte zur Vorbereitung nötig. Nach dem Einbau des zu bedampfenden Substrats und der Befüllung des Ofentigels mit einer kleinen Menge des aufzudampfenden Materials (etwa 1mg) wird die Aufdampfanlage verschlossen, evakuiert und über einen oder mehrere Tage ausgeheizt. Das Substrat wird dabei mittels eingebauter Kryostatheizung auf 450K erwärmt, während die Kammerwandung nur etwa 370K erreicht. Damit wird sichergestellt, dass alle in der Kammer liegenden Oberflächen aufgenommenes Wasser und Gase abgeben und dabei die Probe sauber bleibt. Nach Abschluss des Ausheizens ist der Druck in der Kammer im Bereich von wenigen 10^{-8} mbar. Bei Substraten aus Polymer oder mit Polymerbeschichtung wird die Anlage nicht ausgeheizt, sondern einige Tage länger evakuiert.

Am Experimenttag wird das Substrat über den Heliumdurchflusskryostat gekühlt. Der Kryostat erreicht dabei stabil eine Temperatur von 5-6K. Mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit neu installierten Temperatursensors auf dem Probenhalter unten am Kryostatende kann die Temperatur in Substratnähe gemessen werden. Diese beträgt etwa 15K. Es wird geschätzt, dass die Substrattemperatur aufgrund der schlechten thermischen Ankopplung des Glassubstrats an den Kupferhalter 5-10K darüber liegt. Im gekühlten Zustand reduziert sich der Kammerdruck auf einige 10^{-9} mbar.

Nach Erreichen der Kryostatendtemperatur dauert es etwa 60 Minuten bis der Schwingquarz der Quarzwaage ebenfalls die Kryostattemperatur erreicht hat und sich seine Frequenz stabilisiert hat. Dann wird der Ofen per Computersteuerung auf die substanzspezifische Sublimationstemperatur gebracht und per PID-Reglung auf dieser Temperatur gehalten. Damit sich der Molekülfluss stabilisieren kann wird dann 60 Sekunden gewartet. Während dieser Zeit ist der Molekülfluss nur zum Schwingquarz freigegeben. Das Substrat wird durch einen Schieber aus Glas abgedeckt. Durch Herausfahren des Schiebers wird mit dem Aufdampfen begonnen. Nach Erreichen einer vorher festgelegten Schwingquarzänderung (z.B. 50Hz) wird der Schieber computergesteuert wieder geschlossen.

Um die Probe in Raumbedingungen zu überführen wird die Probe zunächst bis 150K mit Hilfe der Kryostatheizung um 2K/Minute erwärmt. Dann wird der Probe 10 Minuten Zeit gegeben, um ins thermische Gleichgewicht zu kommen. Von der weiteren Erwärmung der Probe unter Ultrahochvakuumbedingungen wird abgesehen, da im UHV bereits bei 150K nachweislich Material wieder von der Probe abdampft [Klin98]. Deshalb wird die Probenkammer mit einem Ventil von der Vakuumpumpe abgetrennt. Die weitere Erwärmung bis zur Raumtemperatur (295K) ge-

schieht durch passive thermische Ankopplung an die Umgebung. Dazu werden über ein Flutventil 10mbar trockener Reinststickstoff (5N) in die Kammer geleitet. Die Erwärmung der Probe bis zur Raumtemperatur geschieht so direkt nach dem Fluten mit etwa 2-3K/Minute und verlangsamt sich dann zunehmend. Bei 250K ist die Aufwärmrate bereits auf etwa 1K/Minute gesunken. Vier Stunden nach Fluten erreicht die Probe Raumtemperatur. Eine Stunde danach wird die Probenkammer mit Reinststickstoff auf Raumdruck gebracht.

3.1.4 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke wird während der Herstellung der Probe durch die eingebaute Schwingquarzwage verfolgt. Dabei verursacht die auf den Quarz des Schwingkreises aufgedampfte zusätzliche Masse eine Frequenzänderung gemäß

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{N\rho_{\text{Quarz}}F}m_F, \quad (3.1)$$

wobei f_0 die Resonanzfrequenz des ungestörten Quarzes ist (hier 5MHz), N ist die Scherwellengeschwindigkeit ($N=167000$ cm/s), ρ_{Quarz} die Dichte von Quarz ($\rho_{\text{Quarz}}=2,658\text{g/cm}^3$), F die Elektrodenfläche und m_F die Masse der aufgebracht Fremdschicht [Saue59]. Ist nun die Dichte der aufgebracht Fremdschicht bekannt, so kann die Dicke der Aufdampfschicht aus der Fläche des Quarzes und der Frequenzänderung berechnet werden.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien ist die Dichte der amorphen Aufdampfschichten nicht bekannt, deshalb musste die Schwingquarzwage kalibriert werden.

Für die Kalibration von Ph-T-F wurden einige Testproben auf ebenem Quarzglas (Suprasil I) hergestellt und im AFM die entstandene Topographie gemessen. Anschließend wurde mit einem selbst entwickelten Computerprogramm das Volumen der gesamten Topographie einer Aufnahme aufsummiert und auf eine deckende Schicht der Aufnahmegröße umgerechnet. Durch Mittelung der berechneten Schichtdicken aus mehreren AFM-Aufnahmen ergibt sich für Ph-T-F eine Schichtdicke von $h=0,18\text{nm}$ pro Hz Frequenzabnahme.

Da für die anderen Substanzen nur einzelne Proben für Testzwecke geplant waren, wurde dort die Schichtdicke immer direkt im AFM bestimmt.

Folgende Fehlerquellen reduzieren die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Schichtdicke:

- Trotz sehr guter Thermalisierung des Schwingquarzes vor dem Aufdampfen wurde eine Drift des Quarzes mit der Zeit beobachtet. Diese liegt bei etwa 0,4-0,5 Hz / Minute. Da ein Schichtaufdampfprozess 3-5 Minuten dauert, kann sich die gemessene Schichtdicke um 1-3Hz reduzieren. In wieweit diese Drift des Schwingquarzes sich während dem Aufdampfprozess weiter fortsetzt ist unklar, da der Einfluss der Wärmestrahlung des Aufdampfofens nicht bekannt ist.
- Der den Molekülstrahl blockierende Schieber befindet sich auf Raumtemperatur. Nach dem Öffnen des Schiebers (nur ca. 3 cm vom Schwingquarz entfernt) kühlt sich der Schwingquarz etwas ab, was eine Absenkung der Schwingquarzfrequenz um 3-5 Hz zur Folge hat. Dadurch wird die Schichtdicke um diesen Betrag als zu dünn gemessen.

- Bei der Bestimmung der Schichtdicke mit Hilfe des AFMs wird prinzipbedingt das Inselvolumen als 5-10% zu groß gemessen, da durch die Faltung mit der Messspitze die Inseln als etwa 10-20nm zu breit gemessen werden. Dies variiert von Spitze zu Spitze.

Als Abschätzung all dieser Fehler wird deshalb bei den Aufdampfschichten ein Fehler von $\Delta h = \pm 1 \text{ nm}$ angenommen.

3.2 UHV-Aufdampfanlage

Die zu Beginn dieser Arbeit vorgefundene Schichtherstellungsapparatur wurde ursprünglich von M. Leonhardt [Leon02] aufgebaut und dann später von M. Strauß [Stra01] modifiziert.

3.2.1 Ausgangszustand und konzeptionelle Mängel

Die Aufdampfanlage besteht aus einer zentralen zylindrischen Kammer, die mit Hilfe einer angeflanschten Turbomolekularpumpe (Edwards Ext 150) bis $p \approx 10^{-9} \text{ mbar}$ evakuiert (Ultrahochvakuum) werden kann. Oben auf der Kammer ist ein Quader mit vier Sichtfenstern angebracht. Über das vordere Fenster wird das zu bedampfende Substrat eingebracht und auf dem Probenhalter montiert. Dieser ist unten an einen Kryostat angebracht (grün in Abb. 3-2). Nach der Probenherstellung wird über dieses Fenster auch die Probe ausgebaut. Der Kryostat kann mit einer oben an den Quader anmontierten Verschiebevorrichtung mit Balg vertikal bewegt werden.

Am Probenhalter ist in ca. 25mm von der Probe ein Schwingquarz angebracht. Dieser ist mit einer Schwingquarzzaage verbunden und dient der Dickenbestimmung der aufgedampften Schicht.

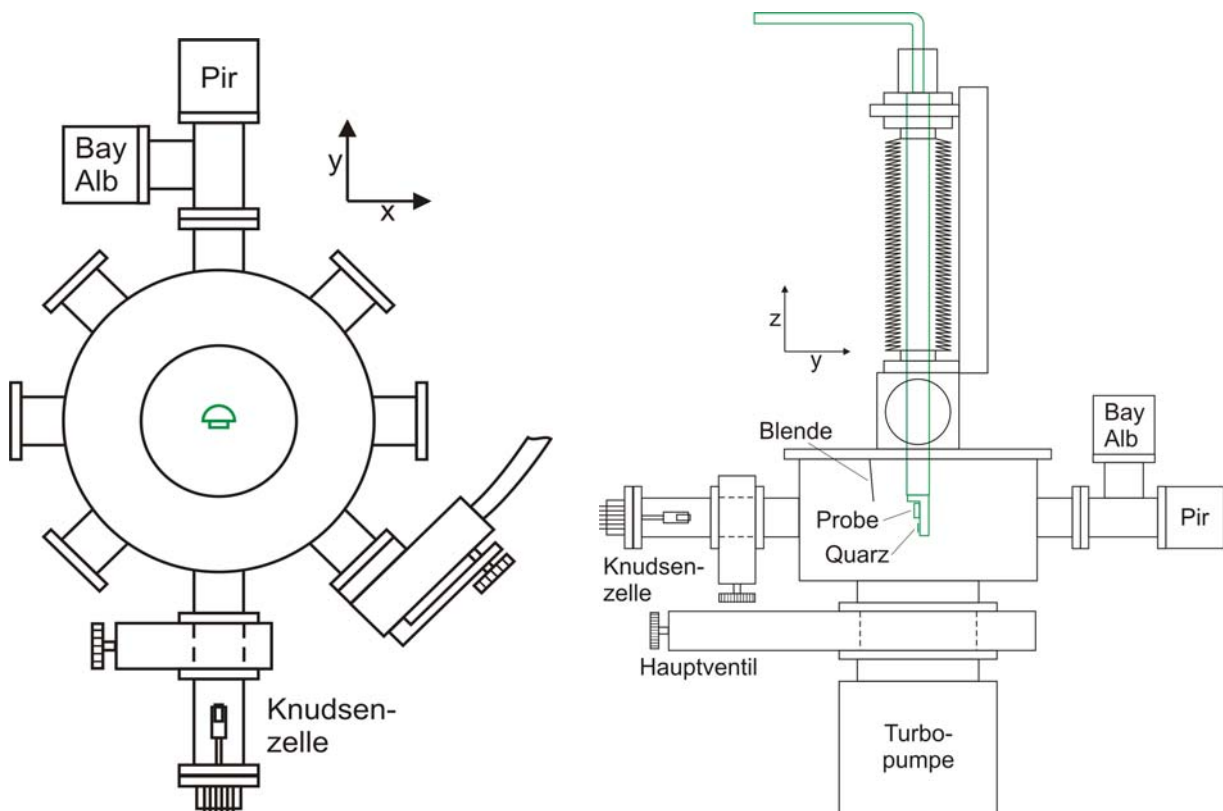


Abb. 3-2: UHV-Aufdampfanlage im Ausgangszustand. Links: Kammer in Aufsicht, rechts: Seitenansicht, Kryostat mit Probenhalter in grün

Das aufzudampfende Material befindet sich in einer Knudsen-Zelle am Ende eines seitlich angeflanschten Rohres etwa 30cm von der Probe entfernt. Zusätzlich sind zur Druckmessung einige Sensoren auf der gegenüberliegenden Seite der Kammer angeflanscht. Dies sind eine Bayard-Albert-Röhre von AML für den Druckbereich $p=10^{-4}$ mbar bis $p=10^{-10}$ mbar und ein Pirani für den Bereich $p=10^{-2}$ mbar bis 10^{-6} mbar. Seitlich ist an einem weiteren der acht Flansche der zentralen Kammer ein Flutventil angebracht, mit dem die Kammer mit Stickstoff geflutet werden kann.

Bezüglich der Probenherstellung hat die Aufdampfanlage folgende konzeptionelle Mängel:

- Das Heizen des Ofens (der Knudsen-Zelle) erfolgt ausschließlich durch einen manuell zu regelnden elektrischen Strom bzw. der angelegten Spannung. Es existiert kein Regelkreis, der eine stabile Ofentemperatur und damit einen konstanten Materialfluss erlaubt.
- Der Flutvorgang erfolgt nicht reproduzierbar, da die Geschwindigkeit des Gaszuflusses manuell durch Aufdrehen des Leckventils festgelegt wird und die angeflanschten Druckmesser den nötigen Zieldruck von $p \approx 10$ mbar nicht messen können (außerhalb des Messbereichs).
- Der Molekülstrahl wird durch einen an die Kammerdecke montierten Metallstreifen blockiert und durch vertikales Verfahren der Probe freigegeben. Auf diese Weise wird Aufdampfbeginn und -ende festgelegt. Dabei werden jedoch starke Schwankungen der Schwingquarzfrequenz ausgelöst. Der Schwingquarz ist so nicht als Schichtdickenmesser geeignet.
- Der Schwingquarz ist thermisch isoliert vom Kryostat. Bis sich der Schwingquarz beim Abkühlvorgang der Probe selbst auch abgekühlt und sich seine Frequenz stabilisiert hat dauert mehrere Stunden.
- Keine automatisierte Messwerterfassung der Ofentemperatur und des Kammerdrucks.
- Messung der Proben temperatur erfolgt ausschließlich am Kryostat und nicht am Probenort.

3.2.2 Optimierung und Automatisierung des Prozesses

Zuerst wurden gezielt Umbauten vorgenommen, um die reproduzierbare Herstellung von homogenen Aufdampfschichten gewünschter Dicke mit der anschließenden Überführung zu Raumbedingungen zu gewährleisten.

Dazu wurden in diesem Schritt folgende Änderungen an der Anlage vorgenommen:

- Einbau eines weiteren Temperatursensors auf dem Probenhalter nur wenige mm von der Probe entfernt. Die an dieser Position gemessene Temperatur beträgt während der Kühlphase etwa 15K, während der Sensor direkt am Kryostat (2,5cm weiter oben) fälschlicherweise die Proben temperatur als 5-6K misst. Es wird geschätzt, dass die Proben temperatur etwa 5-10K über den gemessenen 15K liegt.
- Der Schwingquarz der Quarzwaage wurde thermisch besser an den Probenhalter angekoppelt, so dass die Abkühlung des Quarzes nun etwa eine Stunde schneller erfolgt als vorher. Dies ist wichtig, da die Frequenz des Quarzes stark von der Temperatur abhängt

und dieser erst stabil auf einer Frequenz verbleibt, wenn er seine Endtemperatur erreicht hat.

- Die Ofenheizung wurde mit einem computersteuerbaren PID-Regler gekoppelt. Nun kann jede Heiztemperatur bis etwa 260°C gezielt erreicht und gehalten werden. Bei ausreichender Ofenfüllmenge wird so über die gesamte Aufdampfdauer ein sehr konstanter Molekülstrom erreicht.
- Um den Aufdampfvorgang gezielt starten und beenden zu können, wurde ein motorisierter Schieber eingebaut, mit dessen Hilfe der Molekülstrahl definiert freigegeben oder blockiert werden kann.
- Das Ventil zwischen Turbopumpe und Kammer wurde motorisiert. Damit lässt sich nun die Kammer vor dem Fluten computergesteuert von der Pumpe abtrennen.
- Das Flutventil wurde mit einem Magnetventil gekoppelt. So lässt sich nun per Computer das Fluten der Kammer sehr präzise steuern.
- Der Pirani-Druckmesser wurde durch einen Thermovac-Sensor ersetzt (TTR90 von Leybold Vakuum GmbH). Damit ist es erstmals möglich, den gesamten Druckbereich von 10^{-10} mbar bis Raumdruck zu messen und im Computer zu protokollieren. In Verbindung mit dem Magnetventil ist es so möglich, per Computer den Flutdruck bei 150K (meist 10mbar) gezielt vorzugeben und präzise wiederholt zu erreichen.

Zur Erfassung aller Messwerte (Proben-temperatur, Ofentemperatur, Kammerdruck, Quarzfrequenz) und der Steuerung der Anlage wurde ein Computerprogramm entwickelt. Damit lässt sich der gesamte Probenherstellungsprozess vom Ausheizen der Anlage bis zum Fluten auf Raumdruck computergesteuert und reproduzierbar durchführen.

Durch die automatisierte Prozessführung konnte außerdem die Dauer der Schritte bis zum Aufdampfen der Schicht (Herunterkühlen, Einschwingen des Quarzes und Aufdampfen) von mehr als 5 Stunden auf etwa 2 Stunden reduziert werden. Der Aufwärm- und Flutprozess (ca. 6 Stunden) muss nun auch nicht mehr persönlich überwacht werden, sondern wird vollautomatisch von der Anlage durchgeführt.

3.2.3 Erweiterung um Dunkelfeld-Mikroskopie

Im nächsten Schritt wurde die Anlage um ein in-situ Dunkelfeldmikroskop erweitert, damit der Dotentstehungsprozess direkt beobachtet werden konnte.

Um dies zu ermöglichen, musste ein Weg gefunden werden, ein Mikroskop-Objektiv nahe genug an die Probenoberfläche zu bringen. Dazu wurde ein handelsübliches Objektiv (20-fach, NA 0,4) mit seitlichen Löchern zur Entlüftung versehen, so dass es in die Vakuumkammer gebracht werden konnte. An einen der Flansche der Vakuumkammer wurde ein Balg angebracht, an dessen Ende ein Tubus eingeschoben wurde. Der Tubus wurde zum Vakuum mit einem Quarzfenster abgeschlossen. Direkt davor ist das Objektiv montiert.

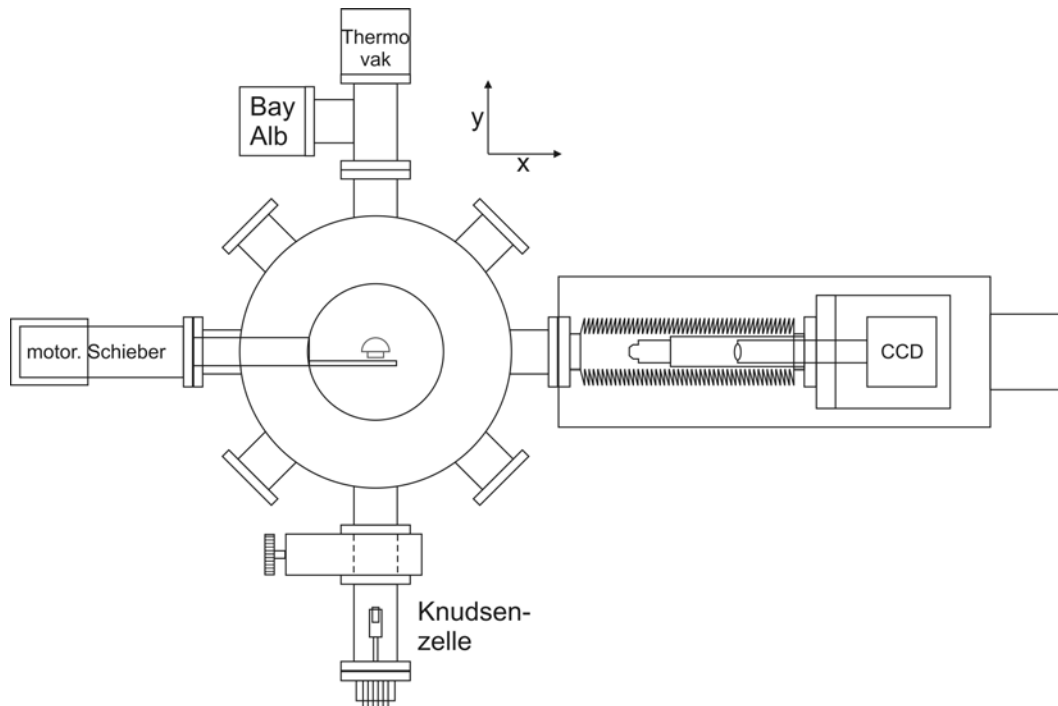


Abb. 3-3: Skizze der Aufdampfanlage nach Abschluss der Erweiterung

In den Tubus (Raumdruck) ist ein zweiter Tubus eingeschoben, an dessen Ende eine Linse ($f=16\text{mm}$) zur Nachvergrößerung angebracht (9fach) ist. Durch diese Linse wird das Zwischenbild der Probe auf eine integrierende CCD-Kamera (Modell 4922 von Cohu Inc.) abgebildet. Der aufgenommene Bildausschnitt mit 768×574 Pixeln zeigt einen Probenausschnitt von $42 \times 31 \mu\text{m}$ (entspr. ca. $55\text{nm}/\text{Pixel}$).

Zur Positionierung des Mikroskoptubus wurde der Kamerateil zusammen mit dem Ende des Vakuumbalks auf einem Präzisionsverschiebetisch montiert. Mittels Schrittmotor kann der Abstand des Mikroskops zur Probe auf 200nm genau per Computersteuerung eingestellt werden.

Zur Ausleuchtung der Probe wurde ein LED-Ringlicht erstellt, das vorne auf das Objektiv aufgesetzt wurde. Das Ringlicht besteht aus 16 blauen LEDs (Wellenlänge $470 \pm 10 \text{ nm}$, Typ B3B-447 IX), die unter 60° auf die Probe leuchten (Dunkelfeld-Geometrie). Das Objektiv sammelt nur das von der Probe gestreute Licht ein. Das direkt reflektierte Licht (0. Ordnung) gelangt nicht in das Objektiv.

Zur Nachführung der Probe wurde an die vertikale und horizontale Verschiebeeinheit des Kryostaten jeweils ein Schrittmotor angebracht. Dies ermöglicht zum einen den gewünschten Probenausschnitt zu selektieren und zum anderen die Längenausdehnung der Kryostatstange bei der Probenerwärmung auszugleichen.

Zur Ansteuerung aller Schrittmotoren (x , z , Fokus) und zur Aufnahme der Mikroskopbilder wurde eine eigene PC-Software erstellt. Zur Bildstabilisierung und der Nachführung der Längenausdehnung wurde darin ein Algorithmus implementiert, der die Kante zwischen ebenem Substrat und Vorstrukturmuster erkennt und mit Hilfe der Schrittmotoren nachführt. Des Weiteren wurde eine Methode eingearbeitet, die es erlaubt, die Bildschärfe automatisiert zu beurteilen und so die Bildschärfe durch Nachführung des Mikroskops zu erhalten. Auf diese Weise wurde es möglich

die Probenentwicklung ab 150K im UHV und später über Tage bei Raumbedingungen in-situ zu dokumentieren.

3.3 Probencharakterisierung

3.3.1 Absorptionsspektroskopie

Von allen hergestellten Proben auf transparenten Substraten wurden standardmäßig direkt nach Ausbau aus der Aufdampfanlage mit einem Absorptionsspektrometer (Lambda 16 von Perkin Elmer) Spektren aufgenommen.

3.3.2 Optische Mikroskopie

Von allen Proben wurden mit verschiedenen Mikroskopiemethoden Aufnahmen angefertigt, wobei nicht jede Methode bei jeder Probe angewandt wurde. Folgende Mikroskopiemethoden wurden verwendet:

- Dunkelfeld-Mikroskopie (in-situ)
- Phasenkontrast-Mikroskopie (ex-situ)
- Konfokale Mikroskopie (ex-situ)

Alle klassischen optischen Mikroskope unterliegen auf Grund der Wellennatur des Lichts dem Beugungslimit. Das Fernfeld-Abbild einer Punktlichtquelle wird durch die Fraunhofer-Beugung an der Objektivapertur beschrieben [Gobr74]. Die Intensitätsverteilung folge der Besselfunktion erster Ordnung J_1 gemäß

$$I(\phi) \sim J_1^2(R \sin(\phi)) / (R \sin(\phi)), \quad (3.2)$$

wobei R der Radius der Objektivapertur und ϕ der Richtungswinkel ist. Die nullte Beugungsordnung des Punkt-Abbilds, die so genannte Airy-Scheibe, wird durch die erste Nullstelle der Besselfunktion begrenzt. Dieser liegt bei dem Richtungswinkel ϕ_0 , für den gilt:

$$\sin(\phi_0) \approx 0,61 \frac{\lambda}{R} \quad (3.3)$$

Zwei eng beieinander liegende Punkte können gemäß Rayleigh-Kriterium gerade noch dann voneinander getrennt werden, wenn das zentrale Maximum der Airy-Scheibe des einen Punktabbilds genau im ersten Minimum des zweiten Punktabbilds liegt. Aus dieser Bedingung folgt für den minimal abbildbaren Abstand d der zwei Punkte:

$$d \approx 0,61 \frac{\lambda}{NA}, \quad (3.4)$$

wobei $NA = n \cdot \sin(R/f)$ die Numerische Apertur des Mikroskopobjektivs mit Brennweite f und Aperturradius R ist. n ist der Brechungsindex des Mediums zwischen Objekt und Objektiv.

Es ist leicht zu erkennen, dass durch Verwendung von Licht kleinerer Wellenlänge die Auflösung erhöht werden kann. Durch Verwendung von Immersionsöl mit höherem Brechungsindex n und geeigneten Immersionsobjektiven lässt sich durch Erhöhung der Numerischen Apertur (NA) ebenfalls das Beugungslimit zu höheren Auflösungen verschieben.

Dunkelfeld-Mikroskopie

Die Dunkelfeld-Mikroskopie wird immer dann verwendet, wenn die abzubildenden Objekte bei konventioneller Beleuchtung nur einen sehr schwachen Kontrast im Abbild erzeugen. Zur Erhöhung des Bildkontrasts wird bei der Dunkelfeld-Mikroskopie die nullte Beugungsordnung nicht ins Mikroskopobjektiv geleitet. Dies kann entweder durch spezielle Objektive, bei denen der zentrale Strahl blockiert wird, oder wie im vorliegenden Fall, durch streifende Beleuchtung (LED-Ringlicht) erreicht werden.

Durch den Wegfall der nullten Beugungsordnung werden ausschließlich streuende Objekte und Kanten abgebildet. Dabei gilt, dass je steiler und höher die Kante eines Objektes ist, desto heller wird diese Kante abgebildet. Ebene Flächen verbleiben dunkel.

Auf diese Weise wird es bei den in dieser Arbeit hergestellten dünnen Schichten ($h=2-22\text{nm}$) möglich, die Lochbildung und die weitere Entwicklung der Schichten in Form von Serienaufnahmen zu beobachten.

Bei dem verwendeten Objektiv (20-fach, NA 0,4) und der blauen LED-Beleuchtung ($470\pm 10\text{ nm}$) können Objekte ab 800nm Abstand optisch getrennt werden. Trotz der vergleichsweise kontrastreichen Abbildung durch die Dunkelfeld-Mikroskopie sind die in dieser Arbeit untersuchten Lochbildungs- und Lochwachstumsprozesse sehr lichtschwach. Um ausreichend helle Bilder zu erhalten, wird das auf den CCD-Chip der Kamera fallende Licht über 0,5s integriert. Zur Reduzierung des Bildrauschens werden jeweils drei Aufnahmen direkt hintereinander aufgenommen und miteinander verrechnet (multipliziert).

Trotz Bildnachführung durch Schrittmotoren variiert die gemessene Bildposition von Bild zu Bild um 1-2 μm . Um diese auszugleichen und verwackelte Aufnahmen auszusortieren, wurde eine Verarbeitungssoftware entwickelt. Diese erkennt mit Hilfe eines Algorithmus zur Mustererkennung die Position der Vorstrukturkante im Bild und entwackelt im Anschluss die aufgenommene Bilderserie durch gezieltes Beschneiden der Bildränder.

Phasenkontrast-Mikroskopie

Alle hergestellten Proben wurden nach dem Ausbau und nach der Aufnahme eines Absorptionsspektrums im Phasenkontrast-Mikroskop großflächig gesichtet, um einen ersten Eindruck der Strukturierung und deren Homogenität zu gewinnen.

Beim Phasenkontrastmikroskop werden alle Lichtanteile der Beleuchtung zur Abbildung verwendet. Die gesamte Probe erscheint hell. Durch eine Ringblende im Kondensator und einen Phasenring im Objektiv wird jedoch erreicht, dass Phasenunterschiede, welche durch verschiedene Brechungsindices im Objekt verursacht werden, in der Bildebene abgebildet werden. Objekte, z.B. Dots werden also mit einer anderen Helligkeit abgebildet als das leere Substrat.

Über einen Objektivrevolver können verschiedene Vergrößerungen zwischen 50-fach und 1000-fach eingestellt werden.

Konfokale Mikroskopie

Beim konfokalen Mikroskop wird das Fluoreszenzlicht eines Punktes der Probe auf das sogenannte Pinhole, eine kleine Lochblende mit wenigen μm Durchmesser, abgebildet, siehe Abb.

3-4. Alle Strahlenbündel, die nicht präzise auf das Pinhole abgebildet werden, werden ausgeblendet. Dabei wird eine deutliche Reduktion des Streulichts erreicht. Außerdem werden nur Punkte in der Fokalebene abgebildet. Da nur das Licht eines Punktes abgebildet wird, muss zum Erhalt eines Abbildes der Probe diese gerastert werden. Das Bild wird dann am PC zusammengesetzt.

Das von der Probe reflektierte Anregungslicht wird nach dem Pinhole durch einen zur Wellenlänge des Anregungslasers passenden Notch-Filter abgeblockt. Für die Untersuchung der hergestellten Proben stehen folgende Laserquellen zu Verfügung: Argon-Ionenlaser (457nm, 488nm, 514nm), Krypton-Ionenlaser (350nm) und frequenzverdoppelter Mira (376nm). Das emittierte Fluoreszenzlicht wird durch eine Avalanche Photodiode (APD, Perkin Elmer SPCM-AQR13) detektiert.

Eine ausführlichere Beschreibung des in der Arbeitsgruppe Port verwendeten Aufbaus findet sich in der Doktorarbeit von M. Heilig [Heil07].

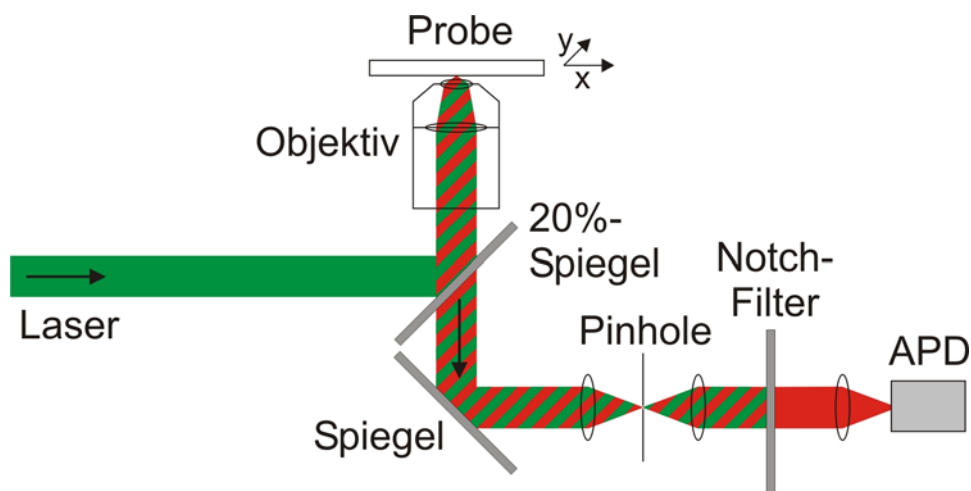


Abb. 3-4: Aufbauskitze des konfokalen Mikroskops

3.3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) wurde 1986 von G. Binnig et al. entwickelt [Binn86]. In den letzten 10 Jahren wurde sie eine der Standardmethoden zur Oberflächenabbildung. Die zu untersuchende Probe wird während der Messung von einer feinen Spitze, meist aus Silizium oder Siliziumnitrid, abgerastert.

Die Spitze sitzt am Ende eines Federbalkens (*cantilever*). Wird dieser durch die molekularen Wechselwirkungskräfte zwischen Probe und Spitze verbogen, so kann dies mit Hilfe eines Laserstrahls gemessen werden. Dazu wird der Laserstrahl auf die Oberseite des Federbalkens gerichtet, von der er auf eine Vierquadranten-Photodiode reflektiert wird.

Zur Abbildung der Probe stehen verschiedene Betriebsmodi zur Verfügung. Im **Kontaktmodus** wird die Messspitze im direkten Kontakt über die Oberfläche geführt. Dabei ist ein schnelles Abrastern (*scannen*) der Probe möglich. Während der Messung wird die Probe vertikal durch Piezos so nachgeführt, dass der Federbalken eine konstante Verbiegung aufweist (konstante Kraft). Die horizontale Position des Lasers auf der Quadrantendiode erlaubt es, die Verdrillung des Federbalkens zu messen und so auf Reibungskräfte während des Messvorgangs zu schließen.

Für weiche Proben, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, ist der Kontaktmodus ungeeignet, da die Messspitze in diesem Modus zu große Kräfte auf die Oberfläche ausübt. Wesentlich probenschonender ist der so genannte **Tapping Mode**. Dabei wird der Federbalken in vertikale Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt. Bei Annäherung der Messspitze an die Probenoberfläche wird die Schwingung gedämpft, was eine Änderung der Amplitude und der Phase der Schwingung zur Folge hat [Tama96]. Während jeder Schwingung berührt die Spitze kurz die Probenoberfläche, d.h. sie durchläuft den attraktiven und den repulsiven Teil des Oberflächenpotenzials. Die Regelung erfolgt im *Tapping Mode* auf konstante Amplitude der Schwingung. Zusätzlich kann die Phasenverschiebung zwischen Schwingungsanregung und ausgeführter Schwingung aufgenommen werden. Das Phasensignal ist sensitiv auf die elastischen Eigenschaften der Probenoberfläche, gibt also bei Proben mit weichem Material in Vertiefungen des harten Substrats Auskunft über die Position des weichen Materials.

Bei beiden Messmodi wird die Oberflächentopographie nicht exakt wiedergegeben. Dies wäre nur bei einer punktförmigen Spitze der Fall. Da die Spitze jedoch lateral ausgedehnt ist und einen gewissen Öffnungswinkel besitzt, werden erhabene Objekte um die Breite der Spitze verbreitert und Vertiefungen entsprechend schmaler gemessen. Auch werden steile Kanten entsprechend des Öffnungswinkels der Spitze flacher gemessen. Dies entspricht einer Faltung der Spitze mit dem Messobjekt.

In dieser Arbeit wurden alle AFM-Messungen mit dem MFP-3D der Firma Asylum Research im *Tapping Mode* aufgenommen. Die dabei verwendeten *Cantilever* (AC240TS, $f_{\text{res}} \approx 70\text{kHz}$, $F=2\text{N/m}$) der Firma Olympus haben gemäß Spezifikation einen Spitzenradius von $<10\text{nm}$ und einen halben Öffnungswinkel von etwa 15° .

Die mit dem MFP-3D gemessenen AFM-Aufnahmen weisen in der Regel eine vertikale Bildverkipfung sowohl in x- als auch in y-Richtung auf (Ebenenverkipfung). Zusätzlich sind vertikale Versetzungen Zeile für Zeile in beinahe jedem Bild enthalten, da die sehr empfindliche AFM-Elektronik auf langsamer Zeitskala um einige 10nm in z-Richtung driftet.

Um diese Artefakte zu bereinigen, wurden alle in dieser Arbeit gemessenen AFM-Bilder mit dem *Flatten*-Filter der AFM eigenen Software bearbeitet. Dabei kann an jede gemessene Zeile ein Polynom 0. Ordnung (Mittelwert), 1. Ordnung (Verkipfung) oder 2. Ordnung (Parabel) angefitet und anschließend abgezogen werden. Der *Flatten*-Filter 1. Ordnung wurde immer verwendet, in einigen Fällen musste auch der Filter 2. Ordnung angewandt werden. Damit ausschließlich die ebene Substratoberflächen und nicht Materialstrukturen oder Substratvertiefungen zur Gewinnung der Kurvenanpassung dienen, können mit der MFP-Software gezielt manuell Bildbereiche für die Anpassung selektiert bzw. ausgeschlossen werden. Dies kann je nach Strukturanzahl im Bild sehr langwierig sein. Um dies zu vereinfachen, wurde die bereits in meiner Diplomarbeit [Rath00] erstellte Software *SPM-Filter* um Funktionen zur Dot-Erkennung erweitert. Damit werden zeilenweise Korrekturen bis 2. Ordnung automatisiert möglich.

Des Weiteren wurde *SPM-Filter* um Funktionen zur Analyse der Dot-Bedeckung erweitert. Es können nun für Dotbedeckungen charakteristische Werte wie kumuliertes Volumen aller Dots des Bildes, Dotdurchmesser- und Dothöhenverteilung, Kontaktwinkel, Breite zu Höhe und Dotbreite in x-/y-Richtung und einiges mehr ermittelt werden.

3.3.4 Optische Nahfeldmikroskopie

Die Optische Nahfeldmikroskopie erlaubt die optische Abbildung mit wesentlich höherer Auflösung als die konventionelle, beugungslimitierte Lichtmikroskopie. Sie ist wie die Rasterkraftmikroskopie eine Raster-Sonden-Technik. Eine nahfeldoptische Sonde, in der Regel eine metallbedampfte Glasfaser oder ein Cantilever mit nanoskopischer Apertur am Spitzenende, wird dabei in nur wenigen Nanometern Abstand über die Probe geführt.

Bereits 1928 wurde diese Methode zur optischen Abbildung mit Auflösungen besser als beugungslimitiert von Syngé vorgeschlagen [Syng28]. Die erste experimentelle Umsetzung des *Scanning Near-Field Optical Microscope* (SNOM) erfolgte jedoch erst 1984 durch D. Pohl und Mitarbeiter [Pohl84]. Seither wurden etliche verschiedene SNOM-Varianten entwickelt. Dazu gehören im Wesentlichen:

- Apertur-SNOM:
Durch eine Spitze mit nanoskopischer Apertur wird Licht ausgesendet (*illumination mode*) oder eingesammelt (*collection mode*). Die optische Auflösung wird im Wesentlichen durch die Größe der Apertur und die Eindringtiefe des Lichts in die umgebende Metallbeschichtung limitiert. Das durch die Probe transmittierte bzw. bei Fluoreszenz emittierte Licht wird unterhalb der Probe mit einem Photomultiplier oder einer APD detektiert.
- Antennen-SNOM:
Meist wird dabei eine aperturlose metallische oder halbleitende Spitze verwendet. Bei Beleuchtung durch die Probe tritt am Spitzenende eine lokale Feldüberhöhung auf, die es gestattet, Informationen über die im Kontakt befindliche Probe an dieser Position zu erhalten. Da während der gesamten Messdauer bei dieser Methode Licht auf die gesamte Probe gelangt, ist sie bei der Untersuchung von photochromen Proben nicht geeignet.

In dieser Arbeit wurden zwei in der Gruppe Port aufgebauten Nahfeldmikroskope verwendet [Mage00, Heil07]. Beide verwenden mit Aluminium bedampfte Glasfasern im *illumination mode*, die zur Abstandsregelung Scherkraftdetektion (*shear force*) verwenden. Zur Scherkraftdetektion wird das Glasfaserende durch einen Piezo zu lateralen Schwingungen angeregt. Die Amplitude der Schwingung auf konstanter Dämpfung gehalten (konstante Kraft), indem ein Regelkreis bei Abweichung von der Vorgabe die z-Position der Probe korrigiert. Auf diese Weise wird gleichzeitig mit der optischen Information auch die Topographie aufgezeichnet.

Das zuerst verwendete Nahfeldmikroskop [Mage00] verfügte über eine sehr lichtschwache Nachweisoptik (einfache Linse, $NA=0,3$) und einen sehr eingeschränkten Bildbereich ($6 \times 8 \mu\text{m}$). Deshalb wurde von M. Heilig ein Nachfolgegerät aufgebaut [Heil07]. Dazu wurde ein kommerzieller 3D-Scanrahmen (517-3CL von Physik Instrumente, $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}$) auf einem inversen Mikroskop (Axiovert 200mat von Zeiss) angebracht. Die Regelelektronik für die AFM-Steuerung wurde neu aufgebaut, basiert aber weiter auf Scherkraftdetektion. Der Lichtnachweis erfolgt mit einer APD (Perkin Elmer SPCM-AQR13) und ist durch die hochwertigere Optik mit höherer numerischer Apertur empfindlich genug für die Fluoreszenz von Einzelmolekülen. Durch die Verwendung des inversen Mikroskops ist im selben Aufbau auch konventionelle Lichtmikroskopie (Hellfeld, Dunkelfeld, Polarisation) und konfokale Mikroskopie möglich.

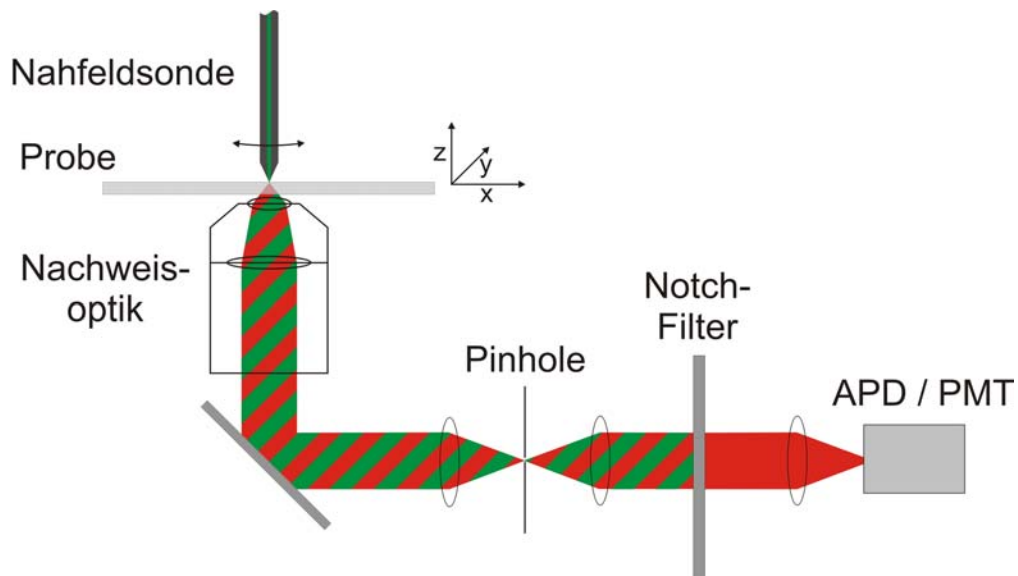


Abb. 3-5: Aufbauskinne des Optischen Nahfeldmikroskops. Zum Fluoreszenznachweis wird das Anregungslicht mit einem Notchfilter geblockt, zum Transmissionsnachweis wird dieser weggelassen

Die Nahfeldsonden bestehen aus Glasfasern (Nufern S405), die im sogenannten *Tube Etching*-Verfahren [Stoe99] in 40°C warmer konzentrierter Flusssäure im Verlauf von 90min konisch geätzt werden. Direkt im Anschluss wird das verbliebene Polymer-Coating der Faser in 60°C warmer konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. Bei diesem Ätzverfahren werden reproduzierbar Spitzen von wenigen 10nm Radius mit sehr glatter Kegelwand (halber Öffnungswinkel etwa 20°) erhalten. Die geätzten Spitzen werden im weiteren Verlauf in einer eigens dafür gebauten Anlage 200-300nm dick mit Aluminium bedampft. Um die vollständig geschlossenen Fasern an der Spitze mit einer Apertur zu versehen, werden die Spitzen im Mikroskopaufbau auf eine ebene Glasfläche gestoßen und dabei die Intensität des transmittierten Lichts gemessen.

4 Dots durch Entnetzung auf ebenem Substrat

Zahlreiche Vorarbeiten zur Herstellung von Dots aus deckenden amorphen Aufdampfschichten haben gezeigt, dass Dotherstellung prinzipiell möglich, aber gezielte Herstellung bestimmter Dotgrößen und Abstände schwierig ist [Klin98, Mack00, Stra01].

Ziel dieser Arbeit war es, reproduzierbar regelmäßige und gleichförmige Dots herzustellen, wie sie für eine Anwendung in photochromen optischen Speichern notwendig sind.

Dafür war zunächst der Entstehungsprozess der Dots zu klären und dann die Einflussparameter abzugrenzen, um einen möglichst hohen Grad an Kontrolle zu erreichen.

Die Arbeit von M. Strauß [Stra01] hat Hinweise darauf geliefert, dass die Entnetzung der homogenen Aufdampfschichten als dominanter Prozess vorliegt. Durch die Anbindung eines Dunkel-feldmikroskops an die Aufdampfanlage konnte in dieser Arbeit erstmalig die Dotentstehung aus Fulgid-Aufdampfschichten direkt beobachtet werden. Im Vergleich mit bekannten Entnetzungs-vorgängen von Flüssigkeiten und Polymerschmelzen [Reit92, Shar98, Seem01a, Seem05a] werden starke Ähnlichkeiten festgestellt.

In Kapitel 4.1 werden Experimente zur Dotherstellung auf ebenem Substrat vorgestellt und anschließend in Kapitel 4.2 werden die Entnetzungsmechanismen, mögliche Steuerungsparameter und die erreichbare Kontrolle diskutiert.

4.1 Experimentelle Ergebnisse

4.1.1 Beobachtung der Entstehung von Dots auf ebenem Quarzglas

In der UHV-Aufdampfkammer wurden dünne Ph-T-F-Schichten auf heliumgekühlten Quarz-glassubstraten hergestellt. Beim anschließenden Aufwärmprozess wurden mit dem angegliederten Dunkelfeldmikroskop in-situ Serienaufnahmen im Abstand von zu Beginn je 30sec, später je 5min aufgenommen.

Auf diese Weise wurden Bilderserien für Aufdampfschichten im Dickenbereich von $h=2\text{nm}$ bis $h=22\text{nm}$ angefertigt. Die Bilderserien für Schichtdicken $h=10\text{nm}$ (S116) und $h=21\text{nm}$ (S121, ex-situ per AFM) sind in Abb. 4-1 exemplarisch dargestellt. Als Zeitpunkt 0min in jeder Bilderserie wurde der Moment der Lochbildung festgelegt. Bilderserien für weitere Schichtdicken finden sich im Anhang-Kapitel 7.1.

Bei allen Schichtdicken entstehen im Verlauf des Aufwärmprozesses an mehreren Positionen Löcher, an denen die Schicht aufreißt, wobei die Anzahldichte der Löcher sehr stark mit der Schichtdicke skaliert.

Die Durchmesser der Löcher wachsen mit der Zeit, wobei die Löcher am Rand einen Wulst ausbilden in dem das Material des Lochs kumuliert wird. Je nach Anzahldichte der Löcher treffen die Lochränder früher (dünne Schichten) oder später (dickere Schichten) aufeinander, wobei der Wulst längliche Segmente bildet.

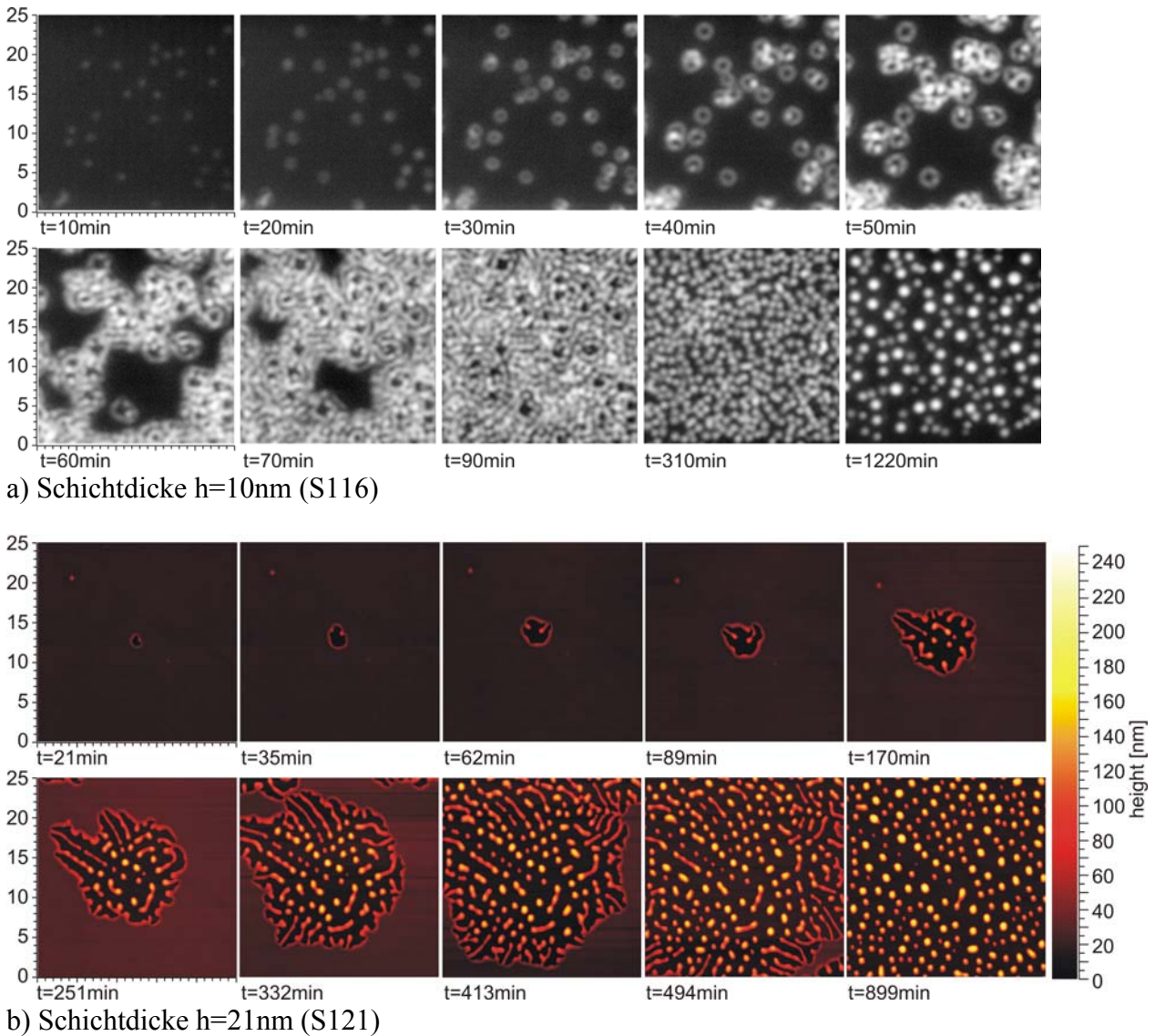


Abb. 4-1: a) Dunkelfeldmikroskopie-Bilderserie und b) AFM-Aufnahmen dünner Ph-T-F-Schichten verschiedener Dicke, Bildausschnitt jeweils $20 \times 20 \mu\text{m}$

Bei den dickeren Schichten entstehen zusätzlich während des Lochwachstums fingerartige Strukturen bevor die Lochränder sich berühren (siehe z.B. Abb. 4-1 b) ab 30-40min). Die Bildung der wurmähnlichen Segmente und fingerartigen Strukturen setzt sich fort bis letztendlich die gesamte Probenoberfläche strukturiert ist.

Die Wulstsegmente und fingerartigen Strukturen zerfallen anschließend zu einzelnen Tröpfchen (im Folgenden Dots genannt). Diese haben verschiedene Größen und unregelmäßige Abstände. In der daran anschließenden Zeit reduziert sich die Anzahl der Dots erheblich. Dabei verschwinden die kleineren Dots zu Gunsten der größeren. Dieser Reifungsprozess verläuft jedoch verglichen mit der Schichtentnetzung sehr langsam (Zeitraum: Tage bis Monate).

In der weiteren Beschreibung wird analog zur Entnetzung von Polystyrolfilmen [Seem05a] der Dotentstehungsprozeß in drei Abschnitte unterteilt:

- Frühphase: Entstehung von Aufreißstellen (Löchern) in der Schicht

- Mittelphase: Lochwachstum und Entstehung von Materialsegmenten und fingerähnlichen Strukturen
- Spätphase: Zerfall der Segmente und Finger in Dots

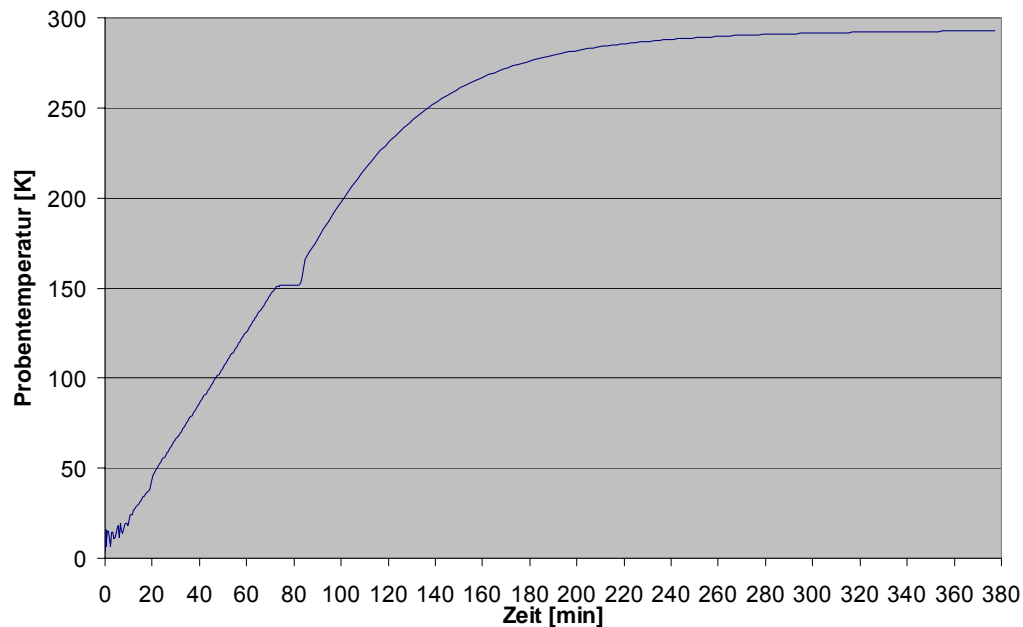


Abb. 4-2: Typischer Temperaturverlauf beim Aufwärmen der heliumgekühlten Proben auf Raumtemperatur

Im Folgenden werden die einzelnen Abschnitte näher untersucht.

Früher Zeitabschnitt – Lochentstehung

Die Probenherstellung erfolgt, wie in Kap. 3.1.3 beschrieben, auf mit Helium gekühlten Substraten. Die Erwärmung der Proben auf Raumtemperatur geschieht bis 150K durch aktive Heizung (2K/min) und danach ausschließlich passiv durch die thermische Ankopplung an die Umgebung mit Hilfe von 10mbar Stickstoff in der Kammer. Oberhalb von 250K erfolgt die Erwärmung der Probe sehr langsam und kann als jederzeit im thermischen Gleichgewicht erachtet werden. Ein typischer Aufwärmverlauf ist in Abb. 4-2 dargestellt.

Schichtdicke [nm]	Temperatur [K]
4	253
5	255
7,5	260
10	266
18	280
21	293

Tab. 4-1: Temperatur bei Bildung der Löcher für verschiedene Schichtdicken

Bei Temperaturen im Bereich 250-290K beginnen die Schichten an verschiedenen Positionen Löcher zu bilden. Diese sind im Dunkelfeldmikroskop als helle Stellen und die Lochränder kurz darauf als helle Kreise zu erkennen.

Die Temperatur bei denen die Schichten aufbrechen ist schichtdickenabhängig. Sie steigt monoton mit der Schichtdicke an, siehe Tab. 4-1.

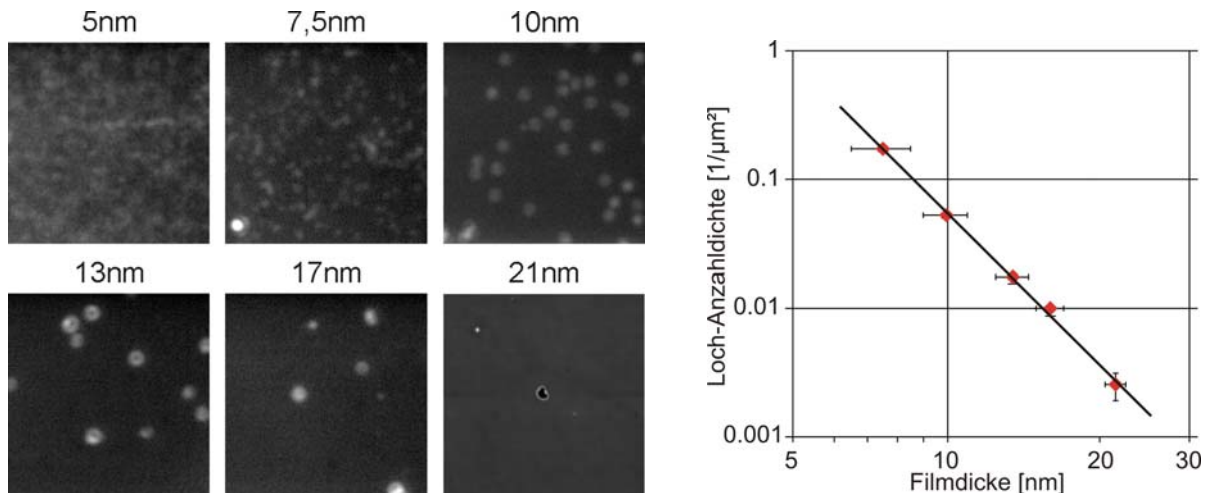


Abb. 4-3: Links: Löcher zu Beginn für die verschiedenen Schichtdicken, Bildausschnitt 25x25μm aus Abb. 4-1, rechts: Anzahldichte über Schichtdicke doppellogarithmisch aufgetragen

Auffällig ist, dass die Anzahldichte der Löcher sehr stark mit der Schichtdicke skaliert. Je dünner die Aufdampfschicht, desto mehr Löcher bilden sich. Diese Abhängigkeit ist so stark, dass bei dem in Abb. 4-3 gezeigten Beispiel für 5nm Schichtdicke die einzelnen Aufreißpositionen im Mikroskop wegen des Beugungslimits nicht mehr richtig getrennt werden können. Die Dichte der Löcher reduziert sich von 7,5nm zu 21nm Schichtdicke um zwei Größenordnungen. In Abb. 4-3 sind rechts die über jeweils 2-3 Bildausschnitte gemittelten Anzahldichten über der Schichtdicke dargestellt.

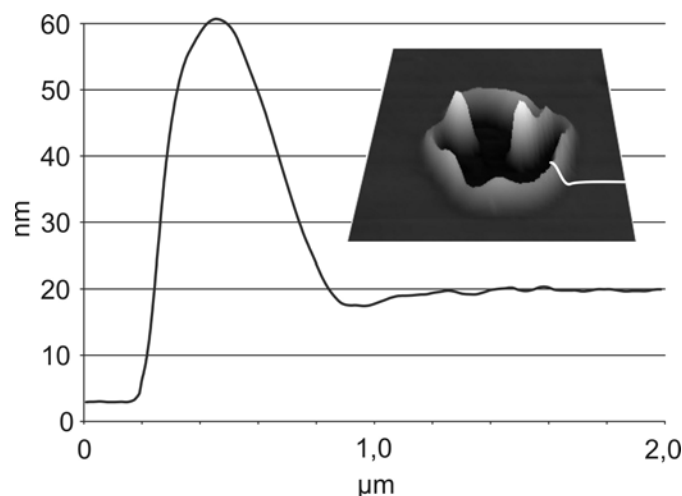


Abb. 4-4: AFM-Linescan des Wulstes (Probe aus Abb. 4-1f) bei 62min, Inset: 3D-Darstellung des Lochwulstes mit Lage des Linescans

Mittlerer Zeitabschnitt – Lochwachstum und Bildung von Zwischenstrukturen

Entstandene Löcher vergrößern zunächst kreisförmig ihre Fläche. Das im Loch entfernte Material lagert sich dabei am Lochrand in Form eines Wulstes ab (siehe Abb. 4-4). Auf der Außenseite des Wulstes – die der deckenden Schicht zugewandten Seite – bildet sich dabei eine 2-3nm tiefe Delle in der Schicht aus.

Ab etwa 30 Minuten nach dem Aufreißen der Schicht bilden sich bei den dickeren Proben ($h \geq 10\text{nm}$) im Wulst stellenweise Verdickungen aus, die dann hinter dem Wulst zurückbleiben. Da die restlichen Wulstabschnitte weiter nach außen wandern und dabei die Lochfläche vergrößern bilden die langsameren verdickten Abschnitte fingerartige Strukturen aus. Ein anschauliches Beispiel dafür zeigt Abb. 4-5. Darin wird auch erkennbar, dass dünnere Wulstabschnitte sich deutlich schneller nach außen verlagern als der durchschnittliche Wulstrand. An einigen Stellen wird dabei ein Wulststück auf der schichtzugewandten Seite überholt und auf diese Weise von der Schicht abgetrennt. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die Abstände zwischen den sich bildenden Wulstverdickungen ähnlich groß sind ($D=1,5\mu\text{m} \pm 0,5$).

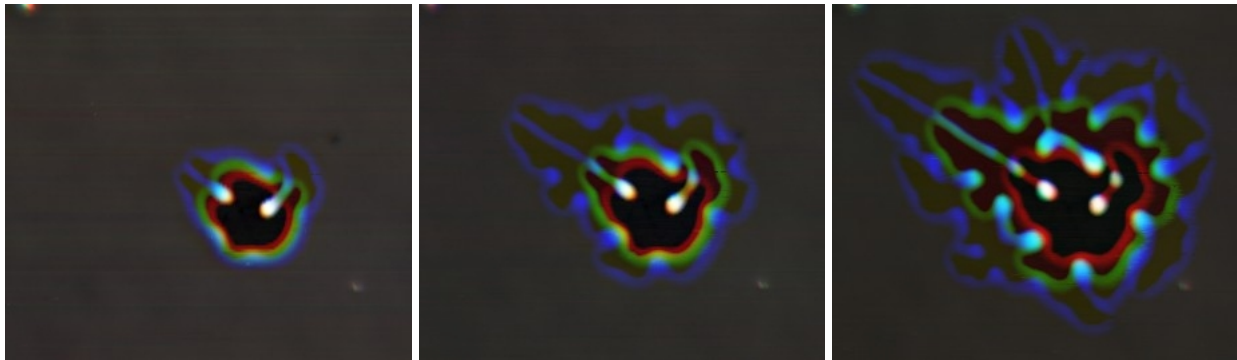


Abb. 4-5: AFM-Bilder der Probe aus Abb. 4-1f), Ausschnitt ca. $12 \times 11 \mu\text{m}$: Topographische Höhe ist hier als Helligkeit dargestellt. Überlagerung der Höhenstruktur des Wulstes als zeitliche Folge, rot zuerst, dann grün, dann blau, ortsfeste Strukturen erscheinen weiß. Von links nach rechts wird jeweils ein Zeitschritt weitergegangen (das rote fällt weg und das blaue kommt neu hinzu)

Bei den dünneren Schichten ($< 10\text{nm}$) haben sich bei 30 Minuten bereits viele der Löcher so vergrößert, dass sie sich wegen der größeren Lochanzahldichte gegenseitig berühren und ein weiteres Wachstum mit Fingerbildung nicht mehr auftritt.

Solange ein Loch annähernd kreisrund ist, wächst der Lochdurchmesser in guter Näherung linear mit der Zeit an. Die Geschwindigkeit mit der sich der Wulst nach außen zur umgebenden Schicht bewegt, ist im gesamten Schichtdickenbereich von $h=2\text{-}22\text{nm}$ etwa gleich groß und beträgt $v_{\text{Wulst}} = 23 \pm 4 \text{nm/min}$.

Sobald sich Dickenschwankungen im Wulst ausbilden, ist dessen Bewegungsgeschwindigkeit sehr stark von seiner Querschnittsfläche abhängig. Wulstabschnitte mit kleinem Querschnitt bewegen sich um ein vielfaches schneller als Wulstabschnitte mit großem Querschnitt. In Abb. 4-6 ist die Geschwindigkeit des Wulstes in Abhängigkeit von der Querschnittsfläche für etwa 230 Positionen des Wulstes aufgetragen. Um diese Werte zu erhalten, wurde aus den AFM-

Aufnahmen der Probe S121 die Querschnittsfläche des Wulstes extrahiert und dann aus zwei aufeinander folgenden Aufnahmen die vom Wulst zurückgelegte Strecke ermittelt.

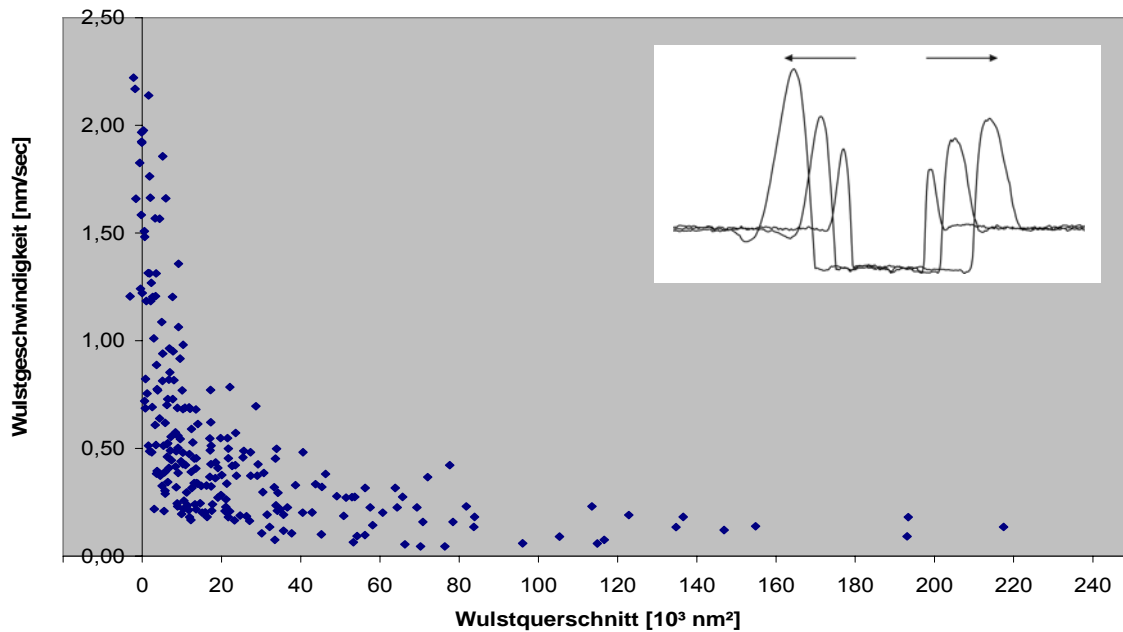


Abb. 4-6: Geschwindigkeit des Wulstes nach Ausbildung von Fingerstrukturen in Abhängigkeit von seinem Querschnitt (Probe S121, $h=21\text{nm}$ aus Abb. 4-1f)

Die Dauer der Wachstumsphase der Löcher, vom Entstehen bis zur vollständigen Umwandlung der glatten Schicht in Wulst- und Fingerstrukturen, hängt sehr stark von der Schichtdicke ab. Während dies bei dünneren Schichten in weniger als einer Stunde abläuft, dauert die Umwandlung bei einer 18nm dicken Schicht bereits mehr als 5 Stunden und bei 21nm Schichtdicke schon fast 10 Stunden. Die Werte für Schichtdicken zwischen 5nm und 21nm sind in Tab. 4-2 dargestellt.

Schichtdicke [nm]	Dauer [min]
5	18
7,5	45
10	95
13	215
18	385
21	550

Tab. 4-2: Dauer von der Bildung der Aufreißstellen bis zur vollständigen Umwandlung der glatten Schicht in Zwischenstrukturen

Später Zeitabschnitt – Zerfall der Zwischenstrukturen in Dots

Die im mittleren Zeitabschnitt entstandenen Zwischenstrukturen – Wulstabschnitte und fingerähnliche Strukturen – bedecken am Ende dieses Zeitabschnitts die gesamte Fläche. Bereits in der Schlussphase des Lochwachstums beginnen die entstandenen Finger und Wulstabschnitte in Gruppen einzelner Tröpfchen (Dots) zu zerfallen, wobei längliche Strukturen zu Ketten aus Dots zerfallen. Die Abstände innerhalb dieser Dot-Ketten sind sehr gleichförmig.

Die beim Zerfall gebildeten Dots sind im Mittel umso größer, je dicker die aufgedampfte Schicht ist. Vergleiche dazu Abb. 4-1a) bei 155min und b) bei 899min. Da die Bilder von Abb. 4-1a) im Lichtmikroskop aufgenommen wurden, sind nur qualitative Aussagen über die mittleren Dotgrößen möglich. Die tatsächliche Größe der Dots ist für die genannten Bilder jedoch nicht zu bestimmen. Die Dots einer 21nm dicken Schicht wurden direkt nach der Bildung im AFM vermessen (Abb. 4-1b). Ihre Durchmesser sind normalverteilt mit einem mittleren Durchmesser von 910nm und einem Q-Wert von 4,3 (rel. Verteilungsbreite), siehe Abb. 4-7.

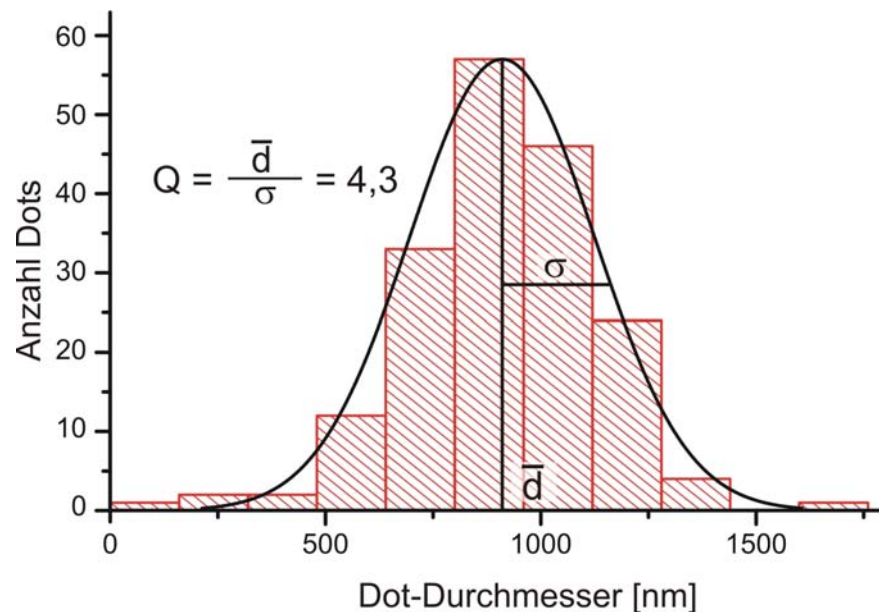


Abb. 4-7: Größenverteilung der Dot-Durchmesser von S121 (h=21nm) bei t=899min

4.1.2 Langzeitentwicklung der Dot-Bedeckung

Nach dem Zerfall aller Zwischenstrukturen liegt eine großflächige Bedeckung der Probe mit Dots verschiedener Größe vor. Wie bereits bei den jeweils späteren Aufnahmen der Bilderserien in Abb. 4-1 zu beobachten ist, sind die entstandenen Dots nicht dauerhaft stabil.

Am Beispiel der 10nm Fulgidschicht wird nun die nach der Dotentstehung ablaufende Probenveränderung näher beschrieben. Dazu sind in Abb. 4-8 sechs Aufnahmen zu Zeiten zwischen 310min und 5180min dargestellt. Wie in Abb. 4-1 sind die verwendeten Zeitangaben ab Bildung der ersten Löcher in der Schicht gerechnet.

Die Anzahldichte der Dots reduziert sich innerhalb weniger Stunden nach Herstellung zunächst drastisch und dann immer langsamer. In den ersten 1000min (16,6h) nimmt die Dotanzahl fast linear mit der Zeit um etwa 60% ab (siehe Abb. 4-9), wobei die meisten der kleineren Dots dann verschwunden sind. Danach verlangsamt sich der Prozess erheblich, die Reduzierung der Dotanzahl um weitere 60% bezogen auf den Wert bei 1000min dauert dann etwa 5000 min.

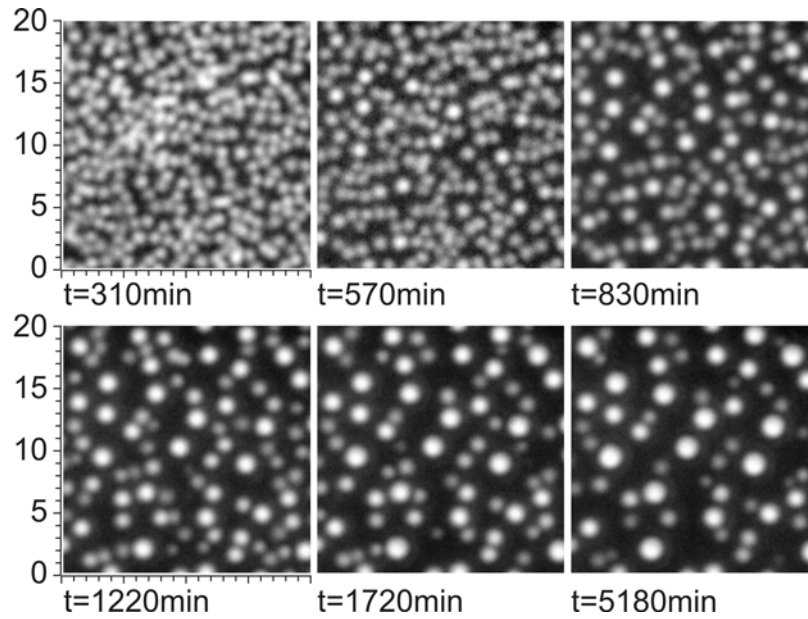


Abb. 4-8: Zeitliche Entwicklung der Dotbedeckung am Beispiel der Probe S116 (h=10nm)

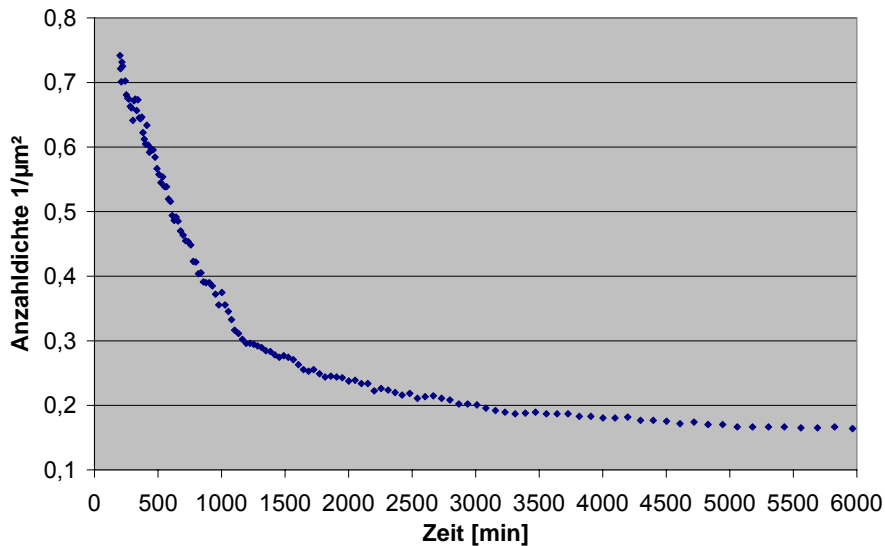


Abb. 4-9: Entwicklung der Dotanzahldichte der 10nm Schicht über der Zeit

Zu jeder Zeit schrumpfen und verschwinden die jeweils kleineren Dots, wobei die größeren Dots wachsen. Die mittlere Größe der verbliebenen Dots nimmt dabei erheblich zu. Dieser Prozess hat starke Ähnlichkeiten mit der in der Literatur beschriebenen Ostwald-Reifung [Ostw97, Lifs61, Wagn61]. In wie weit sich die dazu entwickelten theoretischen Beschreibungen und Modelle auf das hier beschriebene System anwenden lassen, wird in Kapitel 4.2.4 diskutiert.

4.1.3 Variation der Herstellungsparameter

Bislang wurde als einziger Parameter die aufgedampfte Schichtdicke variiert, während alle anderen zugänglichen Herstellungsparameter unverändert beibehalten wurden.

In diesem Kapitel wird nun der Einfluss einiger weiterer Parameter wie Aufdampfrate und Aufwärmverlauf betrachtet.

Einfluss der Aufdampfrate

Durch die Variation der Ofentemperatur lässt sich gezielt die Aufdampfrate verändern. Für Schichten aus Ph-T-F wurde routinemäßig eine Ofentemperatur von $T=150^{\circ}\text{C}$ verwendet. Dies hatte eine Aufdampfrate von etwa $2,5\text{nm}/\text{min}$ zur Folge. Für einige Proben wurde die Ofentemperatur im Bereich von $135 - 165^{\circ}\text{C}$ variiert und somit die Aufdampfrate zwischen $0,1\text{nm}/\text{min}$ und $4\text{nm}/\text{min}$ eingestellt.

Es wurden in diesem Bereich der Aufdampfzeiten keine morphologischen Unterschiede bei der Dottbildung festgestellt. Alle Schichten entnetzten entsprechend ihrer Schichtdicken und bildeten ausschließlich Dots.

Aufwärmverlauf

Wie im Kapitel 3.1 Probenherstellung beschrieben, erfolgt die Erwärmung der Probe zweistufig. Bis zu einer Probentemperatur von 150K wird die Probe aktiv durch die Kryostatheizung erwärmt. Dann wird die Kammer von der Vakuumpumpe abgetrennt und Stickstoff eingeleitet. Da die Entnetzung der Probe erst oberhalb 250K beginnt, wurde der Temperaturanstieg durch die Kryostatheizung nicht variiert (immer $2\text{K}/\text{min}$).

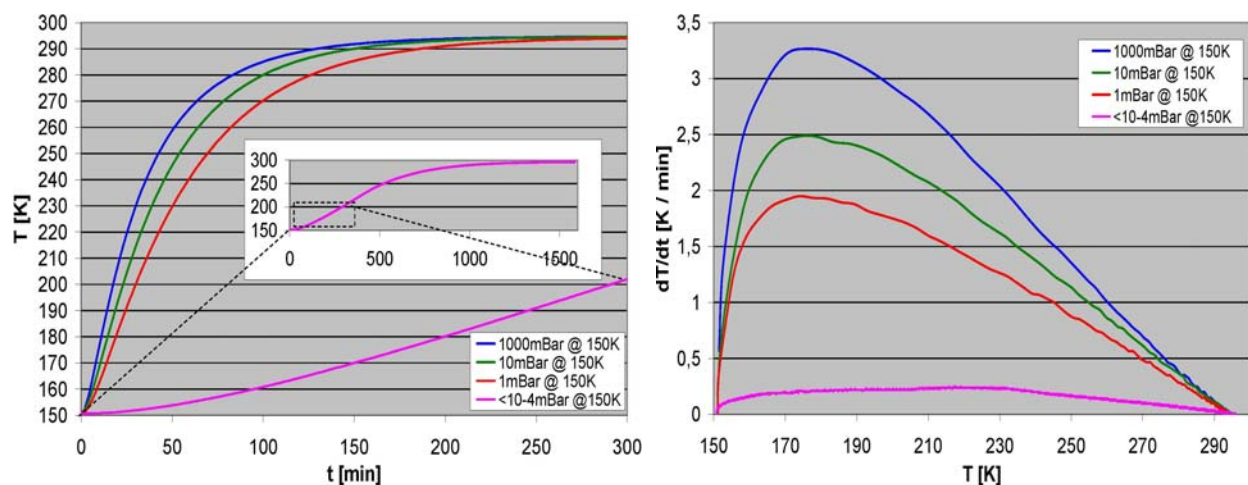


Abb. 4-10: links: Entwicklung der Probentemperatur mit der Zeit für verschiedene Flutdrücke, rechts: Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs über die Temperatur aufgetragen

Durch die Wahl der Fluttemperatur und durch den Stickstoff-Flutdruck wurde jedoch der weitere Aufwärmvorgang variiert. Dazu wurden Fluttemperaturen zwischen 80K und 250K und Flutdrücke zwischen 10^{-4}mbar und 1000mbar gewählt. Den Temperaturverlauf für Fluttemperaturen von 150K und verschiedenen Drücken zeigt Abb. 4-10. Darin wird deutlich, dass abhängig vom Flutdruck der Temperaturanstieg verschieden schnell erfolgt. Flutdrücke zwischen 1mbar und 1000mbar hatten trotz der unterschiedlichen Aufwärmgeschwindigkeit keinen nachweisbaren Effekt auf die Strukturbildung. Bei sehr geringem Flutdruck ($<10^{-4}\text{mbar}$) verlief der Aufwärmprozess über einen ganzen Tag und die dabei hergestellte Probe S85 ($h \approx 3,5\text{nm}$) zeigte im Lichtmikroskop und im AFM keinerlei Strukturierung.

Das Absorptionsspektrum (siehe Abb. 4-11) zeigt jedoch eindeutig das Vorhandensein einer dünnen Fulgidschicht aus Ph-T-F_C. Bemerkenswert ist, dass am kurzwelligen Rand des Spektrums der sonst übliche Streuuntergrund fehlt. Daraus wird gefolgert, dass die Aufdampfschicht auch nach dem Aufwärmen als deckende Schicht vorliegt. Offensichtlich lässt sich der Entnetzungsprozess also durch extrem langsames Aufwärmen der Probe verhindern.

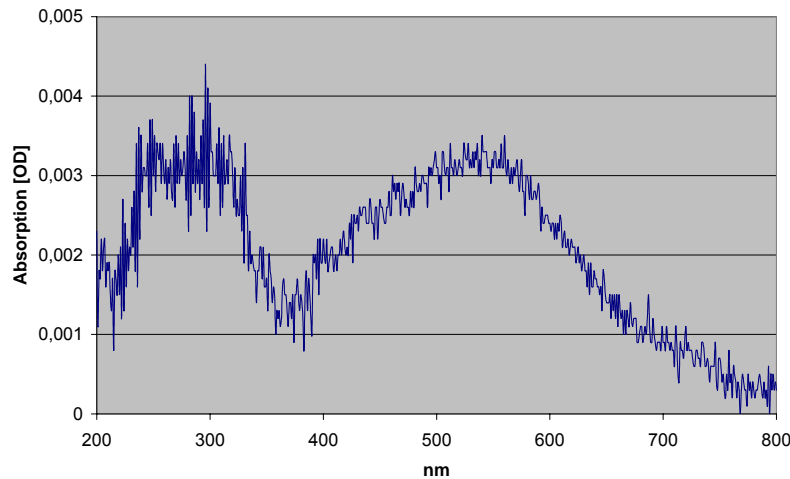


Abb. 4-11: Absorptionsspektrum der Probe S85 (3,5nm Ph-T-F_C)

Aus den Vorarbeiten [Mack00, Stra01] ist bekannt, dass durch schnelleres Aufwärmen der Probe, z.B. durch schlagartiges Fluten, flächige Bedeckungen mit Nanokristalliten entstehen. Dies wurde in der parallel verlaufenden Arbeit von Dirk Sauer [Saue06] kontrollierter untersucht, indem die Proben durch aktiv geheizten Kryostat schneller erwärmt wurden. Es ließen sich jedoch bei der Entnetzung und Dotbildung bis zu den maximal untersuchten Aufwärmraten von 4K/min keine gravierenden Unterschiede zur Standardmethode feststellen. Möglicherweise kann die Aufdampfschicht auf der Quarzglasoberfläche wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases nicht dieser schnellen Aufwärmrate folgen und erwärmt sich deshalb langsamer.

4.1.4 Variation des Substratmaterials

Durch die Verwendung verschiedener Substratmaterialien sollte geklärt werden, ob Dotbildung auch auf anderen Substrattypen möglich ist und in wie weit das Substrat die Dotbildung beeinflusst. Dazu wurde jeweils eine Probe auf anderen Substratmaterialien hergestellt.

Dabei wurden erfolgreich Dots aus Ph-T-F auf den folgenden Substratmaterialien hergestellt:

- Quarzglas
- Silizium mit natürlich gewachsenem Oxid (ca. 2nm SiO₂)
- GaAs
- PMMA (ca. 50nm) auf Quarzglas
- PMMA (ca. 50nm) auf Silizium
- NaCl (siehe [Stra01])
- P4VP-Polymer auf Glimmer (siehe [Saue06])
- PMMA 1mm dick (siehe [Saue06])

Abb. 4-12 zeigt einige Beispiele für 3,5nm dicke Ph-T-F-Schichten auf verschiedenen Substraten, die ca. 24 Stunden nach der jeweiligen Herstellung gemessen wurden. In Tabelle 4-3 sind verschiedene Eigenschaften der Dot-Bedeckung auf diesen Proben gegenübergestellt. Im Vergleich zeigt sich, dass wesentliche Dotparameter wie Größe, Kontaktwinkel und Anzahldichte sich deutlich unterscheiden. Es lassen sich diese Parameter offensichtlich durch das Substrat beeinflussen.

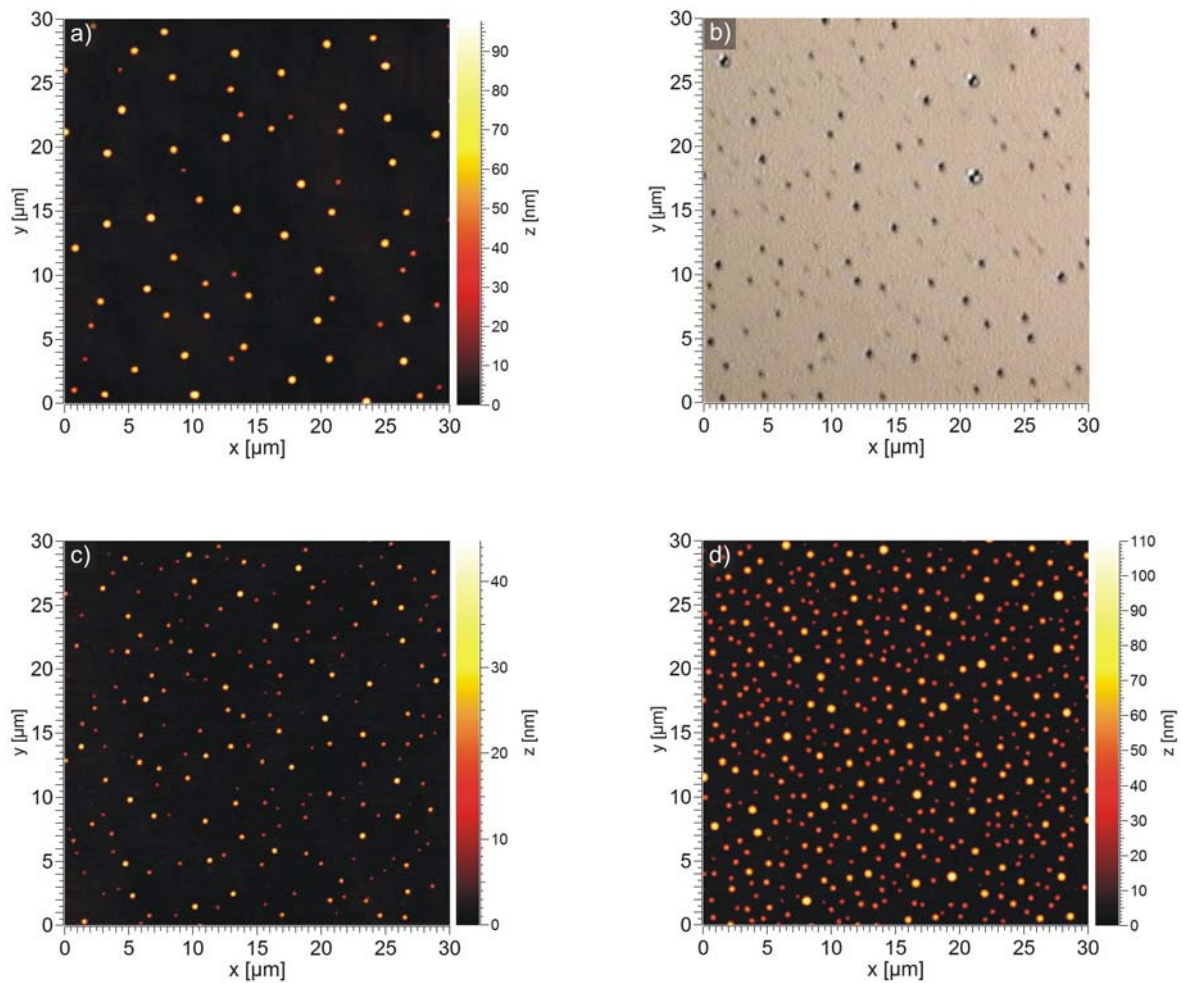


Abb. 4-12: Ph-T-F-Dots ($h=3,5\text{nm}$) auf verschiedenen Substraten im Vergleich. Bilder a), c) und d) zeigen AFM-Aufnahmen, b) zeigt ein Lichtmikroskopbild. Substrate: a) Quarzglas (S91), b) GaAs (GaAs01), c) PMMA-auf-Quarzglas (SP01), d) PMMA-auf-Silizium (SiP01)

Probe: Substrat	S91: Quarzglas	GaAs01: GaAs	SP01: PMMA auf Quarz	SiP01: Silizium	SiP01: PMMA auf Si
Mittl. Dotabstand [μm]	3,5	2,5	2,2	1,3	1,3
Anzahldichte [$1/\mu\text{m}^2$]	0,078	0,16	0,21	0,55	0,59
Mittl. FWHM [nm]	490	-	330	-	390
Mittl. Kontaktwinkel [$^\circ$]	25	-	10	20	20
Materialmenge in Dots entspricht Schichtdicke [nm]	0,9	-	0,4	-	3,4

Tab. 4-3: Vergleich der Dotpopulation auf verschiedenen Substraten

4.1.5 Variation des Aufdampfmaterials auf Quarzglas

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Aufdampfschichten anderer Fulgidmoleküle hergestellt. Der Prozessverlauf während der Herstellung entsprach bei allen im Folgenden vorgestellten Substanzen dem bei der Schichtherstellung mit Ph-T-F.

A) Furyl-Dicylopropyl-Fulgid (F-DCP-F)

In Zusammenarbeit mit Dirk Sauer (Diplomarbeit siehe [Saue06]) wurden verschiedene Schichtdicken von F-DCP-F auf Quarzglas hergestellt. Das beobachtete Verhalten beim Erwärmen der Dünnschichten auf Raumtemperatur ähnelt stark dem von Ph-T-F. Es bilden sich in der Frühphase ebenfalls Löcher in der Schicht, die später unter Fingerbildung wachsen und danach in Dots zerfallen. Die auffälligsten Abweichungen sind der kleinere Kontaktwinkel der Strukturen zum Substrat ($10-15^\circ$, d.h. bessere Benetzung) und ein deutlich langsames Entnetzen. Schichtdicken oberhalb etwa 11nm entnetzen unvollständig.

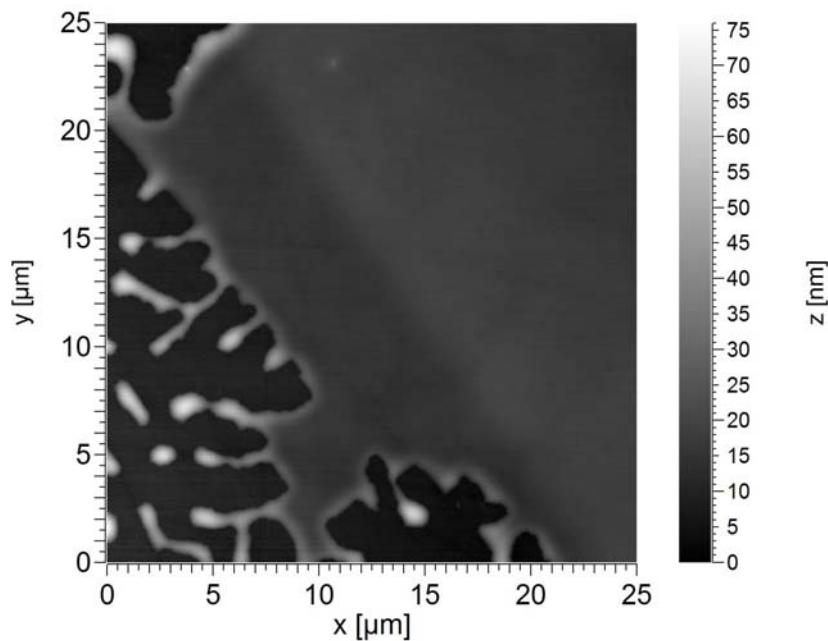


Abb. 4-13: 12nm F-DCP-F auf Quarzglas (S134) während des Entnetzungsprozesses, Lochrandbereich mit fingerartigen Strukturen.

B) Binaphthyl-condensed-Indolyl-Fulgid (BN-I-F)

Aus BN-I-F wurden drei dünne Aufdampfschichten mit verschiedener Dicke hergestellt ($h \approx 2\text{nm}$, $\approx 4\text{nm}$, $\approx 9\text{nm}$). Zum Herstellungszeitpunkt der 2nm- und der 9nm-Schicht stand nur das Eigenbau-AFM mit $6 \times 8\mu\text{m}$ -Bildbereich zur Verfügung. Da im Lichtmikroskop keine Strukturierung zu erkennen war wurde auf die AFM-Untersuchung verzichtet. Die 4nm-Schicht wurde wesentlich später hergestellt und anschließend im neu erworbenen AFM (MFP-3D von Asylum Research) vermessen, siehe Abb. 4-14. Es wurden flächendeckend Dots und wurmartige Strukturen gefunden mit Abmaßen von einigen hundert Nanometern.

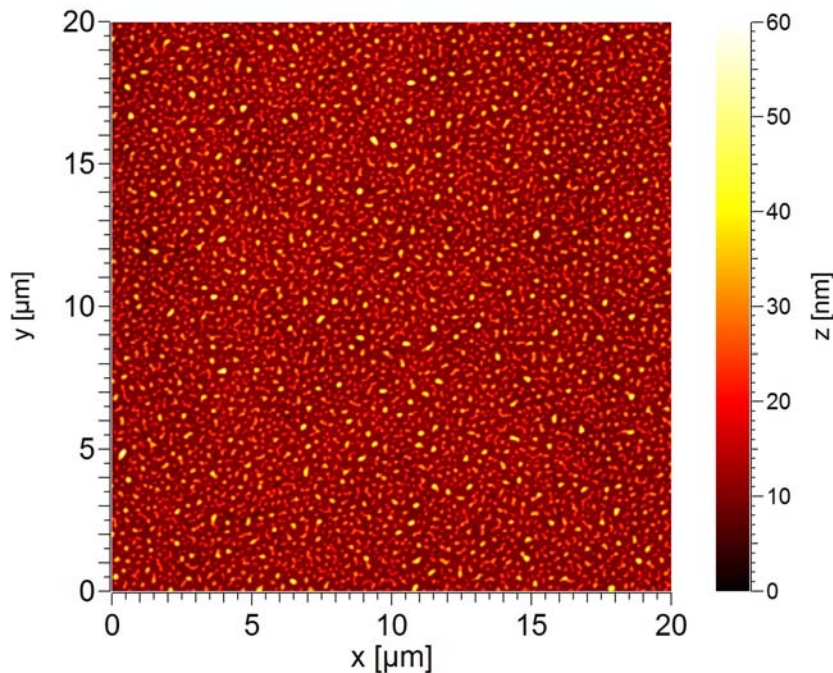


Abb. 4-14: AFM-Messung der 4nm-Schicht aus BN-I-F auf Quarzglas

C) Furyl-Fulgid (F-F)

In früheren Arbeiten wurde berichtet (z.B. [Seib97]), dass es nicht möglich sei, Schichten aus F-F nach dem Aufdampfen bis zum Ausbau aus der Anlage zu erhalten, da sie vor Erreichen der Raumtemperatur in der Niederdruckumgebung vollständig abdampfen. Zur Verifizierung wurden in dieser Arbeit zwei Schichten aus F-F hergestellt (55nm und 4nm). Dazu wurde das UHV bereits bei Erreichen von 80K mit 10mbar Stickstoff gebrochen (sonst bei 150K).

Bei beiden Schichten kann per Absorptionsspektrum ex-situ Material nachgewiesen werden. Die dünnere Schicht zeigt im Lichtmikroskop keinerlei Strukturierung. Die dickere Schicht zeigt dominierend deckende Schicht und einige Bereiche (Durchmesser etliche $100\mu\text{m}$) mit dendritischen Strukturen. Dots werden keine festgestellt.

D) Furyl-Adamantyliden-Fulgid (F-Ad-F)

Aus F-Ad-F wurden zwei Schichten (4nm und 8nm) hergestellt. Nach Ausbau der Proben wurden diese lichtmikroskopisch untersucht und dabei festgestellt, dass großflächig Mikrokristallite entstanden sind (Ausdehnungen $10\text{-}20\mu\text{m}$).

Es ist in dieser Arbeit nicht gelungen, aus F-Ad-F auf ebenem Substrat Bedeckungen aus Dots zu erhalten.

4.1.6 Oberflächendefekte und Substrat-Topographie

Hier werden einige vorkommende Oberflächendefekte beschrieben.

Partikel auf dem Substrat

Da zur Reinigung der Substrate kein Reinraum zur Verfügung steht, verbleiben grundsätzlich einige Partikel auf dem Substrat bevor auf dieses die Fulgidschicht aufgedampft wird.

Prinzipiell sind drei Verhaltensweisen an Partikeln denkbar.

- 1) Fulgidbedeckung auf Partikeln ist energetisch günstiger als auf dem Substrat. Die Fulgidbedeckung auf dem Partikel wird bei Erwärmung über die Glastemperatur dicker → Partikel sammelt Material
- 2) Fulgidbedeckung auf Partikeln ist energetisch ungünstiger als auf dem Substrat. Die Fulgidbedeckung auf dem Partikel wird dünner → Partikel verdrängt Material
- 3) Fulgidbedeckung auf Partikeln ist energetisch vergleichbar mit der auf dem Substrat. Kleine Partikel (klein gegen die Schichtdicke) haben keinen Einfluss.

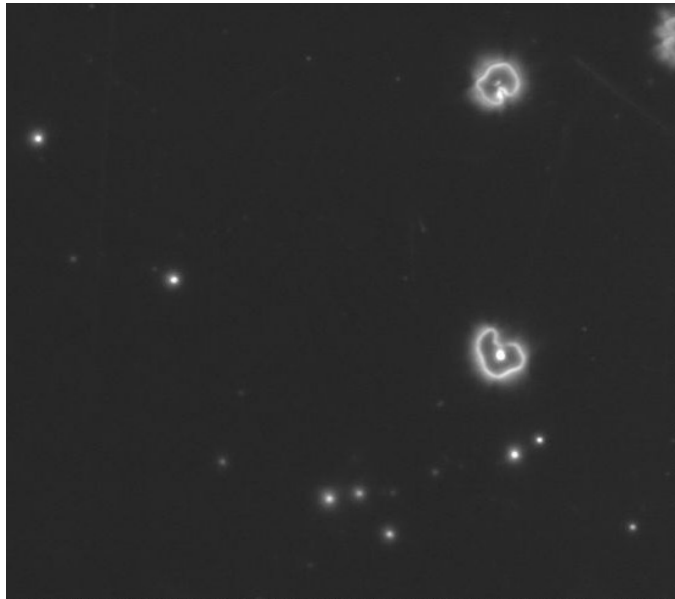


Abb. 4-15: Beispiel für Partikel auf dem Substrat. Dunkelfeldmikroskopaufnahme $75 \times 85 \mu\text{m}$ einer 20nm dicken Ph-T-F-Schicht (S48). Etliche Partikel haben keinen entnetzenden Effekt zur Folge und zwei haben zur Lochbildung in der Schicht geführt

Diese Partikel können während verschiedener Abschnitten des Dotbildungsprozesses Einfluss auf den Ablauf haben.

- Während der Lochbildung – im frühen Abschnitt der Entnetzung – können Partikel als Nukleationskeim für die Entnetzung dienen. In einigen Fällen wurde dies beobachtet, wobei Fall 1) dafür sorgt, dass sich Material vermehrt auf dem Partikel sammelt und

rings um den Partikel die Schicht ausdünn bis sie dort aufreißt. Fall 2) sorgt für die Ausdünnung der Schicht direkt über dem Partikel und so kann die Schicht dort aufreißen. Die meisten Partikel, die nach dem angewendeten Substrat-Reinigungsprozeß auf der Probe verbleiben, stoßen allerdings keine Lochbildung an, sind also klein und entsprechen dem beschriebenen Fall 3).

- Nach der Dottbildung können Partikel des Falls 1) bevorzugt Material sammeln und damit immer größere Dots oder langfristige Kristallite bilden, die nach und nach Ihrer Umgebung sämtliches Material entziehen.

Kratzer in der Substratoberfläche

Um den Einfluss von Kratzern in der Substratoberfläche auf die Anordnung von Dots einschätzen zu können, wurden einige Experimente unternommen.

- Durch Polieren mit Diamantpaste wurde ein Glassubstrat ungeordnet mit Kratzern von wenigen Nanometern Tiefe versehen. Dabei zeigt sich, dass Kratzer einer gewissen Mindesttiefe (ab etwa 5nm) Dotketten ausbilden, siehe Abb. 4-16.

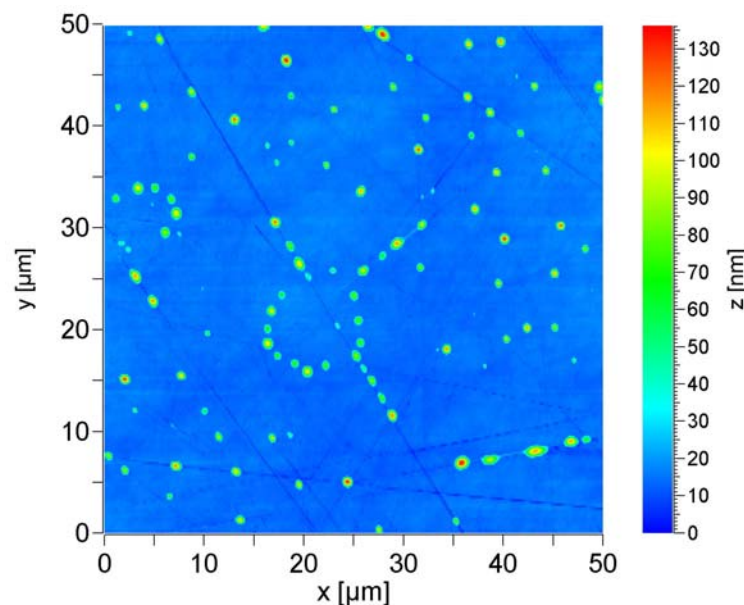


Abb. 4-16: AFM-Aufnahme der der Dotketten entlang von Substratkratzern (Probe S93)

- Mit Hilfe eines Diamantschneiders zum Ritzen von Wafern (zur Waferstückelung) wurden verschieden starke Kratzer auf einem Glassubstrat angefertigt. Beim verwendeten Gerät (Karl Suess, Typ: 10-7000-13) konnte die Kraft auf das Substrat mit einem Schiebegerät zwischen verschiedenen Positionen eingestellt werden. Zu den verwendeten Einstellungen 0% (kleine Kraft, Kratzertiefe etwa 20nm), 10%, 15%, 25% (größte verwendete Kraft, Kratzertiefe etwa 300nm) ist jeweils das Bild mit entstandenen Dots etwa ein Tag nach Probenherstellung in Abb. 4-17 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in der Nähe der Kratzer keine Dots aufzufinden sind. Es hat sich dort eine Art Verarmungszone ausgebildet. Dieser Bereich ist umso größer, je stärker gekratzt wurde (desto tiefer und breiter die Kratzer sind). Bei den Kratzern der stärksten Kraftaufwendung lassen sich in

einer Riefe des unteren Kratzers sogar Dots entlang des Kratzers erkennen. Offensichtlich sammeln die Kratzer das Material der Fläche.

Zur Aufklärung des Verbleibs des in den Dots enthaltenen Materials und zur Bestätigung, dass die Kratzer das Material der verschwundenen Dots enthalten, wurde von einigen Kratzern eine konfokale Fluoreszenzaufnahme (siehe Abb. 4-18) angefertigt. Wie sich anhand des Fluoreszenzlichts erkennen lässt, hat sich offensichtlich sämtliches Material der Dots in den Gräben gesammelt. Die detektierte Intensität auf den Flächen zwischen den Kratzern entspricht dem Hintergrundrauschen.

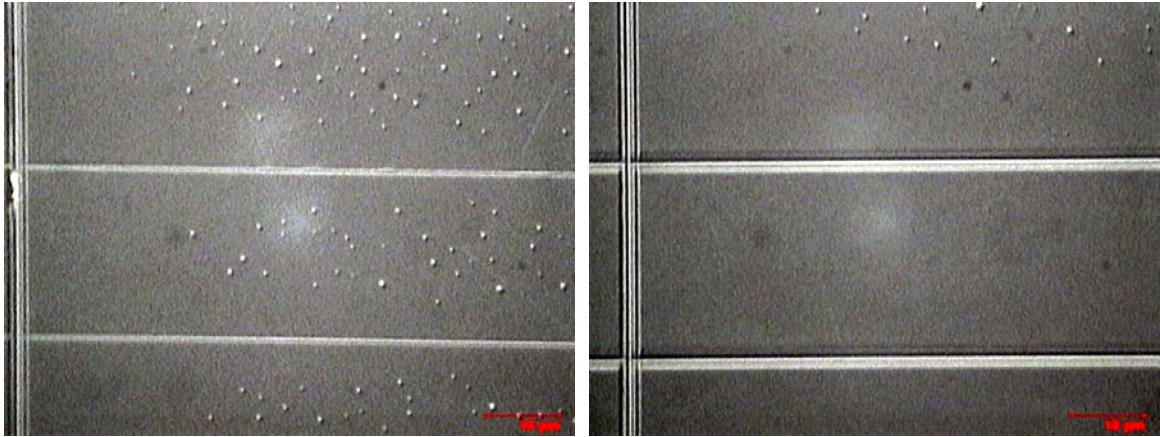


Abb. 4-17: Lichtmikroskopaufnahmen einer 4nm-Ph-T-F-Schicht (S94) mit verschiedenen tiefen künstlichen Kratzern. Sammeleffekt von Kratzern: Kratzer mit zunehmender Tiefe u. Breite, verursacht einen breiter werdenden Streifen ohne Dots (Verarmungszone). Kräfteinstellungen des Diamantschneiders sind links 0% und rechts 15%.

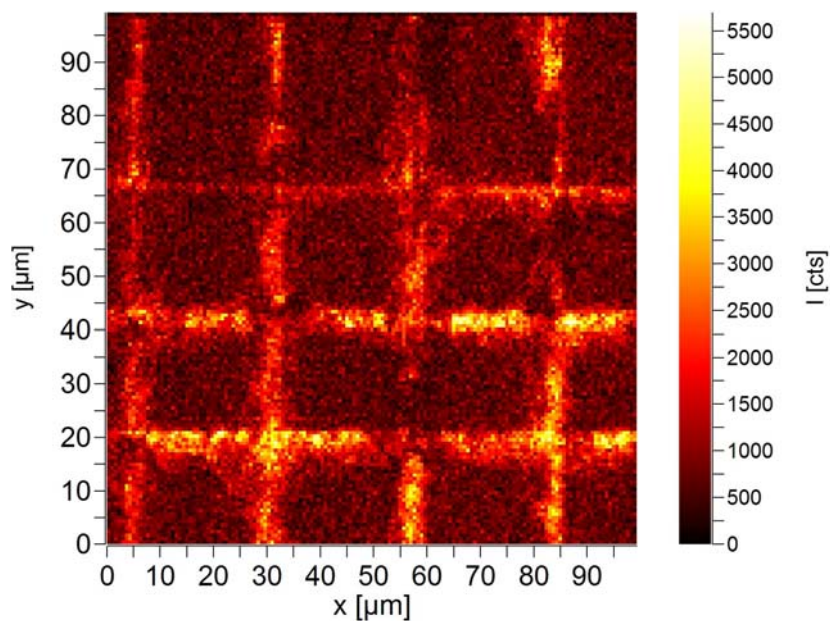


Abb. 4-18: Konfokale Fluoreszenzaufnahme der Kratzerkreuzungen (100x 100 μ m), die mit 25%-Einstellung erzeugt wurden

4.2 Auswertung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Entnetzungsmechanismen, mögliche Steuerungsparameter und die erreichbare Kontrolle bei der Herstellung von Dots diskutiert. Zunächst werden die Mechanismen in der Entnetzungsfrühphase untersucht. Im weiteren Verlauf werden das Lochwachstum und dann der Zerfall der Zwischenstrukturen zu Dots betrachtet. Abschließend wird die Langzeitentwicklung der Dotbedeckung während des Reifungsprozesses analysiert.

4.2.1 Entnetzungsfrühphase

Der in dieser Arbeit beobachtete Dotentstehungsprozeß wurde als Entnetzung eingestuft, da das Verhalten der Schichten nahe der Raumtemperatur starke Ähnlichkeit mit Flüssigkeiten hat und die am Ende des Prozesses gebildeten Strukturen Tröpfchen (Dots) sind. Es ist also anzunehmen, dass die Schichten bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegen. Außerdem ist die in den Dots gebundene Materialmenge in sehr guter Übereinstimmung mit der aufgedampften Materialmenge. Es liegt wie bei Entnetzungen charakteristisch Materialerhaltung vor.

Temperatur bei Entnetzungsbeginn – schichtdickenabhängig

In Kapitel 4.1.1. wurde beschrieben, dass dünne Aufdampfschichten an scheinbar zufälligen Stellen aufreißen und dort Löcher bilden. Dabei wurde festgestellt, dass die Temperatur, bei der sich die Löcher in der Schicht bilden, monoton von der Schichtdicke abhängt. Siehe Abb. 4-19.

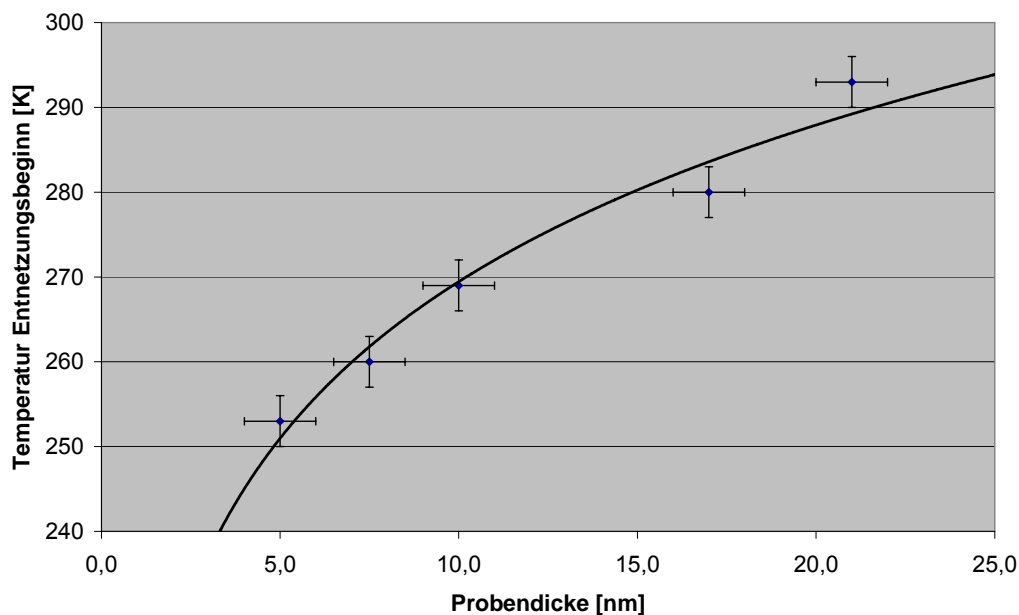


Abb. 4-19: Temperatur bei Lochbildung in Ph-T-F-Aufdampfschichten

Von dünnen Schichten aus anderen Materialien ist bekannt (z.B. Halbleiter [Rodu06] und PS [Herm01, Kedd94]), dass der Schmelzpunkt für dünne Schichten gegenüber dem Schmelzpunkt des Bulk-Materials erniedrigt ist. Während sich bei kristallinen Stoffen die Viskosität am Schmelzpunkt abrupt ändert (also ein Phasenübergang vorliegt), ändert sich diese bei amorphen glasartigen Systemen allmählich. Bei solchen Systemen wird deshalb von der Glasübergangstemperatur gesprochen. Die gesamte Dünnschicht liegt bei dieser Temperatur als Schmelze vor, d.h. die Viskosität im Innern der Schicht ist erheblich reduziert im Vergleich zum Glas. Es liegt

deshalb nahe, einen Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Entnetzungsbeginn zu vermuten. Ein Beispiel für den Verlauf der Glasübergangstemperatur von Spincoating-Filmen aus Polystyrol (PS) findet sich in Abb. 4-20.

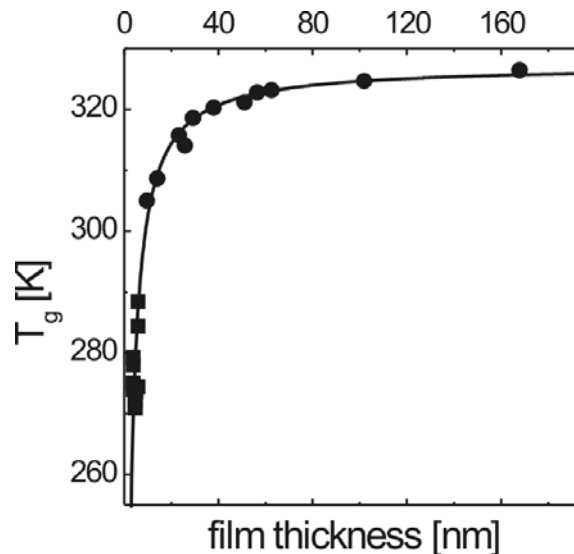


Abb. 4-20: Verlauf der Glasübergangstemperatur für dünne PS-Schichten (2kg/mol) nach [Herm01].

Allerdings ist der Glasübergang von dünnen (2D) Schichten noch weitgehend unverstanden. Versuche, diesen zu beschreiben und theoretisch zu erfassen, gibt es z.B. von Herminghaus [Herm01, Herm03]. Dieser hat eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur für Polystyrol-Filme im Bereich unter 20nm Dicke um bis zu 50°C gemessen.

Der Verlauf seiner Kurve für die Glasübergangstemperatur hat deutliche Ähnlichkeit mit dem in dieser Arbeit gemessenen temperaturabhängigen Verlauf für den Entnetzungsbeginn. Beim direkten Vergleich zeigen sich jedoch einige Probleme.

Bei dickeren Schichten dauert die Lochbildung längere Zeit (*Rupture time*, siehe z.B. Abb. 4-24), d.h. die Lochentstehung ist verzögert. Dies hat wegen der fortlaufenden Erwärmung der Probe bei der hier verwendeten Probenherstellungsmethode eine scheinbar höhere Temperatur bei Lochbildung zur Folge. Bei ganz dünnen Schichten wird ebenfalls eine zu hohe Temperatur bei Lochbildung gemessen, da wegen des schwachen Kontrastes von niederen und flachen Strukturen im Dunkelfeldmikroskop die Lochbildung später detektiert wird als sie tatsächlich stattfindet.

Dickenabhängigkeit für Lochabstand und Lochanzahldichte

Bei den Aufdampfschichten aus Kapitel 4.1.1 wurde ausschließlich die Schichtdicke h variiert. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit der Lochanzahldichte N von der Schichtdicke h festgestellt. Diese ändert sich mit $N(h) \sim h^{-4}$ (siehe Abb. 4-3 in Kap. 4.1). Aus geometrischen Gründen folgt, dass sich der mittlere Lochabstand \bar{D} deshalb mit $\bar{D}(h) \sim h^2$ ändern muss, siehe dazu Abb. 4-21.

Wird ein dünner glasartiger (amorpher) Film über seine Glasübergangstemperatur erwärmt, d.h. verflüssigt, so versucht er in den energetisch günstigsten Zustand zu gelangen. Wie in den

Grundlagen 2.4 beschrieben, ist die dominante Kraft bei dünnen Filmen bis zu einigen 10nm die Van-der-Waals-Wechselwirkung. Daraus resultiert bei dünnen Filmen das effektive Grenzflächenpotenzial Φ , welches sich aus einem kurzreichweitigen, abstoßenden Anteil und dem Van-der-Waals-Anteil zusammensetzt:

$$\Phi = \frac{c}{h^8} - \frac{A}{12\pi h^2}, \quad (4.1)$$

c beschreibt die Stärke des abstoßenden Teils, die materialspezifische Hamakerkonstante A die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkung. Das Grenzflächenpotenzial Φ repräsentiert die drei möglichen Fälle: Stabiler, metastabiler und instabiler Film. Sowohl metastabile als auch instabile Filme entnetzen, da sie dadurch in einen Zustand geringerer Energie gelangen können. Metastabile Filme müssen dazu allerdings erst eine Energiebarriere überwinden, was durch Nukleationskeime oder Verspannungen gelingen kann.

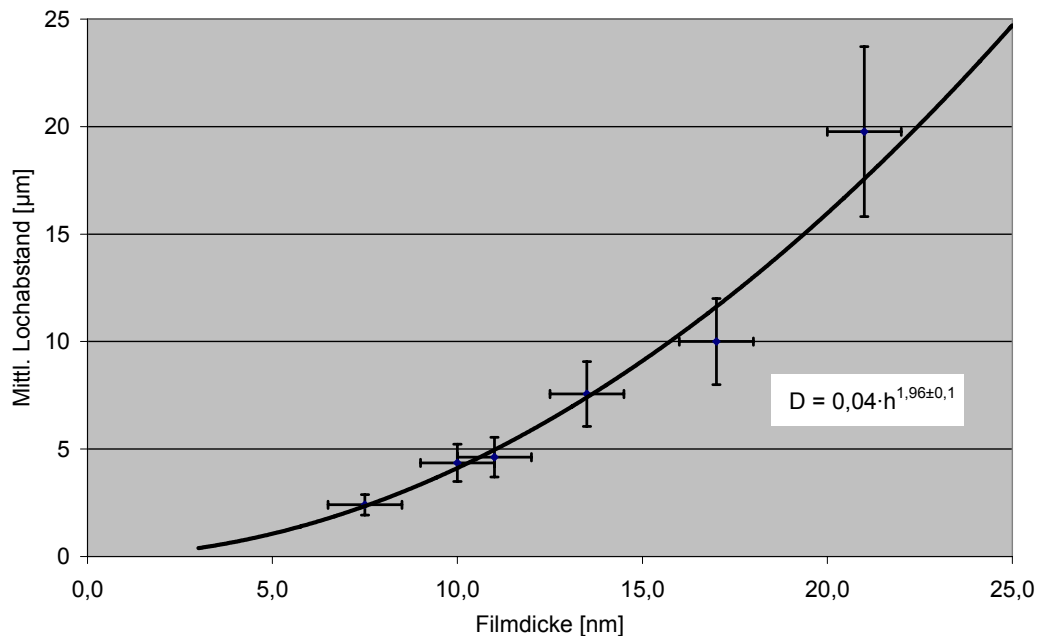


Abb. 4-21: Mittlerer Lochabstand mit der Schichtdicke

Im Fall eines instabilen Filmes können sich Dickenfluktuationen ausbilden (Kapillarwellen), welche für einen schmalen Wellenlängenbereich exponentiell anwachsen. Die am schnellsten anwachsende Fluktuation hat die Wellenlänge λ_s [Vrij66, Ruck74]. In mathematischer Analogie zum Entmischen zweier Flüssigkeiten wird dieser Vorgang spinodale Entnetzung genannt [Mitl93]. Wie in Kapitel 2.1.3 gesehen, hängt die spinodale Wellenlänge quadratisch von der ursprünglichen Schichtdicke h ab.

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{8\pi\sigma}{-\Phi''(h)}} = 4h^2 \sqrt{\frac{\pi^3\sigma}{A}} \quad (4.2)$$

Beim Wachstum der Fluktuationsamplitude berühren die Wellentäler früher oder später das Substrat und bilden an diesem Ort Löcher im Film mit Abstand $D \sim h^2$. Für 2D-Filme folgt daraus eine Loch-Anzahldichte von $N \sim h^{-4}$.

Diese Abhängigkeiten stimmen mit den experimentell gefundenen Dickenabhängigkeiten für Fulgidschichten auf Quarzglassubstrat überein, was darauf hindeutet, dass Fulgidschichten sich dem instabilen Fall zuordnen lassen (spinodale Entnetzung).

Untermauert wird dies durch die Untersuchung eines deckenden Fulgidfilms (Si09 $h=34\text{nm}$, Ph-T-F_E) im Ellipsometer. Die Auswertung der Ellipsometriedaten liefert den wellenlängenabhängigen Verlauf der Dielektrizität ϵ und des Brechungsindex n . Mit Hilfe der Lifshitz-Theorie über die Natur der Van-der-Waals-Kräfte [Isra92] und Tabellenwerten für Quarzglas lässt sich damit die Hamakerkonstante A für Ph-T-F auf Quarzglas bestimmen. Diese hat den Wert $A=(2,6\pm 0,5)\cdot 10^{-20}\text{ J}$ und entspricht damit ebenfalls dem instabilen Fall ($A>0$). Werte für instabile Schichten von PS auf Quarz liegen auch in dieser Größenordnung [Seem01d].

Aus den Dot-Kontaktwinkeln kann per Youngscher Gleichung der Wert der Oberflächenspannung abgeschätzt werden. Aus der Hamakerkonstante ist dies unabhängig voneinander ebenfalls möglich [Isra92]. Unter Verwendung des erhaltenen Wertes von $\sigma_{\text{Ph-T-F}} = 26\pm 3\text{mN/m}$ und der Hamakerkonstante lässt sich das effektive Grenzflächenpotenzial für den vorliegenden Fall erstellen, siehe Abb. 4-22.

Die vertikale Lage des Potenzialminimums wird durch den Spreitkoeffizient S festgelegt:

$$S = \sigma (\cos \theta - 1) = -3,5\pm 0,4 \text{ mN/m}, \quad (4.3)$$

wobei θ der Gleichgewichtskontaktwinkel der Ph-T-F-Dots auf Quarzglas ist ($\theta = 30^\circ$).

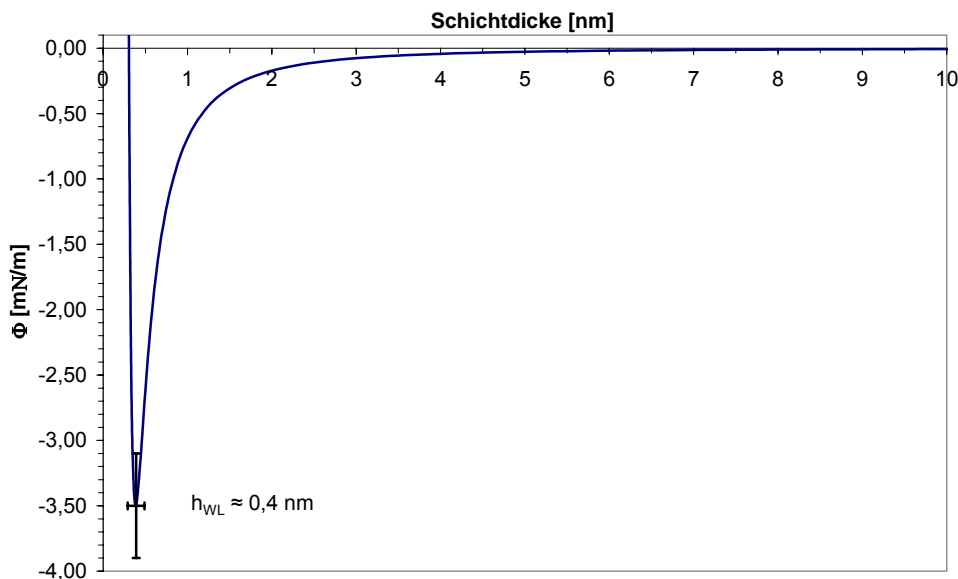


Abb. 4-22: Verlauf des effektiven Grenzflächenpotenzials für Ph-T-F auf Quarzglas. Errechnet aus der Oberflächenspannung und der Hamakerkonstante

Die horizontale Lage des Minimums steht für die vom System erreichbare Gleichgewichtsdicke $h_{\text{eq}} \approx 0,4\text{nm}$. Diese wird vom sogenannten *Wetting Layer* ausgefüllt [Seem01d] und entspricht etwa einer Monolage der Ph-T-F-Monomere.

Widersprüchliches Zeitverhalten

Für das hier experimentell studierte System Ph-T-F auf Quarzglas kann allerdings die Lochbildung nur auf Grund von Oberflächenfluktuationen nicht der alleinige Prozess sein. Die Zeit vom Erreichen der Glastemperatur bis zum Bilden der Löcher (*Rupture time* t_R) skaliert gemäß Theorie [Vrij66, Ruck74] mit h^5 :

$$t_R \approx \frac{48\pi^2 \eta \sigma h^5}{A^2} \quad (4.4)$$

Für den im folgenden Kapitel 4.2.2 ermittelten Wert der Viskosität ($\eta \approx 10^6 \text{ Pa s}$) erreicht damit die *Rupture time* für Schichtdicken von $h \geq 10 \text{ nm}$ schnell die Dauer von Stunden. Dies wird hier aber nicht beobachtet. Schichten bilden Löcher innerhalb weniger Minuten nach Erreichen von Temperaturen im Bereich 250-290K aus. Es muss also ein weiterer Lochbildungsprozess hinzukommen, der wesentlich schneller abläuft. Als weitere Ursache für Lochbildung kann nur die Nukleation an noch näher zu bestimmenden Keimen in Frage kommen.

Um zu verifizieren, dass nicht alleine die Oberflächenfluktuationen für die Lochbildung im vorliegenden System verantwortlich sind, wurden die Lochpositionen einer 10nm dicken Aufdampfschicht von B. Breidenbach aus der Gruppe Mecke (Uni Erlangen) für uns der sogenannten Minkowski-Analyse unterworfen.

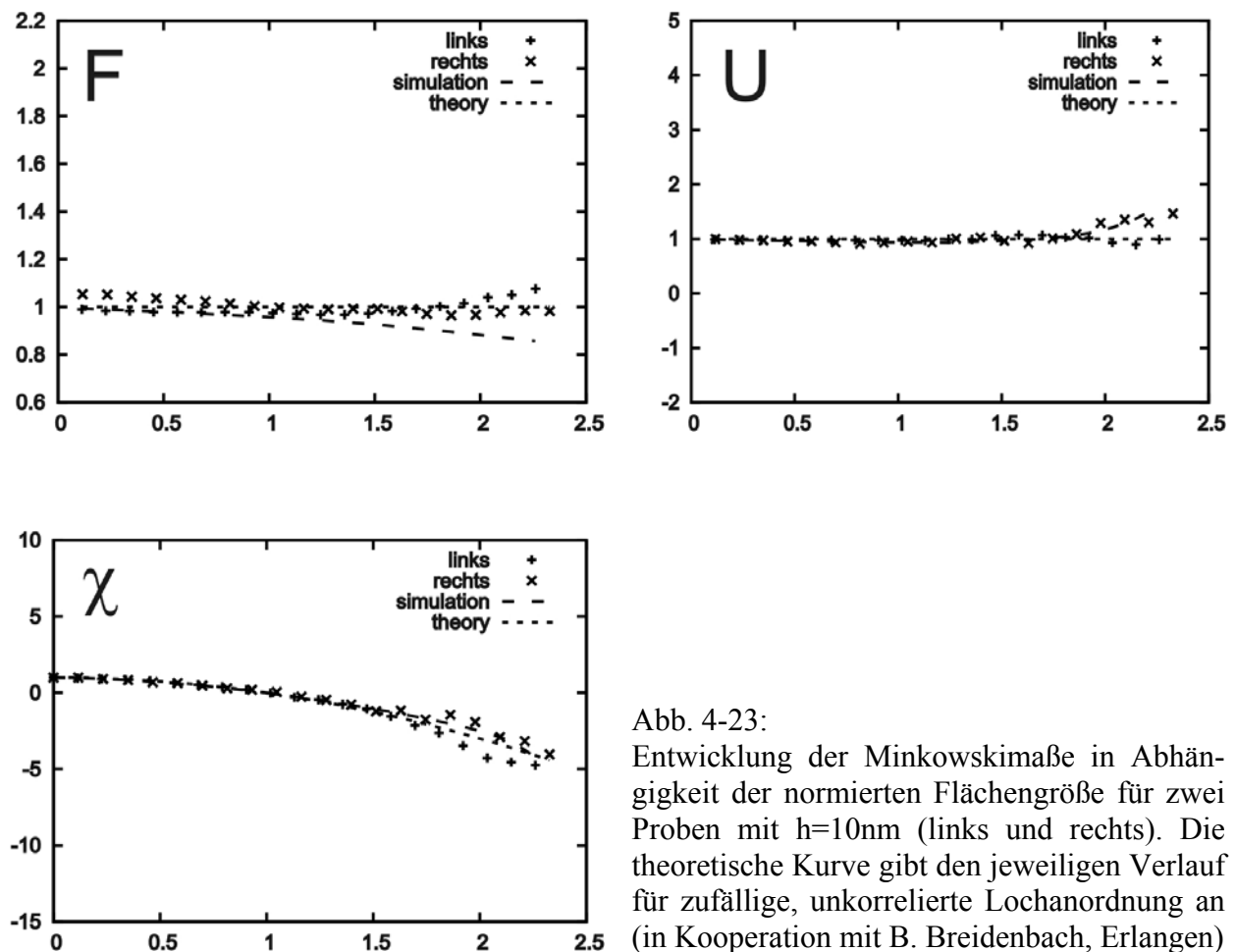


Abb. 4-23:

Entwicklung der Minkowskimaße in Abhängigkeit der normierten Flächengröße für zwei Proben mit $h=10 \text{ nm}$ (links und rechts). Die theoretische Kurve gibt den jeweiligen Verlauf für zufällige, unkorrelierte Lochanordnung an (in Kooperation mit B. Breidenbach, Erlangen)

Für spinodale Entnetzung wird wegen der Ausbildung der stehenden Wellen mit Wellenlänge λ_s eine Korrelation der Löcher zueinander erwartet [Jaco00]. Diese Korrelation kann in einfachen Fällen per Fourier-Transformation oder Autokorrelation der Bilddaten nachweisbar sein. In vielen Fällen ist dabei jedoch nichts zu erkennen, bei den hier untersuchten Probenaufnahmen auch nicht. Um in solch schwierigen Fällen trotzdem eine Aussage über die Korreliertheit von Punktpositionen machen zu können, wurde die Analyse anhand sogenannter Minkowski-Maße entwickelt [Meck94]. Diese spannt kreisförmige oder rechteckige Flächen um jede Lochposition auf und lässt dann die Größe der Fläche wachsen. Dabei wird der Verlauf der Flächengröße F , der Flächenumfänge U und eines Maßes für die Flächenverbundenheit χ (Euler-Maß) ausgerechnet. Da sich bei wachsenden Flächen früher oder später Überlappzonen ergeben, verhalten sich die drei verwendeten Maße charakteristisch unterschiedlich für zufällige (Poisson-verteilte) Lochanordnungen und korrelierte Lochanordnungen.

Die Analyse unserer Lochpositionen mit Hilfe der Minkowski-Maße zeigt für eine 10nm dicke Aufdampfschicht keinerlei nachweisbare Korrelation auf. Alle Kurven folgen der theoretisch erwarteten Kurve für eine Zufallsanordnung der Löcher. Das bedeutet, dass wenigstens ein nennenswerter Bruchteil der Löcher nicht durch die Oberflächeninstabilität sondern per Nukleation an bislang nicht identifizierten Keimen entstanden ist.

In der Literatur gibt es Beispiele für instabile Polystyrol-Filme, die bei größeren Schichtdicken (>20nm) ebenfalls viel schneller mit der Entnetzung beginnen, als für anwachsende Oberflächenwellen erwartet [Jaco98a], siehe dazu Abb. 4-24.

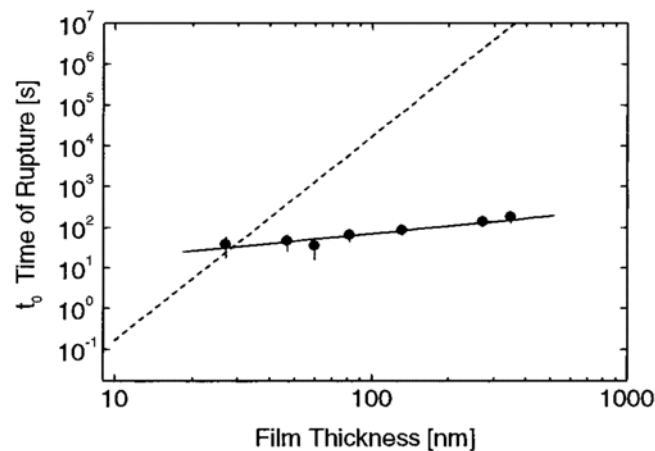


Abb. 4-24: Gemessene *Rupture time* für PS-Filme verschiedener Dicke, gestrichelt: theoretisch erwarteter Verlauf für spinodale Entnetzung. Entnommen aus [Jaco98a]

Theoretische Berechnungen von Thiele et al. [Thie01b] zeigen, dass auch für instabile Schichten Störungsmoden von Nukleationskeimen bei dickeren Schichten schneller sein können als die spinodale Mode. Während bei geringen Dicken die spinodale Mode noch dominant für die Lochbildung in der Schicht verantwortlich ist, können bei größeren Dicken die Nukleationskeime dominant die Lochbildung verursachen, siehe dazu Abb. 4-25.

Um zu ermitteln, welcher Natur die Nukleationskeime bei Fulgid-Aufdampfschichten sind, wurden Experimente mit weniger gut gereinigten Substraten durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Lochanzahldichte bei schlechterer Substratreinigung tatsächlich zunimmt (bis zu Faktor 5). Aber

auch bei sehr sorgfältiger Reinigung und daraus resultierender partikelarmer Substratoberfläche wurde mit der Minkowskianalyse keine Korrelation zwischen den Lochpositionen gefunden. Da bei weitem nicht jeder sich auf dem Substrat befindliche Partikel eine Loch-Nukleation verursacht (siehe Kapitel 4.1.6) muss noch eine weitere Nukleations-Ursache vorliegen.

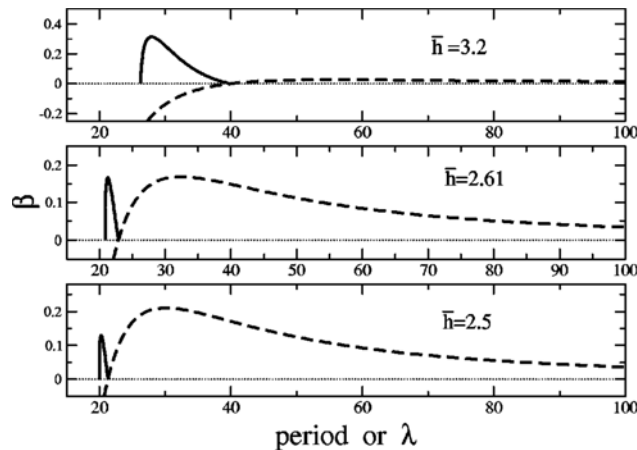


Abb. 4-25: Lineare Wachstumsrate β für Störungen der Periode λ bei verschiedenen Schichtdicken h . Gerechnete Beispiele: Durchgezogene Linie für Nukleationslösungen und gestrichelte Linie für spinodale Lösungen aus [Thie01b]

Mögliche Kandidaten für diese Keime sind z.B. Substratkratzer und thermische Verspannungen aufgrund der Erwärmung der Probe von Helium- auf Raumtemperatur. Seemann beschreibt Nukleation aufgrund von mechanischer Verspannungen in Spin-Coating-Filmen aus Polystyrol [Seem05a].

4.2.2 Lochwachstum und Zwischenstrukturen

Bei allen hergestellten Schichtdicken konnte beobachtet werden, dass die entstandenen Löcher ihre Fläche mit der Zeit vergrößern. Dies geschieht für die Dauer von etwas über 30 min in guter Näherung kreisrund. Danach bildet der Wulst am Lochrand Dickenschwankungen aus, aus denen sich anschließend fingerartige Strukturen entwickeln. Diese Fingerstrukturen treten aber nur für Schichtdicken größer etwa 7,5nm in nennenswerter Zahl auf. Bei dünneren Schichten treffen sich vorher bereits die Lochränder benachbarter Löcher, so dass die Löcher nicht mehr weiter wachsen können.

Betrachtung des Lochwachstums vor der Fingerbildung

Bereits in Kapitel 4.1.1 wurde festgestellt, dass das Lochwachstum für alle hergestellten Schichtdicken in der Zeit vor der Fingerbildung mit der gleichen konstanten Geschwindigkeit verläuft. Die ermittelte Geschwindigkeit für den Lochrand beträgt $v_{Wulst} = 23 \pm 4 \text{ nm/min}$ (d.h. der Lochdurchmesser wächst mit $v_{Loch} \approx 46 \text{ nm/min}$).

Wird die Zeitdauer von der Lochentstehung bis zur vollständigen Entnetzung der Probe gemessen, so ergibt sich eine etwa quadratische Abhängigkeit von der Schichtdicke (siehe Abb. 4-26). Der mittlere Lochabstand hängt, wie bereits in Abb. 4-21 gesehen, mit $\overline{D}(h) = 0,04 \cdot h^2 [\mu\text{m}]$ ebenfalls quadratisch von der Schichtdicke ab.

Daraus folgt, dass sich aus der Entnetzungsdauer $t(h)$ und dem mittleren Abstand der Löcher $\overline{D(h)}$ die mittlere Lochwachstumsgeschwindigkeit v_{Loch} errechnen lässt:

$$\overline{v_{Loch}} = \frac{\overline{D(h)}}{t(h)} = \frac{0,04h^2 [\mu m]}{0,016h^2 [h]} \approx 2,5 \mu m / h \approx 42 nm / min \quad (4.5)$$

Der erhaltene Wert von $\overline{v_{Loch}} \approx 42 nm/min$ stimmt innerhalb der Messgenauigkeit sehr gut mit der vor der Fingerbildung gemessenen Lochwachstumsgeschwindigkeit von 46nm/min überein. Daraus folgt, dass auch bei den dickeren Schichten trotz Fingerbildung der Durchmesser der strukturierten Fläche (des Lochs) etwa konstant mit der gleichen Geschwindigkeit wächst.

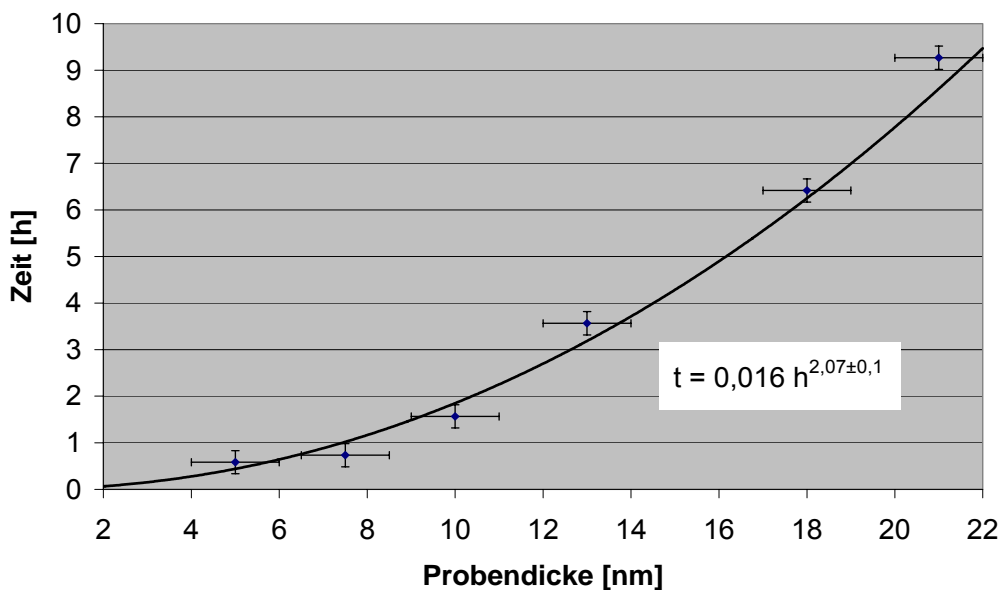


Abb. 4-26: Entnetzungsdauer für verschiedene Ph-T-F-Schichtdicken

Detailbetrachtung des Lochwachstums (h=21nm-Schicht)

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, entnetzt ein instabiler bzw. metastabiler Film, weil er beim Freilegen der Substratfläche Energie gewinnen kann. Da die größte Scherrate an der Kontaktlinie vorliegt, wird auch dort der Großteil der bei der Entnetzung freiwerdenden Energie dissipiert und ist weitgehend unabhängig von der Größe des Randwulstes.

Die an der Kontaktlinie der Länge l angreifende Kraft beträgt $F_{dew}/l = |S|$ (S ist der Spreitkoeffizient, siehe Gleichung 4.3). Die Geschwindigkeit $v = dR/dt$ der Entnetzungsfront wird bei einer Newtonschen Flüssigkeit durch das Gleichgewicht von treibender Kraft F_{dew} und der viskosen Reibungskraft $F_{reib} \sim \eta v$ bestimmt.

Bei zeitlich konstantem Kontaktwinkel folgt für die Wulstgeschwindigkeit damit nach [Broc94, Jaco98b]:

$$v_v = |S| / K_v, \text{ mit } K_v = \eta / C(\theta) \quad (4.6)$$

d.h. ein lineares Wachstumsverhalten des Lochradius R mit der Zeit t : $R \sim t$.

Die Konstante C beinhaltet gemäß [Broc94] die Strömungseigenschaften an der Kontaktlinie für einen bestimmten Kontaktwinkel. Da für die beschriebenen Schichtdicken die Geschwindigkeit

der Kontaktlinie etwa konstant bei $v_{Wulst}=23\text{nm/min}$ liegt, kann geschlossen werden, dass für alle Schichtdicken der Kontaktwinkel zeitlich konstant bleibt, und dass die gleichen Strömungseinflüsse an der Kontaktlinie vorliegen.

Bei näherer Betrachtung der Zeitentwicklung eines Lochs im AFM zeigt sich, dass das Lochwachstum keineswegs von Anfang an linear verläuft. Es wächst zunächst schneller, dann langsamer und erst nach einiger Zeit dann etwa linear, siehe Abb. 4-27.

Dies kann mit ausschließlich viskoser Energiedissipation nicht erklärt werden. Gemäß Jacobs [Jaco98b] ergibt sich die Wulstbewegung aus der Überlagerung zweier Geschwindigkeiten:

- durch viskose Materialumlagerung (v_{visc})
- durch Rutschen des Wulstes auf dem Substrat (v_{slip})

Es folgt also:
$$v_{Wulst} = dR/dt = v_{visc} + v_{slip}. \quad (4.7)$$

Unter theoretischer Betrachtung des Wulst-Bewegungsverhaltens bei starkem Rutschen (slip) wird festgestellt, dass sich innerhalb der flüssigen Schicht nur ein geringes Geschwindigkeitsgefälle einstellt und nur eine geringe Scherung auftritt. Die Dissipation der Entnetzungsenergie geschieht also vorrangig durch Reibung beim Rutschen des bewegten Wulstes auf dem Substrat. Die der treibenden Kraft F_{dew} entgegengesetzte Reibungskraft F_R ist proportional zur Länge des rutschenden Filmteils, in unserem Fall der Breite des Wulstes w und ergibt sich zu $F_R=3\eta wv/b$ [Broc94] (b ist die Sliplänge, siehe Kap. 2.4). Unter der Voraussetzung, dass das Randwulstprofil während dem Lochwachstum selbstähnlich bleibt (ist gegeben) ergibt sich aus der Volumenerhaltung $w \sim \sqrt{R}$. Mit $F_{dew} = F_R$ folgt für die Geschwindigkeit bei Slip:

$$v_s = \frac{|S|}{K_s \sqrt{R}}, \text{ mit } K_s = \frac{3\eta w}{b\sqrt{R}} \quad (4.8)$$

Integration ergibt für diesen Fall:

$$R = \left(\frac{3|S|}{2K_s} t \right)^{2/3} \quad (4.9)$$

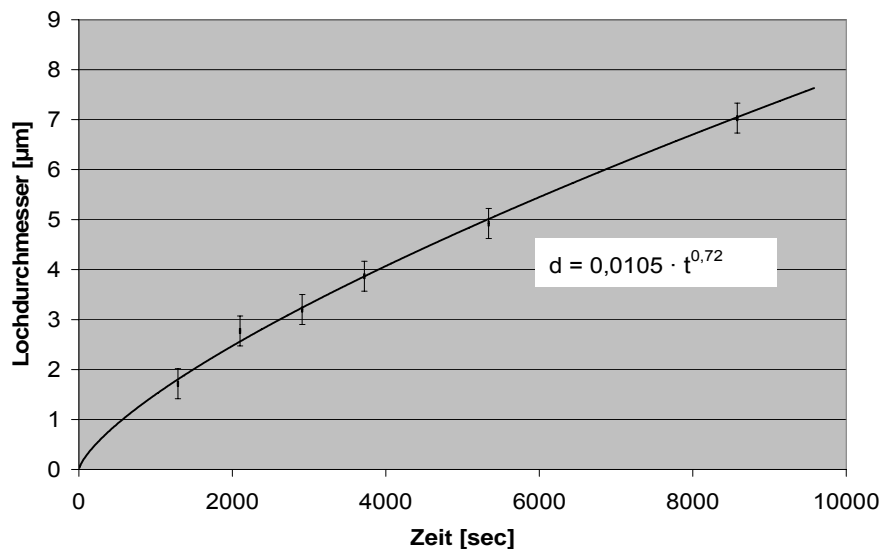


Abb. 4-27: Verlauf des Lochdurchmessers bei einer Ph-T-F-Schicht mit $h=21\text{nm}$ (S121)

Der Kurvenfit mit den Lochwachstumsdaten aus Abb. 4-27 ergibt für $d=a \cdot t^b$ einen Exponenten $b=0,72$. Daraus lässt sich folgern, dass das Lochwachstum im vorliegenden Fall weder rein viskos noch rein rutschend erfolgt, jedoch sehr nahe am reinen Rutschen liegt ($R \sim t^{2/3}$).

Bei gemeinsamem Ansatz der beiden Geschwindigkeiten folgt [Jaco98b]:

$$v_{ges} = \frac{dR}{dt} = |S| \left(\frac{1}{K_v} + \frac{1}{K_s \sqrt{R}} \right) \quad (4.10)$$

Per Trennung der Variablen kann die Differentialgleichung (4.10) gelöst werden und führt zu:

$$t - t_0 = \frac{K_v}{|S|} \left(R - 2\gamma\sqrt{R} + 2\gamma^2 \ln \left(1 + \frac{\sqrt{R}}{\gamma} \right) \right) \text{ mit } \gamma = \frac{K_v}{K_s} \quad (4.11)$$

An die Daten des obigen Lochwachstums angefitet, resultiert mit $S=-3,5\text{mN/m}$:

$$K_v = 3,74(7) \cdot 10^7 \text{ Pa s}, \quad K_s = 8,92(5) \cdot 10^9 \text{ Pa s} / \sqrt{m}. \quad (4.12)$$

Bereits in Kapitel 4.1.1 wurde beschrieben, dass der Randwulst während dem späteren Lochwachstum fingerartige Strukturen ausbildet. Andreas Münch hat per Simulation gezeigt, dass zur Ausbildung von Fingern bei der Entnetzung das Rutschen des Wulstes (*Slip*) neben der Kapillarinstabilität eine wichtige Rolle spielt [Muen04]. Die Analyse des Lochwachstums zeigt, dass *Slip* einen beträchtlichen Anteil an der Wulstbewegung hat, und dass die Geschwindigkeit des Wulstes von seiner Querschnittsfläche abhängt. Bei der *Slip*-Bewegung wurde Materialerhalt, d.h. Umlagerung des vormals im Loch enthaltenen Materials in den Wulst vorausgesetzt.

Ein gleichmäßig dicker Wulst hat bei einem kreisförmigen Loch deshalb den Querschnitt A_{Wulst} :

$$A_{Wulst}(R) = \frac{\pi R^2 h}{2\pi R} = \frac{1}{2} R h \quad (4.13)$$

Durch Einsetzen von (4.9) folgt daraus:

$$A_{Wulst}(t) = \frac{h}{2} \left(\frac{3|S|}{2K_s} t \right)^{2/3} \quad (4.14)$$

Dies nach t aufgelöst und eingesetzt in

$$v_{slip}(t) = \frac{dR_{slip}}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{3|S|}{2K_s} \right)^{2/3} t^{-1/3} \quad (4.15)$$

liefert:

$$v_{slip}(A_{Rim}) = C \cdot A_{Rim}^{-1/2}, \text{ mit } C = \frac{|S|\sqrt{h}}{\sqrt{2} K_s}. \quad (4.16)$$

Bei der vorliegenden Schicht mit $h=21\text{nm}$, $S=-3,5\text{mN/m}$ und dem oben erhaltenen Wert für K_s ergibt sich ein Wert für C von $C = 40 \text{ nm}^2/\text{s}$. Werden die Geschwindigkeitswerte des Wulstes aus Abb. 4-28 an die soeben berechnete Geschwindigkeit für reinen Slip angefitet, so liefert dies eine sehr gute Übereinstimmung und $C = 43\text{nm}^2/\text{s}$.

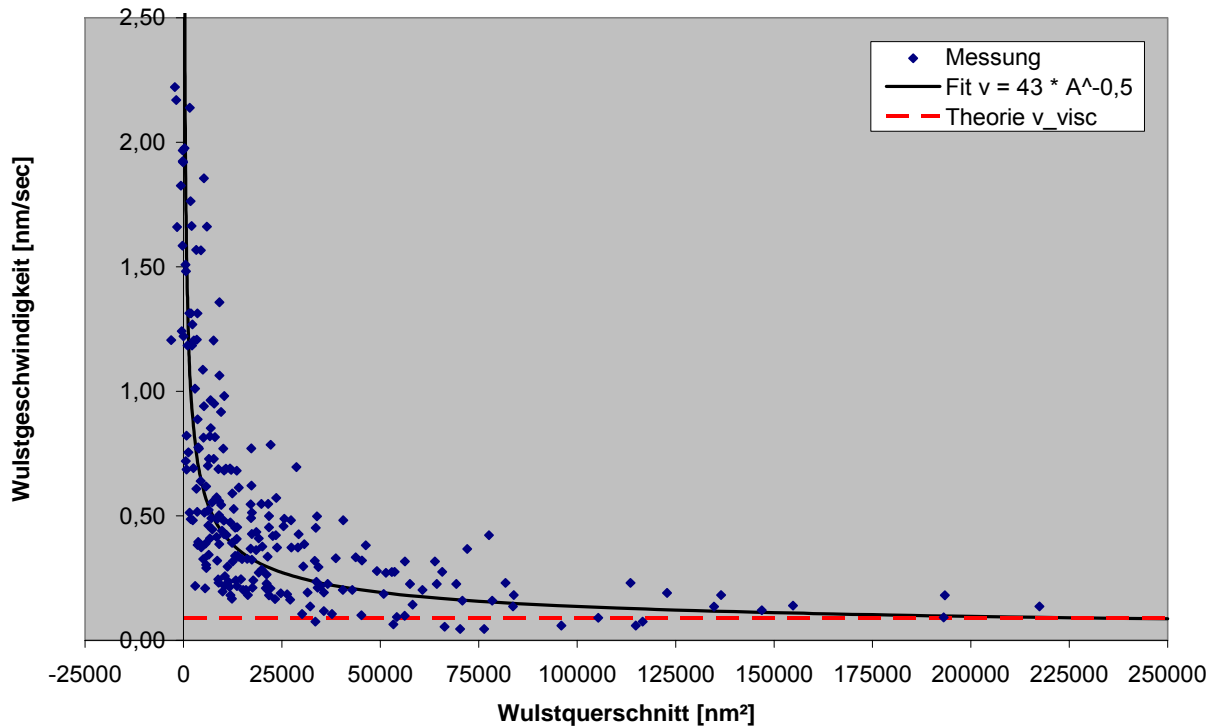


Abb. 4-28: Wulstgeschwindigkeit abhängig vom Wulstquerschnitt

Zum Vergleich wurde in der Abbildung auch die Wulstgeschwindigkeit für ausschließlich viskoses Verhalten eingezeichnet. Die Geschwindigkeit $v_{visc} = |S|/K_v$ beträgt mit den oben erhaltenen Werten: $v_{visc} = 0,09 \text{ nm/s}$.

Bei kleineren Wulstquerschnitten, wie sie kurz nach Lochbildung oder bei der Fingerbildung auftreten, hat Slip einen dominanten Einfluss auf die Wulstgeschwindigkeit. Dieser nimmt jedoch bei größeren Wulstquerschnitten rasch ab und geht in die durch viskose Reibung dominierte Geschwindigkeit über.

Quantifizierung der Slipstärke (Sliplänge b) und der Viskosität aus der Analyse der Wulstform

Die Arbeitsgruppen um Karin Jacobs in Saarbrücken und Andreas Münch in Berlin haben kürzlich ein Dünnschichtmodell mit großem Slip ($b \gg h$) aufgestellt, welches auch für gemäßigten Slip ($b > h$) angewendet werden kann [Muen05, Fetz06].

Nach Lösung der Bewegungsgleichung des Dünnschichtmodells mit dem Ansatz $z = z_0 \cdot e^{k \cdot x(t)}$ für eine kleine Störung der Oberfläche resultiert für die komplexe Wellenzahl $k = k_r \pm i k_i$ folgendes Polynom:

$$(h k)^3 + 4 Ca (h k)^2 - Ca \frac{h}{b} = 0. \quad (4.17)$$

Darin ist h die ungestörte Schichtdicke, b die Sliplänge und Ca die Kapillanzahl. Getrenntes Lösen des Realteils und des Imaginärteils führt direkt zu:

$$Ca = \frac{h(k_i^2 - 3k_r^2)}{8k_r} \quad \text{und} \quad b = \frac{Ca}{4Ca h(k_r^2 - k_i^2) + h^2 k_r^3 - 3h^2 k_r k_i^2}. \quad (4.18)$$

Die Kapillarzahl ist definiert als $Ca = \eta \cdot v / \sigma$. Ist also die Geschwindigkeit v des Wulstes und die Oberflächenspannung σ bekannt, so lässt sich aus Ca die Viskosität der Fulgidschicht errechnen. Die Werte für den Realteil und den Imaginärteil von k resultieren aus dem Fit des Wulstprofils für kleine Ausschläge (siehe rote Markierung in Abb. 4-29) an die exponentiell gedämpfte Oszillation:

$$z(x) = z_0 \exp(k_r x) \cos(k_i x + \Phi) \quad (4.19)$$

Dabei ist x die laterale Position bezüglich der Kontaktlinienposition, z_0 die Amplitude der Schwingung und Φ eine mögliche Phasenverschiebung der Schwingung. Fitparameter dabei sind z_0 , k_r , k_i und Φ .

Eine direkte Vorhersage des Modells ist, dass Filme mit kleinem Slip ($h \gg b$) und geringer Wulstgeschwindigkeit ein oszillatorisches Wulstprofil haben und Filme mit großem Slip ($b \gg h$) und hoher Wulstgeschwindigkeit ein monotoneres Wulstprofil [Fetz06]. Dies lässt sich für Fulgidschichten experimentell bestätigen.

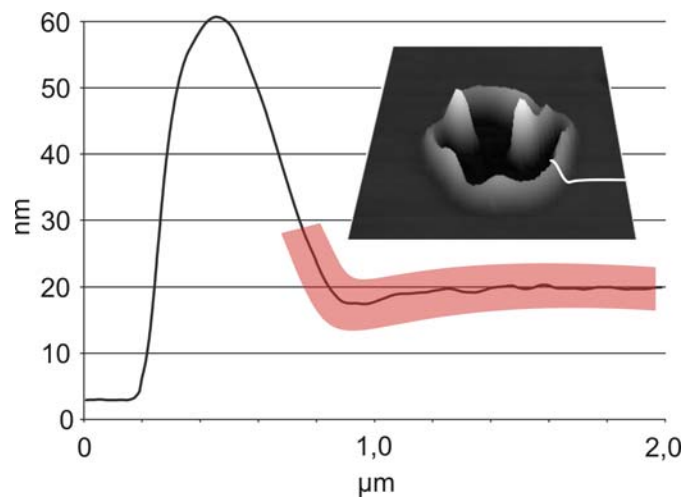


Abb. 4-29: Schwingendes Wulstprofil am Beispiel der 21nm-Schicht

Auswertung der Wulstprofile an verschiedenen Wulstpositionen in den AFM-Aufnahmen der Entnetzung der 21nm dicken Schicht liefert für die Sliplänge $b = 67 \pm 23 \text{ nm}$ und für die Viskosität der Fulgidschicht $\eta = (3,3 \pm 1,5) \cdot 10^6 \text{ Pa s}$.

Die Sliplänge ist etwa dreimal so groß wie die Schichtdicke, was als mittelstarker Slip bezeichnet wird [Broc94]. Die Viskosität der relativ dicken Schicht bei Raumtemperatur kann in guter Näherung als Viskosität des Bulkmaterials nahe der Glasübergangstemperatur verstanden werden.

Der ermittelte Wert der Viskosität liegt in einem für Fließvorgänge sinnvollen Bereich. Bei Glas liegt gemäß DIN ISO-Norm 7884 1-8 der so genannte Erweichungspunkt bei einer Viskosität von

$$\eta_2 = 10^{7,6} \text{ dPa s} = 3,9 \cdot 10^6 \text{ Pa s}.$$

Dies ist per Definition die Viskosität bei der das Glas merklich zu fließen beginnt. Fensterglas (*float glas*) hat diese Viskosität bei etwa 720°C ($T_{\text{Glassübergang}} \approx 540^\circ\text{C}$).

4.2.3 Zerfall der Zwischenstrukturen zu Dots

Nach Abschluss des Lochwachstums ist die gesamte Probenoberfläche mit länglichen Zwischenstrukturen bedeckt. Diese zerfallen in Ketten von Dots mit sehr gleichmäßigen Abständen, siehe Abb. 4-30. Messungen zeigen, dass die entstandenen Dots in guter Näherung Kugelkappenform haben. Dies ist wegen der Minimierung der Oberflächenenergie (Kugelkappe hat kleinste Oberfläche für ein best. Volumen) die erwartete Form. Der Kontaktwinkel der Dots ist größenunabhängig für alle Dots etwa gleich groß.

Der Zerfall der länglichen fingerähnlichen Strukturen in Ketten von Dots erinnert stark an den Zerfall eines Wasserzylinders mittels der Rayleigh-Plateau-Instabilität. Rayleigh hat diesen Zerfall 1879 theoretisch untersucht [Rayl78] und dabei Kapillarkräfte verantwortlich gemacht für das exponentielle Wachstum von periodischen Durchmesserstörungen.

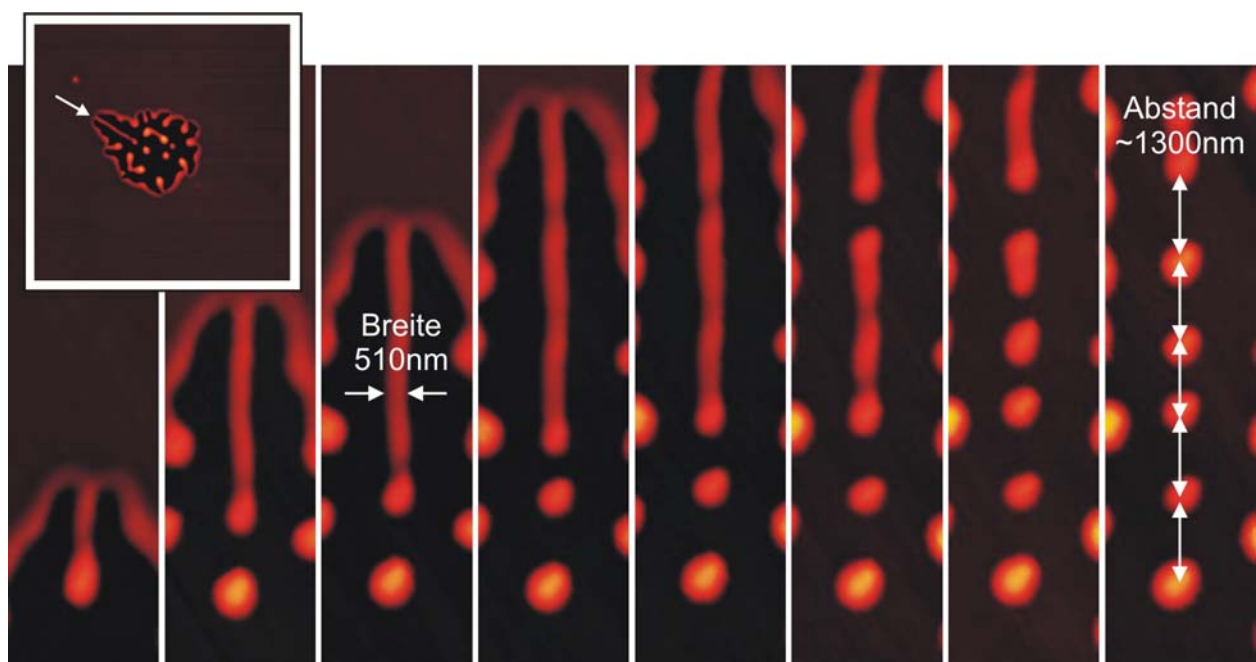


Abb. 4-30: Zerfall eines Fingers bei einer 21nm dicken Aufdampfschicht im AFM. Das Inset zeigt den Finger im Wulstrand des Loches ($25 \times 25 \mu\text{m}$). Die Streifen zeigen die zeitliche Folge des Fingerwachstums und des anschließenden Zerfalls in Tröpfchen (Zeitabstände 1-2: 54min, dann 27min, $2,3 \times 9 \mu\text{m}$)

Theoretische Berechnung der Zerfallswellenlänge eines Fingers

Analog zum Rayleigh-Zerfall wird im Folgenden der Zerfall eines Zylinderabschnitts, der unseren Wurm- und Fingerstrukturen entspricht, berechnet.

Dazu wurde die Viskosität und die Van-der-Waals-Wechselwirkung vernachlässigt. Dies ist in guter Näherung möglich, da bereits oben gezeigt wurde, dass bei Materialbewegungen auf der Substratoberfläche Slip dominant ist. Daraus folgt ein nur sehr geringer, nicht viskositätstypischer abstandsabhängiger Verlauf der Geschwindigkeitskomponente parallel zum Substrat. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung hat eine Reichweite von nur wenigen zehn Nanometern. Da die hier betrachteten Finger aber eine Höhe von mehr als 50nm aufweisen ist diese Kraft auf die Fingeroberfläche vernachlässigbar.

Zur Berechnung des Problems wurde von Lord Rayleigh die Lagrange'sche Bewegungsgleichung mit Potenzieller (Oberflächenenergie) und Kinetischer Energie aufgestellt. Auf den Radius des Zylinders hat er eine periodische Störung gegeben, so dass gilt:

$$R = R_0 + a \cdot \cos(kz), \quad (4.20)$$

mit dem ungestörten Radius R_0 , der Amplitude a und der Wellenzahl k der Störung.

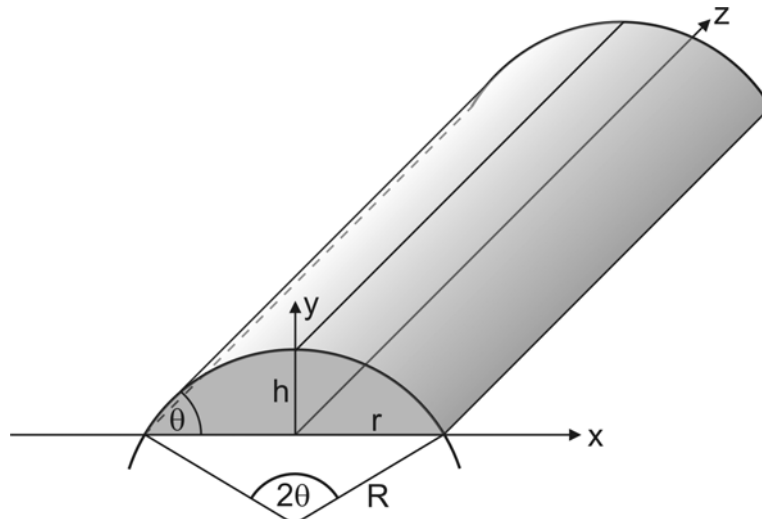


Abb. 4-31: Skizze eines Fingers mit Koordinatensystem

Dies ist analog für den hier vorliegenden angeschnittenen Zylinder möglich. Dazu ist es notwendig, die Änderung der Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Störung und die kinetische Energie durch Materialumverteilung zu berechnen. Neu hinzugenommen werden muss die Randbedingung, dass der Kontaktwinkel θ wegen dem Zusammenspiel der Oberflächenenergien für alle Punkte der Randlinie konstant bleiben muss. Die Kontaktfläche zwischen Finger und Substrat fällt in der Energiebetrachtung heraus, da diese, wie leicht zu überprüfen ist, unabhängig von der Störung ist.

Es wird also eine Störung mit exponentiell wachsender Amplitude und Wellenlänge λ auf dem Zylinderradius angenommen:

$$R = R_0 + a \cdot \cos(kz) \quad \text{mit } a \sim e^{qt}, \quad k = 2\pi/\lambda. \quad (4.21)$$

Die Oberfläche O und das Volumen V des Fingers pro Längeneinheit ergeben sich dann zu:

$$O = 2\pi R_0 \frac{\theta}{180^\circ} + \frac{1}{2} \pi a^2 k^2 R_0 \frac{\theta}{180^\circ} - \frac{1}{4} a^2 k^2 R_0 \left(2 \sin(2\theta) + \pi \cos^2(\theta) \frac{\theta}{180^\circ} + \frac{1}{2} \cos^2(\theta) \sin(2\theta) \right) \quad (4.22)$$

$$V = \left(\pi R_0^2 + \frac{1}{2} \pi a^2 \right) \cdot \left(\frac{\theta}{180^\circ} + \frac{1}{2\pi} \sin(2\theta) \right) = \left(\pi R_0^2 + \frac{1}{2} \pi a^2 \right) \cdot c_1 \quad (4.23)$$

Abhängig von der Amplitude a der Störung scheint das Volumen des Zylinders zuzunehmen. Da das Volumen jedoch eine Erhaltungsgröße ist, muss der Radius R_0 abhängig von der Amplitude der Störung sein. Deshalb wird V nach R_0 aufgelöst und in die Formel für die Oberfläche eingesetzt.

Dann errechnet sich die durch die Störung eingebrachte Potenzielle Energie U des Fingers zu:

$$U = \sigma(O - O_0) = \sigma \frac{\pi a^2}{2R_0} \frac{\theta}{180^\circ} \left(k^2 R_0^2 - 1 - \frac{1}{2} k^2 R_0^2 c_1 \frac{180^\circ}{\pi \theta} \right), \quad (4.24)$$

wobei O_0 die Größe der ungestörten Zylinderoberfläche ist.

Um die kinetische Energie des Systems zu berechnen, werden die vertikalen Geschwindigkeitskomponenten vernachlässigt. Dies ist analog zur Dünnfilm-Näherung für ausgedehnte Schichten bei dem Geschwindigkeitsprofil im Zylinder möglich, obwohl nur $v_y < v_x$ gilt und nicht $v_y \ll v_x$ (bei $\theta=30^\circ$ gilt $v_x \approx 3,7 \cdot v_y$). Damit lässt sich analog zu Rayleigh ein Geschwindigkeitspotenzial annehmen und analytisch lösen. Für die kinetische Energie folgt dann:

$$T = \frac{1}{2} \rho \bar{h} \frac{\dot{a}^2 \sin^2(\theta)}{k}, \quad (4.25)$$

mit der Dichte ρ und der mittleren Fingerdicke \bar{h} .

Die kinetische und potenzielle Energie werden nun in Form der Lagrange-Funktion $L=T-U$ in den Euler-Lagrange-Ansatz gebracht:

$$\frac{dL}{da} = \frac{d}{dt} \frac{dL}{d(da/dt)} \quad (4.26)$$

Daraus ergibt sich die folgende Dispersionsrelation (siehe Abb. 4-32) für die Wachstumsgeschwindigkeit der Störung q in Abhängigkeit von dem Produkt $x=k \cdot R_0$ aus Wellenzahl k und Zylinderradius R_0 :

$$q^2 = \frac{\sigma \theta}{180^\circ R_0^2 \rho \bar{h} \sin^2(\theta)} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} x^2 c_1 \frac{180^\circ}{\pi \theta} - x^2 \right) \cdot x \quad (4.27)$$

Aus dem ermittelten Wert von $x(q_{\max})=3,2719$ für den Kontaktwinkel von $\theta=30^\circ$ lässt sich einfach die Wellenlänge der am schnellsten wachsenden Mode ermitteln. Es gilt:

$$\lambda = \frac{\pi}{x} \cdot 2R_0 \approx 0,96 \cdot 2R_0, \quad (4.28)$$

d.h. die schnellste Störung hat eine Periode von 0,96 multipliziert mit dem Zylinderdurchmesser. Da R_0 experimentell schwierig zu bestimmen ist, wird die schnellste Störung in Abhängigkeit der Fingerbreite $2r$ betrachtet. Geometrisch folgt für $\theta=30^\circ$: $2r=2,0 \cdot 2R_0$, d.h. für die Wellenlänge der Störung gilt:

$$\lambda \approx 1,92 \cdot 2r = c(\theta) \cdot 2r \quad (4.29)$$

Der Wert von $c(\theta)$, über den Kontaktwinkel aufgetragen, ist in Abb. 4-33 dargestellt.

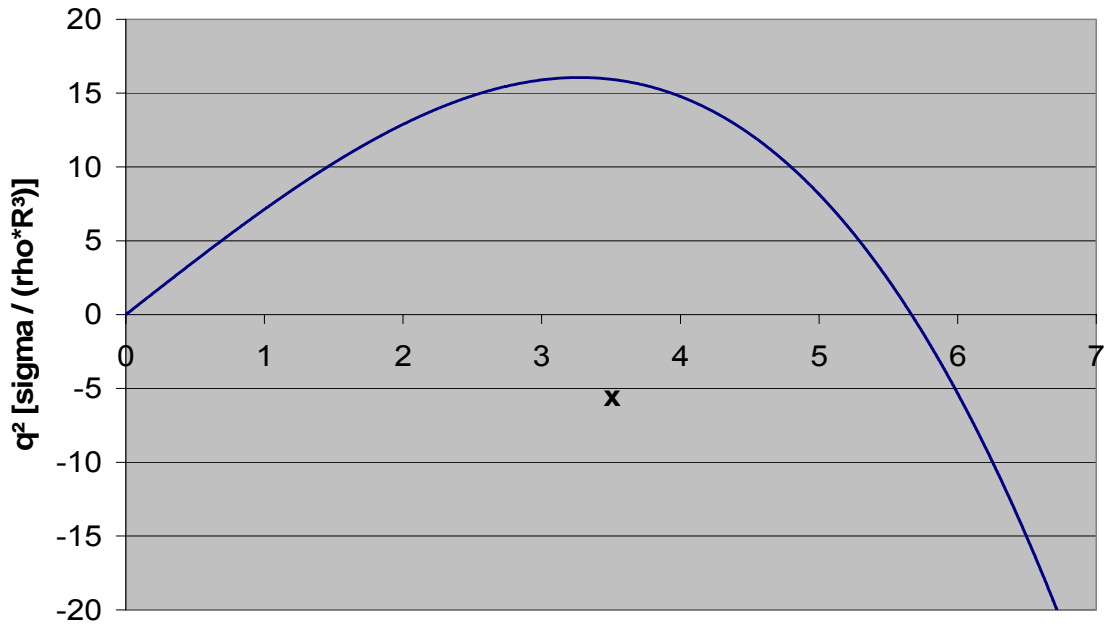


Abb. 4-32: Verlauf der Dispersionsrelation für das Quadrat der Wachstumsgeschwindigkeit q^2 der Störungsmoden über $x = k \cdot R_0$, Kurve für Kontaktwinkel $\theta=30^\circ$, Maximum hier bei $x(q_{\max}) = 3,2719$

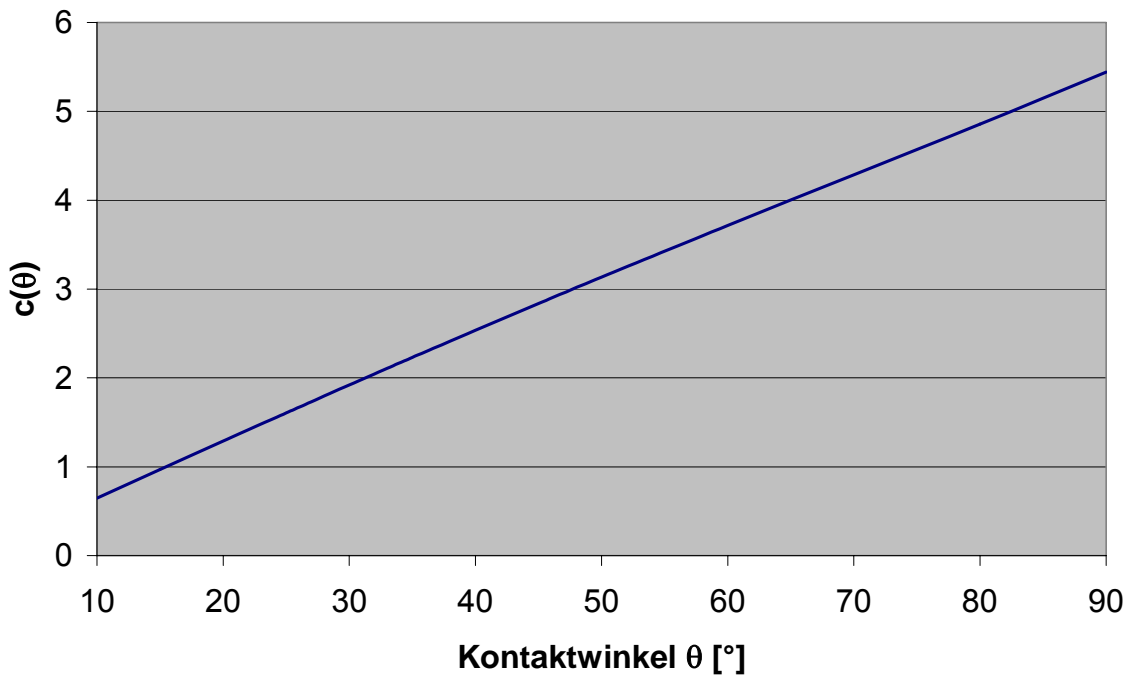


Abb. 4-33: Multiplikator $c(\theta)$ für $\lambda = c(\theta) \cdot 2r$

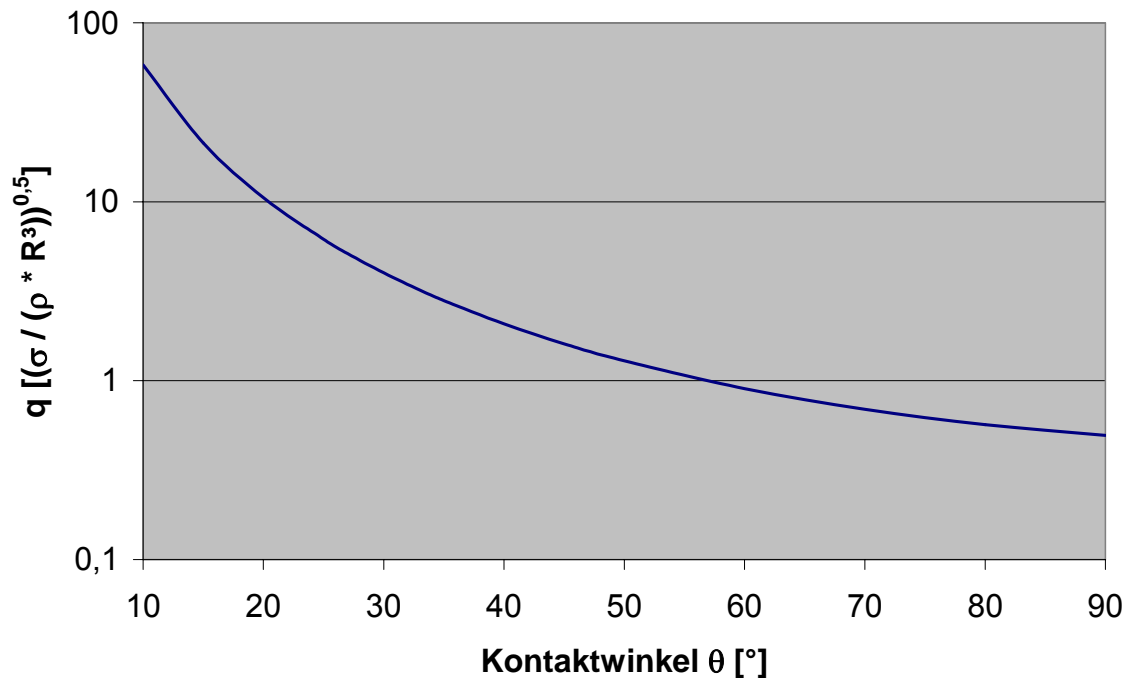


Abb. 4-34: Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit q für verschiedene Kontaktwinkel

Unter Festhalten des Zylinderradius R_0 lässt sich auch zeigen, dass die Geschwindigkeit mit der die schnellste Störung wächst, mit größer werdendem Kontaktwinkel kleiner wird, siehe dazu Abb. 4-34. Dabei reduziert sich die Geschwindigkeit der schnellsten Mode um zwei Größenordnungen bei Änderung des Kontaktwinkels von 10° auf 90° .

Vergleich der Messung mit dem theoretischen Ergebnis

Aus den AFM-Aufnahmen der Probe S121 (siehe Abb. 4-1b) wurden die Werte für die Fingerbreite und die Dotperiode für drei geradlinige Finger extrahiert und in der Tab. 4-4 aufgelistet.

Im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen stimmen die gemessenen und die errechneten Perioden gut überein. Die bereits beim Rayleigh-Zerfall auftretende Kapillarinstabilität ist also auch für den Zerfall der Finger verantwortlich.

Um die auftretenden Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Periode zu reduzieren, ist es notwendig die Viskosität des Materials und das Geschwindigkeitsfeld in allen drei Dimensionen zu berücksichtigen.

Fingerbreite $2r$ [nm]	Zyl.-Durchm. $2R$ [nm]	Kontaktwinkel [°]	Gemessene Periode [nm]	Errechnete Periode [nm]
510	1130	≈ 30	1280 ± 180	1085
650	1300	≈ 30	≈ 1600	1250
515	1140	≈ 27	≈ 1100	910

Tab. 4-4: Tabelle mit den berechneten und gemessenen Schwankungsperioden/Dotabständen für verschiedene Finger

Untersuchungen unter Berücksichtigung der Linienspannung von einer oder beider Randlinien eines Fingers und des *Disjoining pressure* liefern ebenfalls Werte für eine Zerfallsinstabilität [Seki87, Broc92]. Diese Untersuchung verwendet allerdings nicht die gesamte Oberflächenenergie des Fingers und benötigt auch nicht den Kontaktwinkel zum Substrat als Parameter. Der dort ermittelte Wert für die Zerfallsperiode beträgt $\lambda=4\cdot 2r$ und deckt sich deutlich nicht mit den in dieser Arbeit gemessenen Daten.

4.2.4 Reifung der Dots auf ebenem Substrat

Wie im Kapitel 4.1.2 beschrieben, sind die am Ende des Entnetzungsprozesses gebildeten Dots nicht dauerhaft stabil. Es verschwinden eine große Anzahl Dots zunächst schnell (in Stunden) und später langsam (in Tagen und Monaten), siehe Abb. 4-8 und Abb. 4-9. Es schrumpfen und verschwinden zu jedem Zeitpunkt immer die kleinsten Dots, wobei die größeren Dots wachsen.

In der Literatur wird dieser Prozess als Ostwald-Reifung bezeichnet. Er wurde erstmals 1897 von W. Ostwald bei der Ausfällung von Salzkristallen aus übersättigten Lösungen beschrieben [Ostw97].

Zwischenzeitlich ist die Ostwald-Reifung bei einer großen Zahl von Materialien berichtet worden; von Metallinseln auf Oberflächen [Chak67, Wynb76] über Halbleiterinseln [Bart96] bis zur Reifung von Polymerinseln [Seem05a].

Die Ursache des Reifungsprozesses ist der unterschiedliche Laplace-Druck der verschieden großen Tröpfchen. Die gekrümmten Oberflächen haben wegen der Oberflächenspannung einen erhöhten Druck innerhalb der Tröpfchen zur Folge. Kleine Tröpfchen haben eine stärkere Oberflächenkrümmung und damit einen höheren Laplace-Druck als große Tröpfchen. Dies führt bei kleinen Tröpfchen zu vermehrten Verlusten an Material. Diese werden je nach Tropfenumgebung in der Lösung aufgenommen, über Diffusion durch die Gasphase oder per Oberflächendiffusion auf dem Substrat zu den größeren Tröpfchen transportiert und dort angelagert. Der Prozess verlangsamt sich mit der Zeit, da die mittleren Tröpfchenabstände immer größer und die Druckunterschiede der verbleibenden größeren Tröpfchen immer kleiner werden.

Eine erste theoretische Beschreibung des Spätstadiums der Ostwald-Reifung wurde von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW) für Tröpfchen/Kristalle in Lösungen erarbeitet [Lifs61, Wagn61]. Die LSW-Theorie macht Vorhersagen für die zeitliche Entwicklung der mittleren Partikelgröße, die Anzahlentwicklung und die Größenverteilung der Partikel. Grundannahme der Theorie ist ein großer Partikelabstand, der es erlaubt eine mittlere Materialkonzentration (*mean-field*) in der Lösung anzunehmen und die erhöhte Konzentration in Partikelnähe zu vernachlässigen. Die vorhergesagte zeitliche Entwicklung des mittleren Durchmessers der Partikel $\overline{d}(t) \sim t^{1/3}$ wird in zahlreichen Experimenten von übersättigten Lösungen gefunden.

Die von LSW errechnete Größenverteilung für diffusiven Materialtransport wird in etlichen Experimenten nicht bestätigt (siehe z.B. [Mard87, Seul94, Kell03]). Die experimentell erhaltenen Verteilungen sind breiter und gestauchter. Auch für Ph-T-F-Dots auf Quarzglas ist die Größenverteilung nicht in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve der LSW-Theorie, siehe Abb. 4-35. Mit fortschreitender Reifung gleicht sich die Verteilung immer mehr der Normalverteilung an.

Die Abweichungen bei der Verteilungsfunktion führten zur Kritik am LSW-Modell (siehe z.B. [Mard87]). Der Ansatz der homogenen, mittleren Materialkonzentration (*Mean-field-Näherung*) vernachlässigt neben den Konzentrationsgradienten nahe der Tropfen auch die Wechselwirkung der Tropfen untereinander.

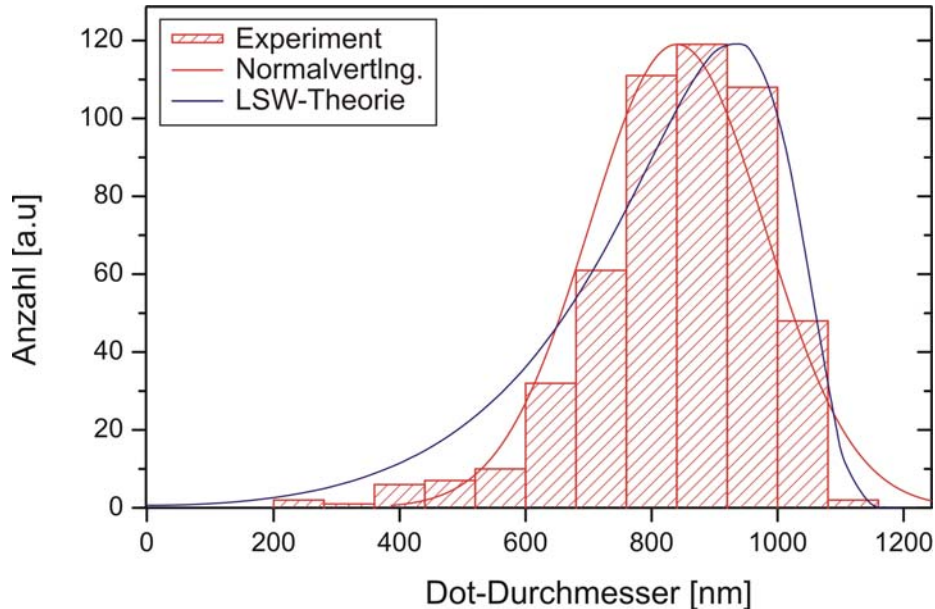


Abb. 4-35: Dot-Größenverteilung von Probe S130 ($h=11\text{nm}$) nach zwei Tagen Ostwald-Reifung

Gemäß DeHoff kommunizieren benachbarte Tropfen mit ihren direkten Nachbarn [DeHo91]. Dies führt zur gleichen zeitlichen Abhängigkeit des Tropfendurchmessers aber zu einer veränderten Größenverteilung. Die von beiden theoretischen Beschreibungen vorhergesagte zeitliche Entwicklung der Tropfenanzahldichte $N(t) \sim t^{-1}$ deckt sich jedoch nicht mit den experimentellen Beobachtungen dieser Arbeit.

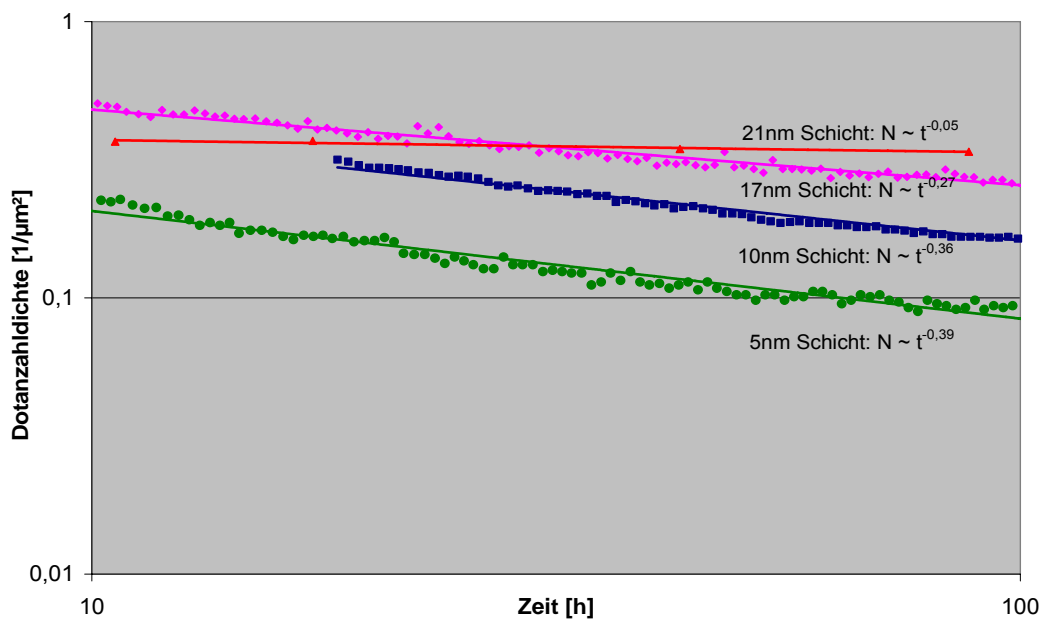


Abb. 4-36: Entwicklung der Dotanzahldichte ab 10 Stunden nach Entnetzungsbeginn über der Zeit (potenzieller Verlauf)

Nach der anfänglich sehr schnellen Abnahme der Dot-Anzahldichte (bis $t=10-15h$ nach Entnetzungsbeginn) entwickelt sich die Anzahldichte bis $t=100h$ gemäß $N(t) \sim t^C$. Der Wert von C ist dabei abhängig von der aufgedampften Materialmenge, siehe Abb. 4-36. Je dicker die Aufdampfschicht desto geringer der Wert von C . Möglicherweise sind die Dots noch zu weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt oder die Diffusion ist zu schwach ausgeprägt. Ein weiterer möglicher Grund für die unterschiedlich schnelle Reifung könnte sein, dass bei dünnen Schichten nach der Entnetzung viele kleine Dots vorliegen, während bei dickeren Schichten weniger, aber größere Dots vorliegen. Bei kleinen Dots haben Größenunterschiede sehr große Unterschiede beim Laplace-Druck zur Folge und die Dots haben wegen der höheren Anzahldichte vergleichsweise geringe Abstände. Es lässt sich plausibel machen, dass der Reifungsprozess bei dünneren Schichten deshalb schneller als bei dickeren Schichten ablaufen könnte.

Übergang zu 3D-Tropfen auf 2D-Substraten

Sowohl die LSW-Theorie wie auch DeHoff beschrieben das Zeitverhalten für drei-dimensionale Tropfen in einem drei-dimensionalen Medium. Dies ist für Tropfen auf Oberflächen nur begrenzt anwendbar. Chakraverty hat 1967 die LSW-Theorie für 3D-Tropfen auf Substratoberflächen angepasst [Chak67]. Die durch die *Mean-field*-Näherung verursachten Probleme mit der Größenverteilung wurden dabei übernommen. Die theoretisch vorhergesagte Größenverteilung stimmt deshalb nicht mit der hier gemessenen Verteilung überein.

Der Übergang zu Tropfen auf Substraten ermöglicht es jedoch, den Materialtransport über zwei verschiedene Wege abzuwickeln. Während in Lösungen der Materialaustausch immer über das drei-dimensionale Medium erfolgt, besteht auf Substraten auch die Möglichkeit das Material per Oberflächendiffusion zu transportieren. Die zeitliche Entwicklung des mittleren Dotradius ist dabei von der Dimensionalität des Transportes abhängig. Chakraverty erhält für die Diffusion über die Substratoberfläche die Abhängigkeit:

$$\overline{R(t)} = \overline{R(0)} \cdot \left(\frac{t}{t_s} \right)^{1/4}, \quad (4.30)$$

wobei $\overline{R(0)}$ der mittlere Dotradius zu $t=0$ und t_s die Zeitkonstante des Systems ist.

Bei Diffusion durch die Gasphase erhält er eine Abhängigkeit gemäß:

$$\overline{R(t)} = \overline{R(0)} \cdot \left(1 + \frac{t}{t_G} \right)^{1/2}, \quad (4.31)$$

mit der Zeitkonstante t_G .

Langzeituntersuchungen an Fulgidschichten zeigen, dass das in den Dots gebundene Materialvolumen auch über lange Reifungszeit (mehrere Monate) konstant bleibt. Erfolgte die Reifung durch Materialaustausch über die Gasphase, müsste bei offener Lagerung mit der Zeit ein anwachsender Materialverlust beobachtet werden. Dies deutet bereits darauf hin, dass der Materialtransport nicht über die Gasphase, sondern über Oberflächendiffusion erfolgt. Um dies zu verifizieren wurden einige Proben über 70 Tage immer wieder im AFM untersucht und der mittlere Dotdurchmesser bestimmt. Für Probe S130 ist dieser Verlauf in Abb. 4-37 dargestellt. Der

Kurvenfit an die Durchmesserwerte ergibt eine Zeitabhängigkeit von $d \sim t^{0,23}$. Dies bestätigt, dass der Materialtransport bei der Reifung per Oberflächendiffusion stattfindet.

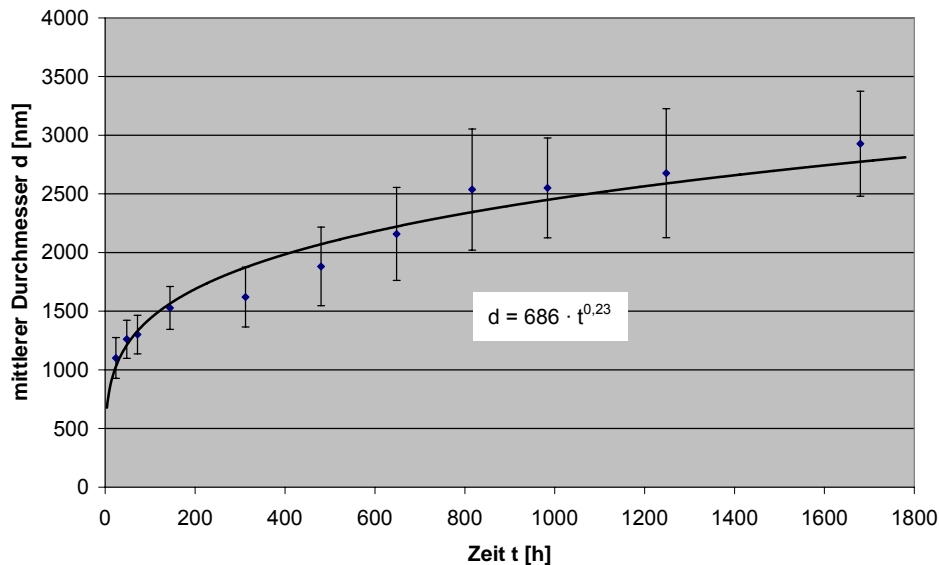


Abb. 4-37: Zeitliche Entwicklung des mittleren Dotdurchmessers bei Probe S130 ($h=11$ nm)

Dotanzahldichte nach einiger Reifung

Nach den ersten Stunden der schnellen Dotreifungsabschnitte verläuft der weitere Reifungsprozess wie beschrieben sehr langsam. Es ergibt sich dann ein linearer Zusammenhang zwischen der aufgedampften Schichtdicke und der Dotanzahldichte. In Abb. 4-38 ist dieser für 80 Stunden nach Entnetzungsbeginn dargestellt.

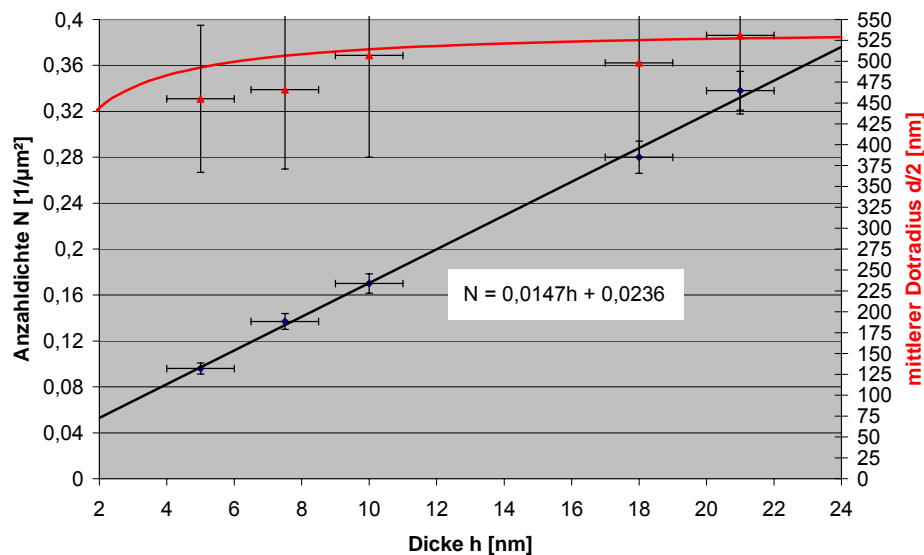


Abb. 4-38: Dot-Anzahldichte für verschiedene Schichtdicken, 80h nach Entnetzungsbeginn

Aus dem linearen Zusammenhang folgt, dass die mittleren Dotgrößen unterschiedlich mit der Schichtdicke sein müssen. Die errechnete Abhängigkeit des mittleren Dotradius von Material-

menge und Dot-Anzahldichte zeigt die rote Kurve. Die experimentell ermittelten mittleren Dotradien stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit damit überein.

4.2.5 Zusammenfassung

Ziel der Experimente zur Dotherstellung auf ebenen Substraten war es zu klären, auf welche Art die dünnen Aufdampfschichten sich in großflächige Bedeckungen mit Dots umwandeln. Weiter sollte der Einfluss der Herstellungsparameter (z.B. Aufdampfgeschwindigkeit, Schichtdicke, Aufwärmgeschwindigkeit, Flutdruck und Temperatur, Substrat, Substanz) ermittelt und so optimiert werden, dass die größtmögliche Kontrolle und eine reproduzierbare Dotherstellung erhalten werden.

Durch den Anbau eines Dunkelfeldmikroskops an die Aufdampfanlage gelang es erstmals, den Dotentstehungsprozess in-situ vollständig zu beobachten und für verschiedene Herstellungsparameter zu vergleichen. Für die Umwandlung der deckenden Schichten in Dots konnte Entnetzung als verantwortlicher Prozess eindeutig identifiziert werden. Spinodale Oberflächenfluktuationen der instabilen Schichten führen zusammen mit durch Nukleation verursachten Löchern zum Aufreißen der Schichten. Wahrscheinlich dienen thermische Verspannungen in den Schichten als Nukleationskeime.

Während des Lochwachstums verursacht Kapillarinstabilität in Verbindung mit mittelstarkem Slip die Bildung von fingerartigen Strukturen. Die nach der vollständigen Entnetzung erhaltenen Finger und wurmartigen Wulstsegmente zerfallen anschließend aufgrund Rayleigh-Instabilität in Ketten von Dots. Die Analyse des Lochwachstumverlaufs, der Wulstform und –geschwindigkeit erlaubt es, Materialparameter wie Slipstärke (Sliplänge) und Viskosität zu bestimmen. Aus der Dotmorphologie und zusätzlichen Ellipsometrieexperimenten ergeben sich Werte für die Oberflächenspannung und die Hamakerkonstante.

Motorisierung vieler Ventile und Bewegungsfreiheitsgrade der Aufdampfkammer und die daraus ermöglichte Automatisierung erlauben es nun gezielt einen der oben genannten Parameter zu variieren und dabei alle anderen Parameter unverändert zu belassen. So war es möglich, die Schichtdicke als den maßgeblichen Parameter zu identifizieren. Über diese lässt sich eine gewünschte Dot-Anzahldichte einstellen. Die Bildung der Dots ist gegenüber den weiteren Parametern wie Aufdampfgeschwindigkeit und Aufwärmverlauf über große Variationsbereiche robust. Auch die Dotbildung auf anderen Substraten (Halbleiter, Polymere) und für andere Fulgidsubstanzen (F-DCP-F, BN-I-F) konnte erreicht werden.

Die Arbeitsziele, gleichförmige, dichte und regelmäßige Dot-Anordnungen zu erhalten sowie die Langzeitstabilität der Dots sind auf ebenem Substrat nicht zu erreichen. Es werden stets verschieden große Dots in zufälligen Anordnungen erhalten. Die Dots unterliegen dabei einem Reifungsprozess (der sog. Ostwald-Reifung), der die Anzahldichte der Dots zunächst schnell reduziert, dies aber auch über Tage und Monate hinweg weiter fortsetzt.

5 Strukturen durch Entnetzung auf topographisch vorstrukturiertem Substrat

In dieser Arbeit wurden erstmals dünne Aufdampfschichten auf topographisch strukturierten Substraten hergestellt. Unter Beibehaltung der in Kapitel 3.1 eingeführten Methode der Schichtherstellung und Entnetzung wurden unterschiedliche Strukturmuster in verschiedenen Größen und räumlichen Abständen getestet. Verwendet wurden kreisförmige Vertiefungen und Erhöhungen sowie quadratische Graben- und Gitterstrukturen im Größenbereich von 1700nm bis 50nm. Alle Strukturmuster und -größen sind dabei gleichzeitig auf jedem Substrat in großen Strukturbereichen (je 750x1500µm) nebeneinander vorhanden, so dass bei jeder aufgetragenen Schichtdicke ein direkter Vergleich der verschiedenen Muster ermöglicht wird.

Das Ziel dabei war, die Bildung von Dots so zu beeinflussen, dass diese sich klein, gleichmäßig dicht und reproduzierbar anordnen. Dabei sollte das grundlegende Verhalten von entnetzenden Aufdampfschichten auf topographisch strukturierten Oberflächen studiert werden.

5.1 Experimentelle Ergebnisse

Alle in 5.1.1 bis 5.1.5 vorgestellten Strukturen wurden mit Ph-T-F auf strukturiertem Quarzglas (fused silica) hergestellt. In 5.1.6 werden einige Beispiele mit anderen Fulgidsubstanzen auf Quarzglas vorgestellt und in 5.1.7 werden die gebildeten Strukturen auf Silizium untersucht.

Bei allen Strukturmustern werden die folgenden Buchstaben für Maßangaben verwendet:

Zu beschreibendes Maß	Buchstabe
Lochdurchmesser, Pfostendurchmesser Grabenbreite, Stegbreite	d
Musterperiode	D
Geätzte Tiefe	$h_{\text{Ätz}}$
Positiv: Strukturhöhe über der Substratfläche Negativ: Unterfüllungstiefe z.B. von Löchern	h_{Dot}
Füllgrad von Vertiefungen ($F=V_{\text{Material}}/V_{\text{Vertiefung}}$)	F

Tab. 5-1: Maßkonventionen für Muster auf vorstrukturierten Substraten

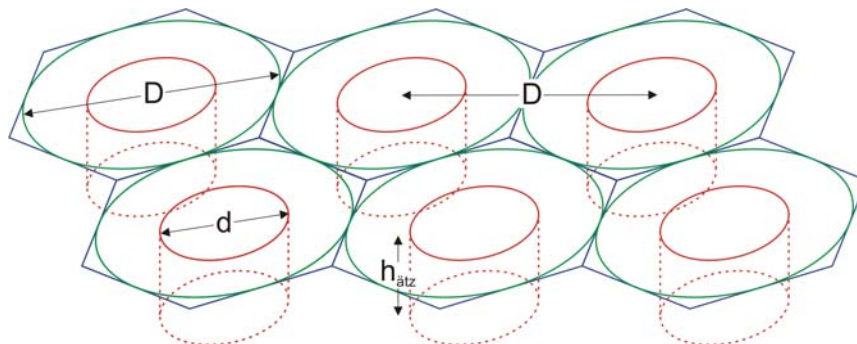


Abb. 5-1: Maße beim Lochmuster, schematisch

5.1.1 Dots auf Lochmustern

In diesem Kapitel werden die gebildeten Strukturen auf den Lochmustern der vorstrukturierten Quarzglas-Substrate vorgestellt. Es wurden Aufdampfschichten mit Schichtdicken zwischen $h=2$ und $h=22$ nm darauf hergestellt.

Es werden großflächig sehr gleichförmige Anordnungen von Dots mit fester Periode erhalten, siehe dazu Abb. 5-2. Die Positionen der Dots entsprechen dabei den Positionen der Löcher der Vorstruktur. Offensichtlich sammelt sich das aufgedampfte Material in den Lochvertiefungen. Die Gleichförmigkeit der Dots erstreckt sich über den gesamten Bereich der Lochvorstrukturen ($750 \times 1500 \mu\text{m}$).

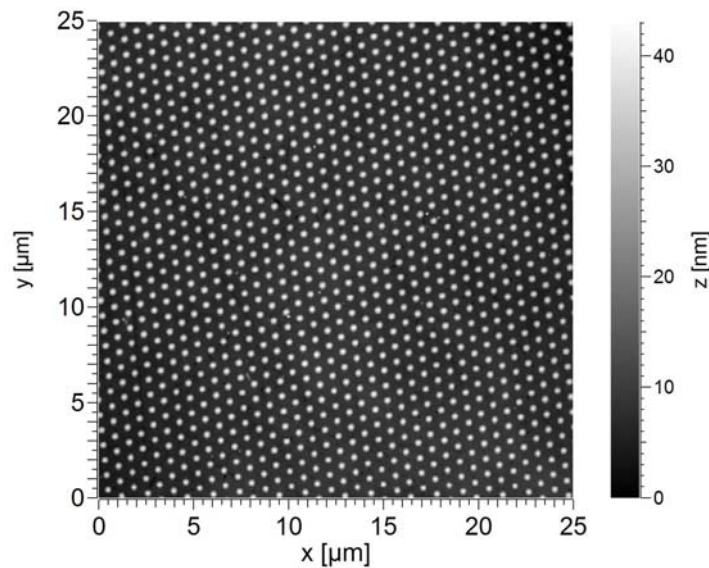


Abb. 5-2: Großflächig Dots mit $d=420\text{nm}$ in Periode $D=800\text{nm}$ auf S119 ($h=18\text{nm}$)

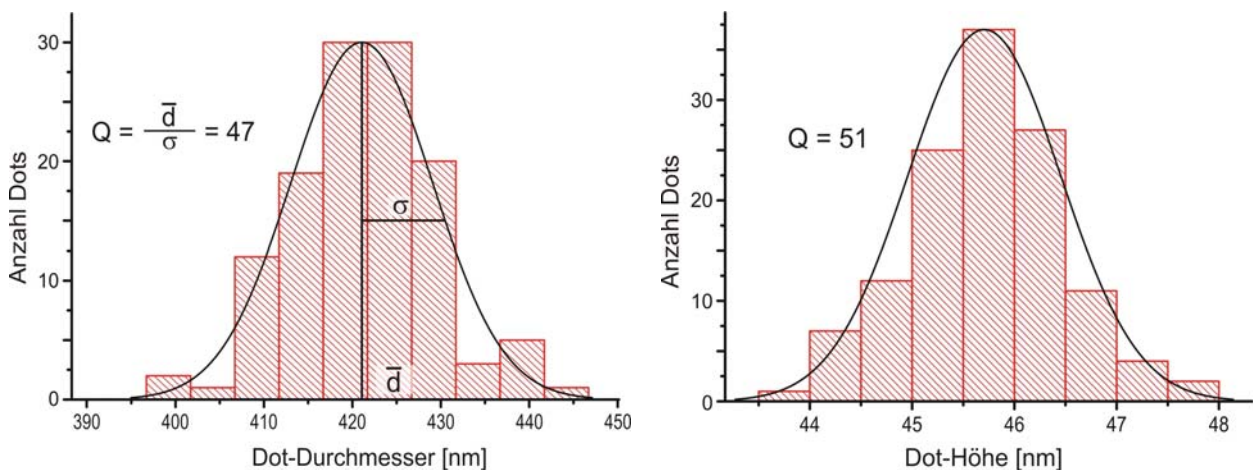


Abb. 5-3: Größenverteilung der Dots auf dem Lochmuster mit Periode $D=800\text{nm}$ (S125, $h=22\text{nm}$, Bereich $25 \times 25 \mu\text{m}$), links: Dot-Durchmesserverteilung, rechts: Dot-Höhenverteilung

Der Durchmesser d der Dots ist sehr scharf definiert und stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Lochdurchmesser überein. Dies zeigt sich in der schmalen Durchmesserverteilung (siehe Abb. 5-3) mit einem Q-Wert von $Q=47$. Der Vergleich mit dem Q-Wert der Dots auf ebe-

ner Fläche ($Q=4$ aus Abb. 4-7) zeigt, dass die Durchmesser der Dots auf dem Lochmuster zehnmal gleichförmiger sind als auf ebener Fläche.

Abhängig von der Dicke der aufgedampften Schicht werden verschiedene Füllgrade der Löcher erhalten. Daraus resultieren unterschiedliche Morphologien der Lochbefüllung, siehe Abb. 5-4. Es werden von großer zu kleiner Schichtdicke folgende Morphologien beobachtet:

- Überfüllte Löcher mit Dotkappe (konvexe Oberfläche)
- Eben gefüllte Löcher
- Unterfüllte Löcher mit geschlossener Fläche (konkave Oberfläche)
- Ringförmig gefüllte Löcher (Material nur entlang der unteren Lochkante)

Unabhängig von der Lochbefüllung werden Materialsammlungen in Löchern im Folgenden als Lochdots bezeichnet. Bei zu großer Schichtdicke entstehen zusätzlich zu den überfüllten Lochdots noch größere Dots, die sich auf der Substratoberfläche befinden und mehrere Löcher überspannen. Diese werden im weiteren Verlauf als Überschussdots bezeichnet und weiter unten gesondert vorgestellt.

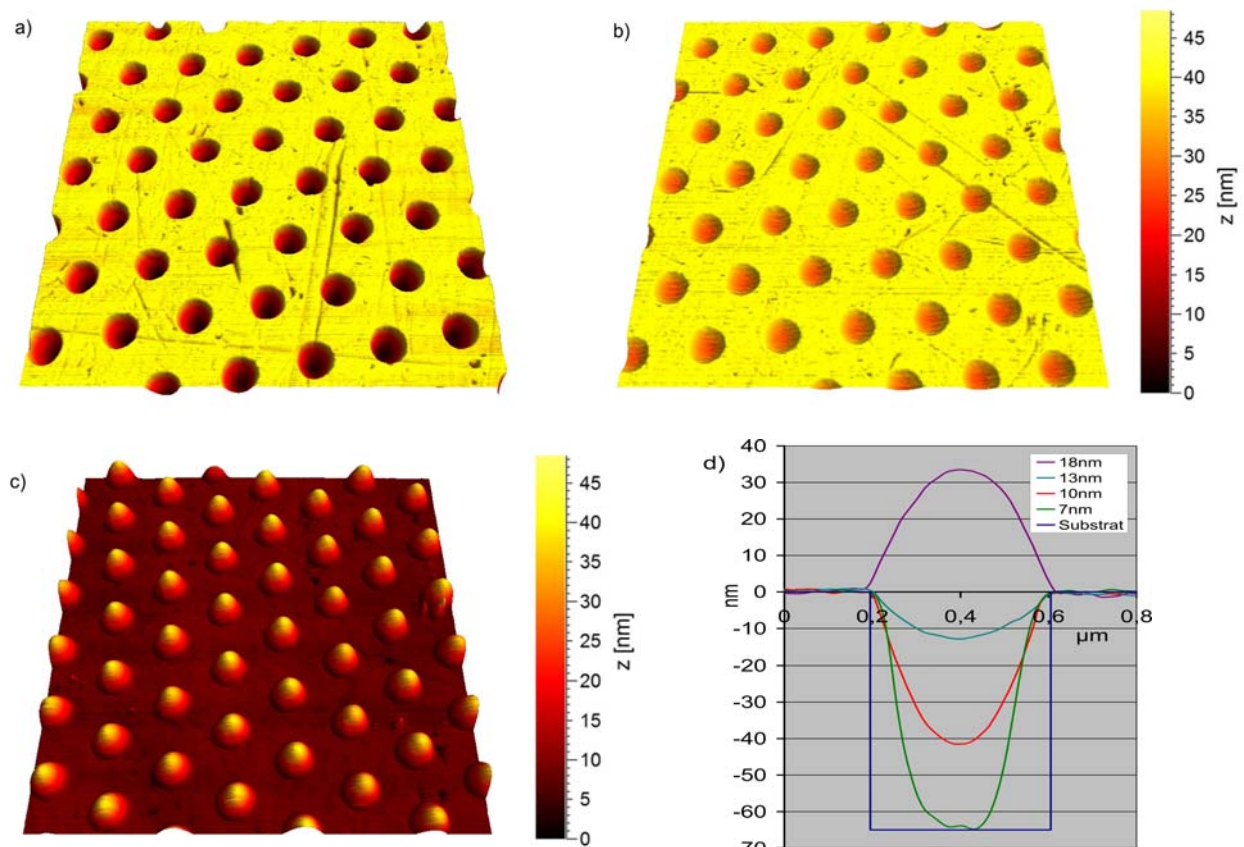


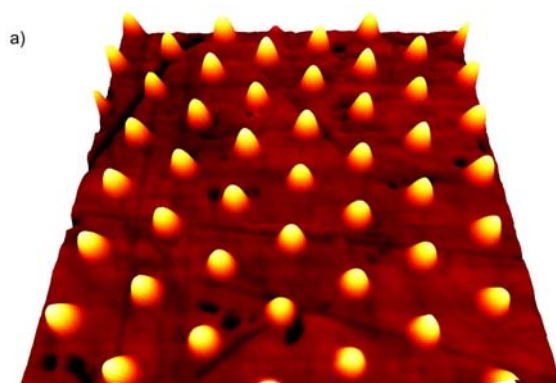
Abb. 5-4: Löcher mit $d=420\text{nm}$ bei verschiedenen Füllgraden für verschieden dicke Aufdampfschichten; alle Teilbilder $5 \times 5 \mu\text{m}$. a) $h=10\text{nm}$, Löcher unterfüllt, Resttiefe etwa $h_{\text{Dot}}=-40\text{nm}$, b) $h=13\text{nm}$, Löcher unterfüllt, Resttiefe etwa $h_{\text{Dot}}=-12\text{nm}$, c) $h=18\text{nm}$, Löcher überfüllt, Dots etwa $h_{\text{Dot}}=32\text{nm}$, d) Linienschnitte durch jeweils eines der Löcher für jede dargestellte Schichtdicke

Kleinere Strukturgrößen:

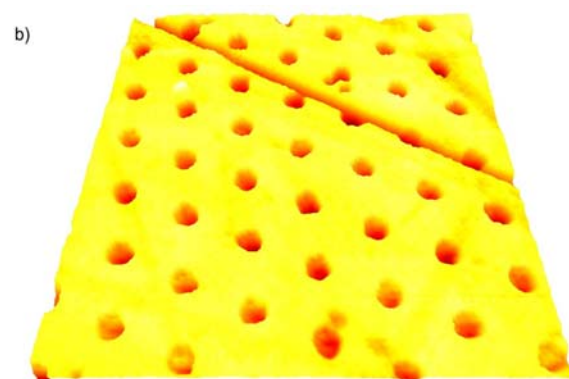
Auf Lochmustern kleinerer Lochgröße und -periode finden sich ebenfalls sehr gleichförmige Dotmuster bei denen sich das aufgedampfte Material in den Vertiefungen des Lochmusters sammelt, siehe Abb. 5-5.

Obwohl für alle Lochmuster das Verhältnis $D/d=2/1$ bei der Fertigung vorgegeben wurde, sind die erhaltenen Füllgrade und Morphologien für kleinere Lochmuster bei gleicher Schichtdicke verschieden zu denen der größeren Muster. Kleinere Muster haben dabei größere Füllgrade und erzeugen bei geringeren Schichtdicken Überschußdots als die Muster mit größerer Periode.

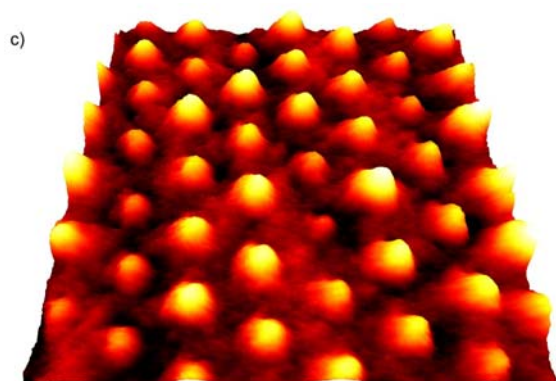
Es lässt sich weiter beobachten, dass die Lochdots auf den Mustern mit $d=50\text{nm}$ und $d=100\text{nm}$ sehr empfindlich auf die eingestellte Kraft des AFM-Regelkreises reagieren. Bereits eine geringe Erhöhung der Regelkraft drückt die gebildeten Dots platt oder erzeugt sogar scheinbar unterfüllte Lochdots, siehe Teilbild b) in Abb. 5-5.



d=198nm, D=400nm,
2,5x2,5 μm , z=16nm, h=10nm



d=85nm, D=200nm
1,25x1,25 μm , z=10nm, h=11nm



d=50nm, D=100nm,
625x625nm, z=4nm, h=10nm

Abb. 5-5:

Strukturen auf Lochmustern mit kleineren Perioden und Lochdurchmessern. Beschrieben ist jeweils der Lochdurchmesser d , die Periode D , der gemessene Bildausschnitt, Gesamthöhe z des Bildausschnitts und aufgedampfte Schichtdicke h

Strukturen bei Materialüberschuss

Oben wurde bereits erwähnt, dass bei zu großen Schichtdicken zusätzlich zu den überfüllten Lochdots Überschußdots entstehen. Die dafür nötige Schichtdicke variiert für die verschiedenen Lochmustergrößen. Es scheint für jede Mustergröße eine eigene maximale Schichtdicke zu ge-

ben, oberhalb der die Lochvertiefungen das aufgedampfte Material nicht mehr alleine fassen können.

Es fällt dabei auf, dass bei Anwesenheit von Überschussdots die überfüllten Lochdots für größere Schichtdicken zunehmend flacher ausfallen, während die Überschussdots immer größer und zahlreicher werden.

Bei geringem Materialüberschuss bilden die Überschussdots „zitronenförmige“ Überbrückungen zwischen zwei oder mehreren Lochvertiefungen. Dabei entsteht der Eindruck, dass die Enden der Überschussdots sich an den Lochvertiefungen festhalten, siehe Abb. 5-6.

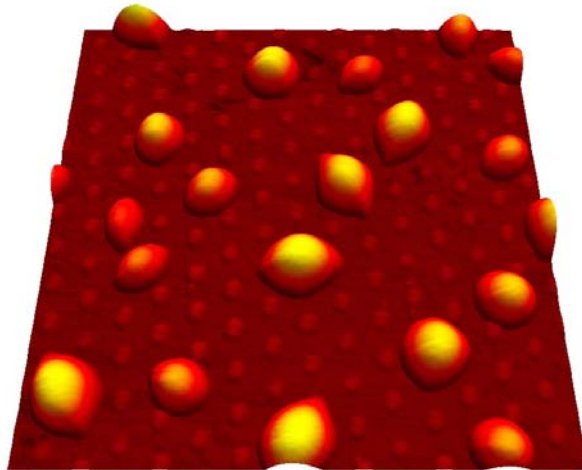


Abb. 5-6: Überschuss bei Löchern mit $d=198\text{nm}$, $D=400\text{nm}$ (S125), $5\times 5\mu\text{m}$, $z=130\text{nm}$, $h=22\text{nm}$

Bei größerem Materialüberschuss sind die Lochdots lediglich eben gefüllt und die gebildeten Überschussdots verhalten sich wie gewöhnliche Dots auf ebenem Substrat, so als wäre kein Lochmuster vorhanden. Sie unterliegen dann auch dem in Kapitel 4.2.4 diskutierten Reifungsprozess.

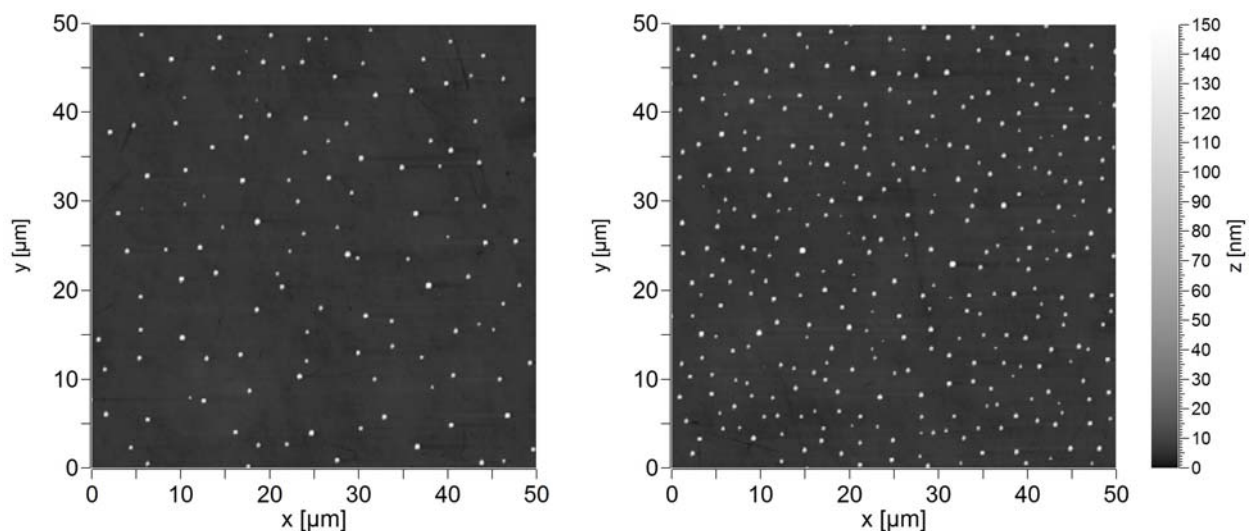


Abb. 5-7: links: Dots aus Entnetzung von überschüssigem Material auf dem Lochmuster $d=50\text{nm}$, $D=100\text{nm}$, rechts: Vergleich mit unstrukturiertem Substratbereich $2,5\text{mm}$ außerhalb des Musters (S101, $h=2,5\text{nm}$)

Für eine Schicht mit $h=2,5\text{nm}$ zeigt Abb. 5-7 ein Beispiel für Überschubdots auf dem Lochmuster mit $d=50\text{nm}$ und $D=100\text{nm}$ im Vergleich mit dem nicht strukturierten Außenbereich des Substrats. Auf beiden Flächen haben sich gewöhnliche Dots gebildet, auf dem Lochmusterbereich lediglich weniger, da ein großer Anteil des aufgedampften Materials in den Lochvertiefungen des Musters gebunden wurde.

5.1.2 Dots und weitere Strukturen auf Grabenmustern

Parallel zu den Untersuchungen der Strukturen auf den Lochmustern wurden bei denselben Schichtdicken verschiedene Strukturen auf den Bereichen mit Grabenmustern erhalten. Zunächst werden hier die Strukturen auf dem größten der hergestellten Grabenmuster mit Periode $D=1700\text{nm}$ und Grabenbreite $d=150\text{nm}$ beschrieben. Danach wird dann auf die kleineren Mustergrößen eingegangen.

Kreuzungs- und Mittendots auf dem Grabenmuster mit $D=1700\text{nm}$

Auch bei den Grabenmustern zeigt sich, dass für geringere Schichtdicken (etwa $h<9\text{nm}$) sämtliches Material in den Gräben gesammelt wird. Es verbleibt keine merkliche Materialmenge auf den ebenen Flächen zwischen den Gräben zurück.

Bei größeren Materialmengen ($h\approx 9-11\text{nm}$) sind die Gräben überfüllt, siehe dazu Abb. 5-8. Die Grabenüberfüllung ist über der gesamten Grabenlänge gleichförmig und konstant hoch. Die Breite der Grabenüberfüllung entspricht in guter Näherung der Breite der geätzten Grabenvertiefungen. An den Kreuzungen bilden sich dotähnliche Überhöhungen, im weiteren Verlauf als Kreuzungsdots bezeichnet. Diese sind etwa doppelt so hoch wie die Grabenüberfüllung, allerdings nicht kreisrund wie gewöhnliche Dots auf Flächen. Die Dotform ist entlang der Gräben kreuzförmig gedehnt.

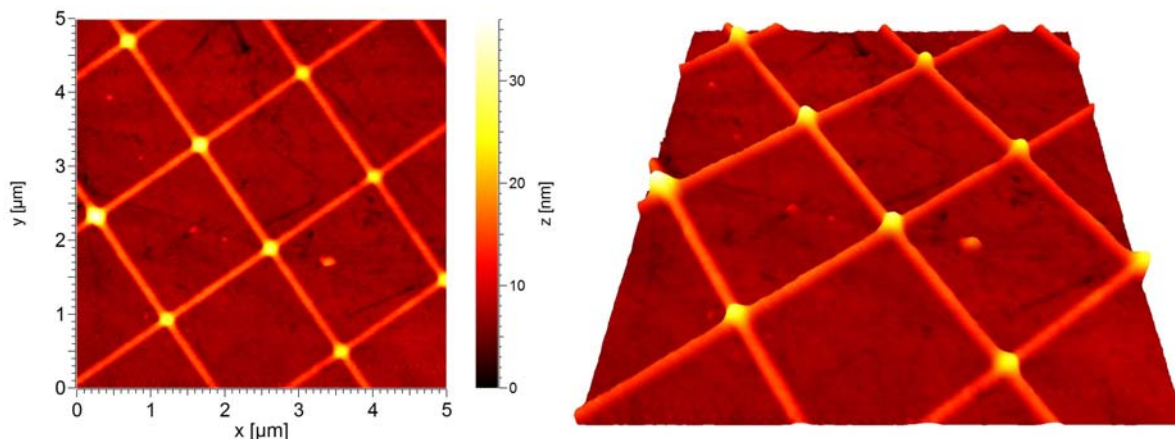


Abb. 5-8: $D=1700\text{nm}$ Grabenmuster (S126, $h=11\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=74\text{nm}$)

Bei größeren Schichtdicken ($h>11\text{nm}$) wird offensichtlich das Fassungsvermögen der Grabenvertiefungen überschritten. Es bilden sich zusätzlich Dots auf den quadratischen Flächen zwischen den Gräben. Wegen der sehr präzisen Anordnung mittig auf den Flächen werden diese im weiteren Verlauf als Mittendots bezeichnet. Mit weiter zunehmender Materialmenge entstehen immer größere Mittendots. Einen guten Überblick über die erhaltene Morphologie bei verschiedenen Schichtdicken vermittelt Abb. 5-9.

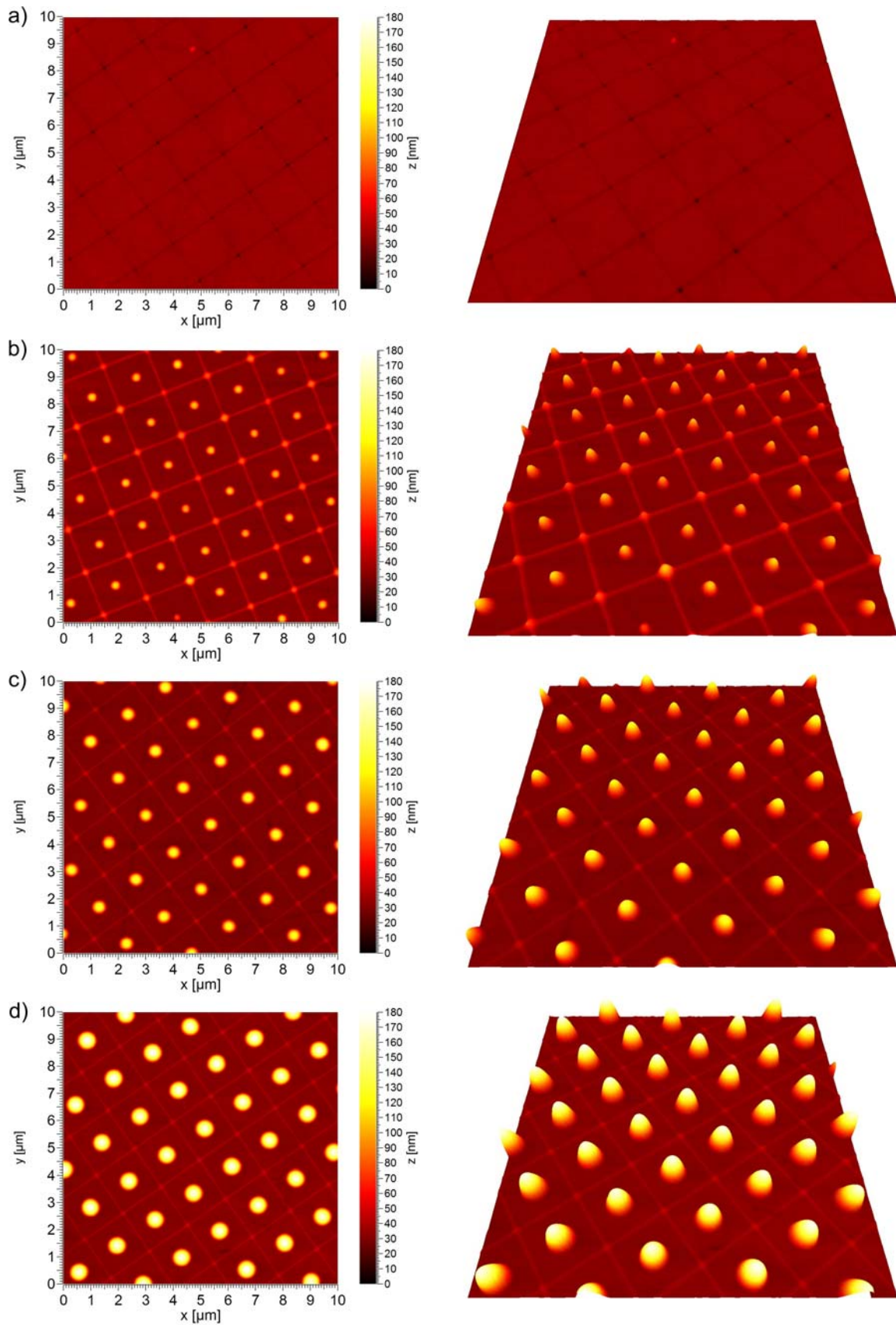


Abb. 5-9: Strukturen beim $D=1700 \text{ nm}$ Grabenmuster für verschiedene Schichtdicken, Gräben $d=150 \text{ nm}$, $h_{\text{ätz}}=74 \text{ nm}$. Gräben knapp unterfüllt für a) $h=7 \text{ nm}$, überfüllt und Middendots für: b) $h=10 \text{ nm}$ ($h_{\text{ätz}}=58 \text{ nm}$), c) $h=13 \text{ nm}$, d) $h=18 \text{ nm}$

Während bei größeren Schichtdicken die Mittendots monoton mit der Schichtdicke wachsen, werden die Kreuzungsdots und die Grabenüberfüllungen zuerst deutlich und bei weiterer Erhöhung der Schichtdicken nicht mehr merklich niedriger, siehe dazu die AFM-Linescans in Abb. 5-10.

Die Gleichgewichtskontaktwinkel der Mittendots zum Substrat entsprechen mit $\theta \approx 30^\circ$ dem Kontaktwinkel gewöhnlicher Flächendots, während der Kontaktwinkel der Kreuzungsdots mit $\theta \leq 20^\circ$ deutlich flacher und der Kontaktwinkel der Grabenüberfüllungen mit $\theta \approx 10-15^\circ$ noch kleiner ausfallen.

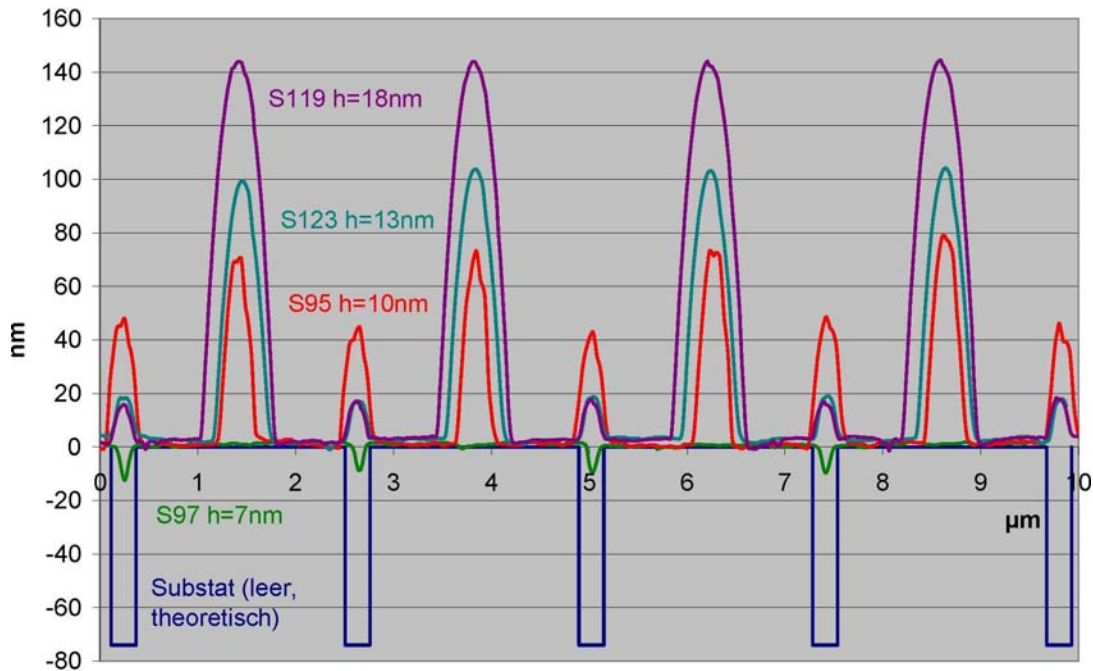


Abb. 5-10: Linescans diagonal über das Muster (von Kreuzung zu Kreuzung); bei mehr Material fallen die Mittendots immer größer aus und die Kreuzungsdots werden zunächst viel kleiner (10nm \rightarrow 13nm), dann kaum merklich

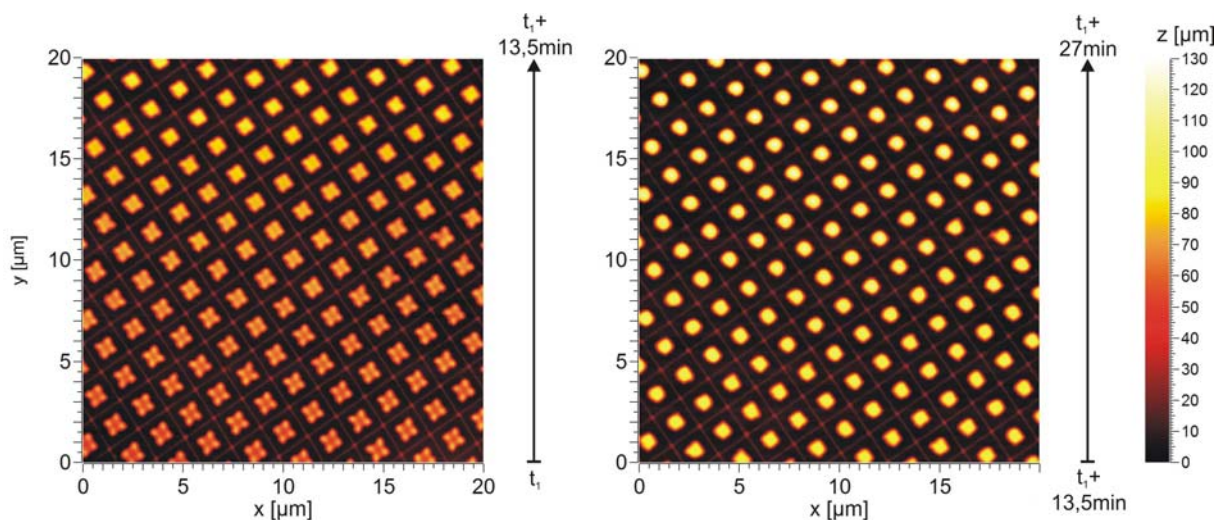
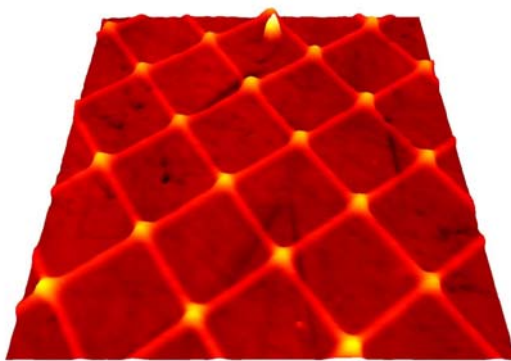


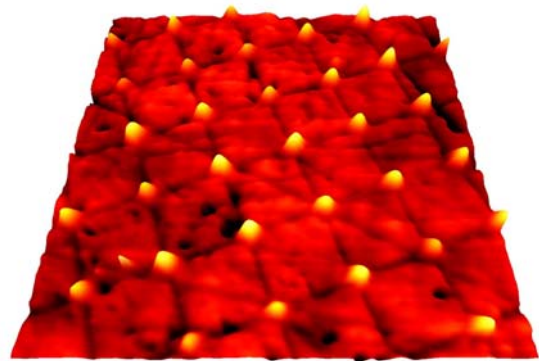
Abb. 5-11: AFM-Aufnahmen der Bildung von Mittendots auf dem Grabenmuster mit $D=1700\text{nm}$, zeitliche Entwicklung in Richtung y-Achse, entspricht jeweils 13,5min

Um den Entstehungsprozess der Mittendots zu klären, wurde eine Probe mit 22nm dicker Aufdampfschicht direkt nach Erreichen der Raumtemperatur aus der Aufdampfkammer ausgebaut und im AFM der Bereich des Grabenmusters vermessen. Eine AFM-Messung mit den gewählten Messparametern (512x256 Bildpunkte, 15 μ m/s Messgeschwindigkeit) dauert 13,5 Minuten.

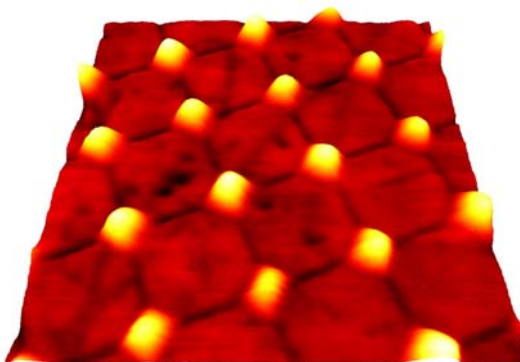
Während dieser Zeit lässt sich die Umformung der Strukturen auf der Probe *live* beobachten, siehe Abb. 5-11. Es zeigt sich deutlich, dass die Gräben und Kreuzungen bereits zu Messbeginn überfüllt sind und sich während der gesamten Messdauer (2 Bilder entspr. 27min) nicht verändern. Die Strukturen auf den Flächenmitten haben zu Beginn eine Kleeblattform mit Wulst am Rand. Der Wulst ist an den vier Enden des Kleeblattes deutlich höher als auf der Strecke zwischen den Enden und entfernt sich mit fortschreitender Zeit immer weiter von den Gräben. Bei t_1+10 min hat sich eine nahezu quadratische Dotform gebildet, die im Verlauf der nächsten 5-10 Minuten kreisrund wird. Es sind dann die gewohnten tröpfchenförmigen Dots entstanden. Dieser beobachtete Verlauf erinnert stark an die im vergangenen Kapitel vorgestellte Entnetzung dünner Schichten, nur dass die Entnetzung hier auf vielen gleichgroßen Quadratflächen simultan abläuft und so eine große Anzahl äquidistante Mittendots bildet.



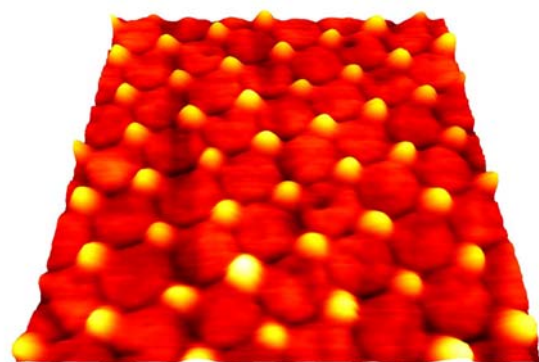
D=900nm, h=18nm, 4x4 μ m, z=28nm



D=450nm, h=10nm, 2,5x2,5 μ m, z=28nm



D=250nm, h=10nm, 1x1 μ m, z=11nm



D=150nm, h=10nm, 1x1 μ m, z=7nm

Abb. 5-12: Kreuzungsdots und Grabenfüllung bei kleineren Strukturmustern. Angegeben ist jeweils die Musterperiode D, die aufgedampfte Schichtdicke h, und die Größe des Bildausschnitts (xy, z)

Kleinere Strukturgrößen

Bei Grabenmustern kleinerer Strukturgrößen werden bei den hergestellten Schichtdicken keine Mittendots beobachtet. Bei geringen Materialmengen sammelt sich auch hier sämtliches aufgedampfte Material in den Grabenvertiefungen. Bei mittleren Schichtdicken bilden sich unterhalb einer für jede Mustergröße verschiedenen maximalen Schichtdicke auf den kleineren Grabenmustern ausschließlich Grabenüberfüllungen und Kreuzungsdots, siehe dazu Abb. 5-12. Wie bei den kleinen Lochdots ($d \leq 100\text{nm}$) reagiert auch hier bei den Grabenüberfüllungen die Struktur sehr empfindlich auf die Kontaktkraft der AFM-Spitze. Obwohl bei den Messungen in Abb. 5-12 für $D \leq 450\text{nm}$ keine Grabenüberfüllung gemessen wurde, ist diese wahrscheinlich vorhanden und wurde durch die AFM-Spitze platt gedrückt.

Bei zu großen Materialmengen bilden sich großflächig Überschubdots, die wie auf den Lochmustern und auf ebenem Substrat der Ostwald-Reifung unterliegen. In Anwesenheit von Überschubdots reduziert sich auch auf den Grabenmustern mit zunehmender Schichtdicke die Höhe der Überfüllungen von Kreuzungen und Gräben.

5.1.3 Strukturen auf Trog- und Pfostenmustern

In den beiden vorangegangenen Unterkapiteln wurde beobachtet, dass aufgedampft Material sich in Vertiefungen sammelt und bei ausreichender Menge die Vertiefungen überfüllt. Um zu klären, wie sich das Material an Wänden und in den unteren konkaven Kantenbereichen verhält, wurden einige Experimente mit den invers-geätzten Mustern, d.h. mit Trog- und Pfostenmustern durchgeführt.

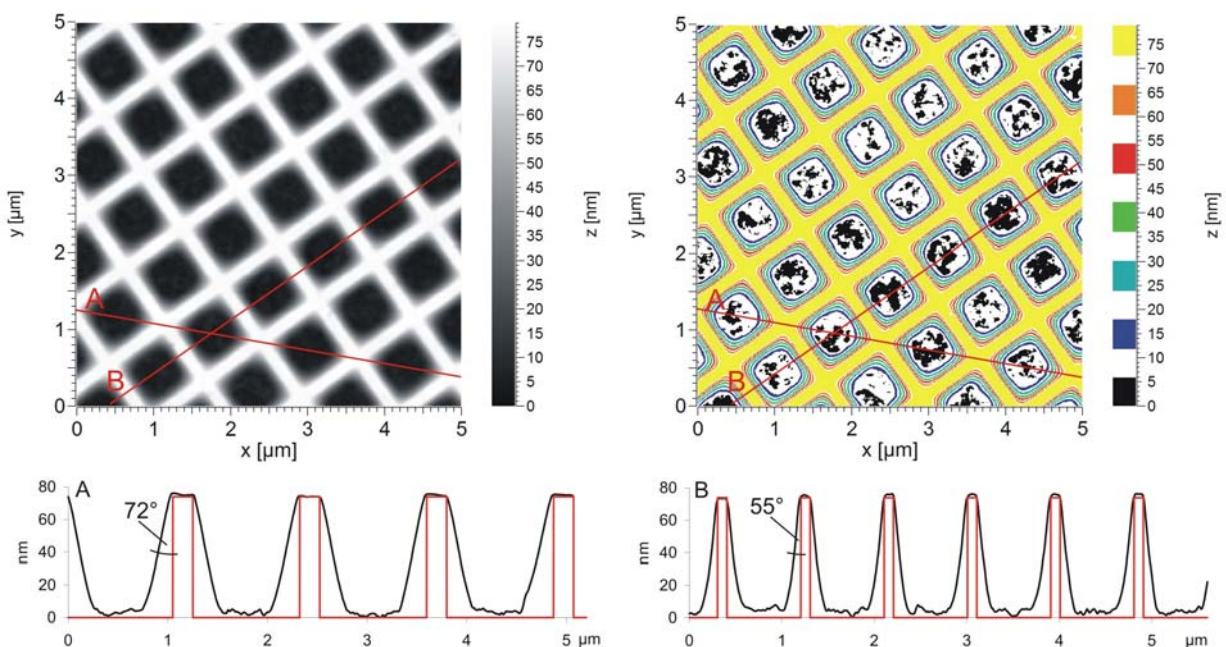


Abb. 5-13: AFM-Bild der Benetzung der konkaven Kante zwischen Stegwand und Trogbo-
den; Mustermaße: $D=900\text{nm}$, $d=100\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=74\text{nm}$; $h_{\text{Schicht}}=21\text{nm}$ (S121). links:
Höhe als Grauwert, rechts: Linien gleicher Höhe, darunter die zwei Linescans A
und B in schwarz. Idealisiertes Substratprofil in rot

Trog-/Stegmuster

Die größeren Trogmuster mit Perioden von $D=900\text{nm}$ und $D=1700\text{nm}$ ermöglichen es – gut erreichbar im AFM – das Verhalten des Materials an ausgedehnten Stufenkanten zu untersuchen. Wie in Abb. 5-13 zu beobachten, sammelt sich sämtliches Material in der unteren, der konkaven Trogkante und bildet dort eine Art Meniskus. Der ursprünglich auch bedampfte zentrale Bereich des Trogbodens ist nicht mehr mit Material bedeckt, was an der größeren, durch das Trockenätzverfahren verursachten, Rauigkeit der Fläche zu erkennen ist. Die Stege zwischen den Trögen haben eine Höhe von etwa 78nm , was der unbedampften, leeren Steghöhe entspricht. Es befindet sich also kein Material auf den Stegen.

Das in der Kante gesammelte Material benetzt den äußeren Bereich des Trogbodens und die gesamte Wandung des Trogs. Der Kontaktwinkel an der beinahe kreisrund verlaufenden Bodenkontaktlinie des Meniskus entspricht mit $\theta \approx 29\text{--}32^\circ$ dem Gleichgewichtskontaktwinkel auf ebener Fläche. Die obere Kontaktlinie des Meniskus fällt mit dem oberen Trogrand (der konvexen Kante) zusammen. Der Kontaktwinkel des Meniskus zur Wandung ist dort mit $\theta \approx 55^\circ$ in der Mitte der Kante (Linescan B in Abb. 5-13) bereits deutlich größer, als aus der Young'schen Gleichung zu erwarten. Der Kontaktwinkel in die Ecke hinein erreicht sogar $\theta \approx 72^\circ$. Kontaktwinkel können an konvexen Kanten also verschiedene Werte größer als der Flächenkontaktwinkel annehmen.

Bei geeigneter Materialmenge (hier $h=18\text{nm}$) ergeben sich beim Trogmuster mit $D=1700\text{nm}$ periodische Dickenschwankungen der Stegwandbenetzung, die stark an Dickenschwankungen von Fingerstrukturen erinnern. Die Schwingungswellenlänge der Stegwandbenetzung in Abb. 5-14 ist mit $\lambda=850\text{nm}$ genau die halbe Musterperiode.

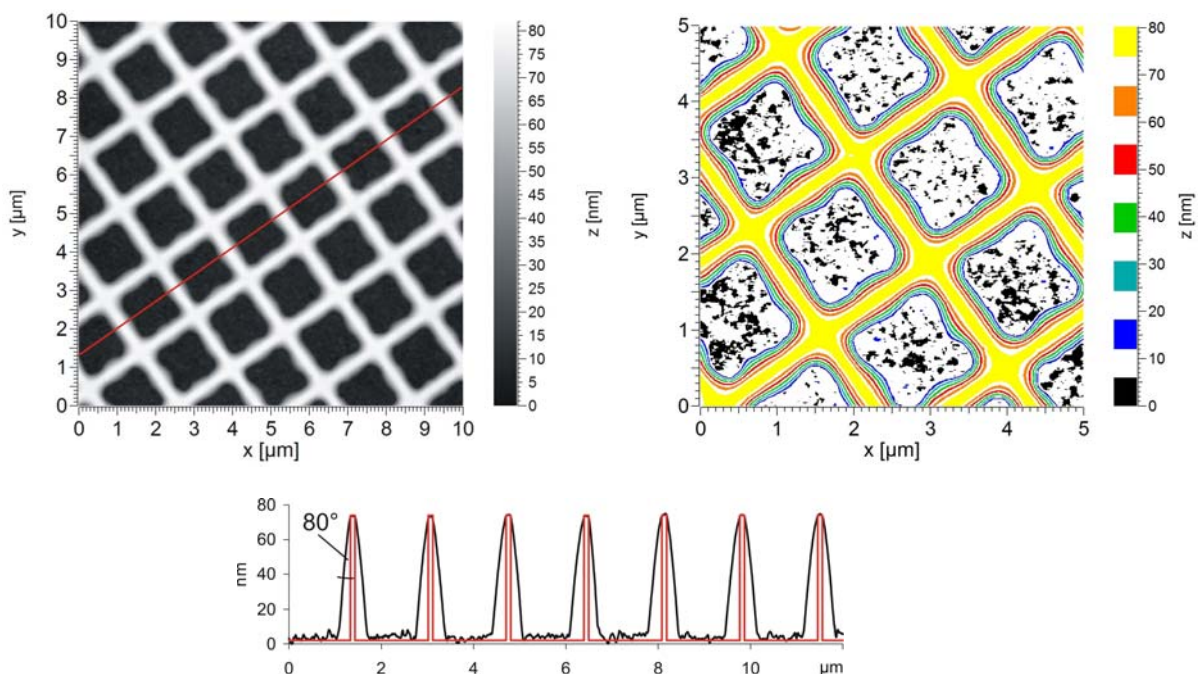


Abb. 5-14: links: AFM-Bild von periodischen Dickenschwankungen der Stegwandbenetzung. $D=1700\text{nm}$, $d=100\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=74\text{nm}$, $h=18\text{nm}$ (S119); rechts: zentraler Teilausschnitt des linken Bilds in Höhenliniendarstellung; unten: Linescan entlang der eingezeichneten Linie (schwarz), idealisiertes Substratprofil (rot)

Möglicherweise sind hier, wie bei der Rayleigh-Instabilität, Kapillarkräfte verantwortlich. Auch in diesem Beispiel fällt die obere Kontaktlinie des Materials wieder mit der oberen Trogkante zusammen. Der Kontaktwinkel ist hier in der Mitte der Kante mit $\theta \approx 80^\circ$ noch größer als beim vorigen Beispiel.

Bei den beiden oben vorgestellten Trogmustern mit Perioden von $D=900\text{nm}$ und $D=1700\text{nm}$ wurde ausschließlich die Benetzung des Randbereichs beobachtet. Auch die dickste untersuchte Schichtdicke von $h=22\text{nm}$ stellte nicht genügend Materialvolumen zur Verfügung, um eine vollständige Bedeckung des Trogbodens zu erreichen.

Bei den Trogmustern kleinerer Periode mit $D=450\text{nm}$ bis $D=150\text{nm}$ werden hingegen Teil- und Überfüllungen der Tröge ähnlich der befüllten Lochmuster beobachtet, siehe dazu Abb. 5-15.

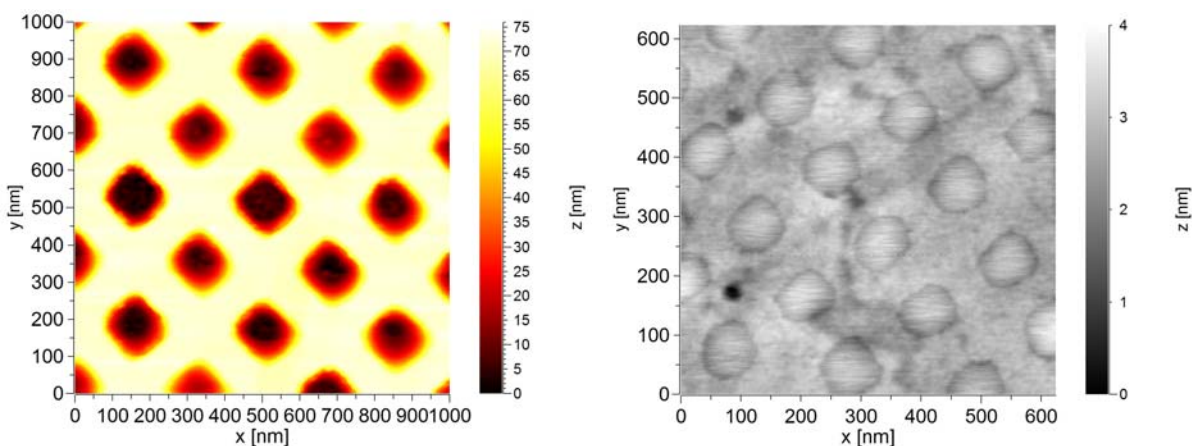


Abb. 5-15: links: Teilfüllung des Trogmusters mit $D=250\text{nm}$ ($h=10\text{nm}$),
rechts: Überfüllung des Trogmusters mit $D=150\text{nm}$ ($h=13\text{nm}$)

Pfostenmuster

Das Benetzungsverhalten von Ph-T-F bei Pfostenmustern soll hier nur kurz anhand eines Beispiels vorgestellt werden, siehe Abb. 5-16.

Auch bei Pfostenmustern benetzt das aufgedampfte Material den Bereich um die konkave Kante zwischen Pfostenwand und geätztem Musterboden. Einige Bodenbereiche sind scheinbar frei von Material, während sich zwischen einigen Pfosten das Material ballt. Möglicherweise entnetzen die Zwischenbereiche und bilden auf diese Art die verbliebenen Materialsammlungen zwischen den Pfosten.

Abhängig von der aufgedampften Schichtdicke ergeben sich verschiedene Benetzungsmuster: Für dünne Schichten ($h < 10\text{nm}$) werden nur die Pfostenrandbereiche benetzt, für größere Schichtdicken bilden sich brückenähnliche Benetzungsverbindungen zwischen Gruppen von 3-4 Pfosten. Für noch größere Schichtdicken verbinden sich immer mehr Pfostengruppen zu netzartigen Gebilden bis bei Schichtdicken im Bereich von $h=20\text{nm}$ sämtliche Pfostenzwischenräume benetzt sind. Bei den kleineren Postenmustern werden vergleichbare Benetzungsmuster bei geringeren Schichtdicken beobachtet.

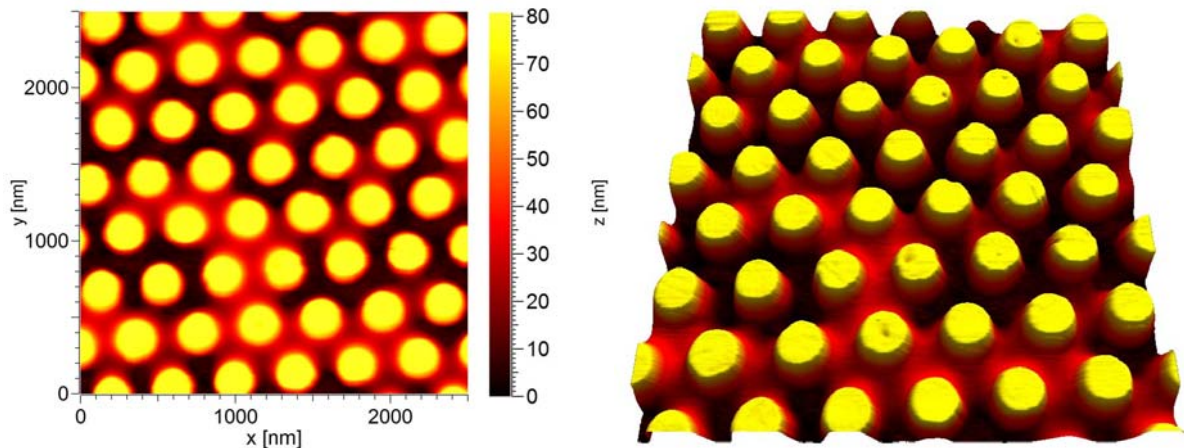


Abb. 5-16: Pfostenmuster mit $D=400\text{nm}$, $d=200\text{nm}$, Schichtdicke $h=13\text{nm}$; Netzartige Benetzung der Pfosten-Zwischenräume.

5.1.4 Ebene Übergangs- und Randbereiche bei Musterflächen

An Randbereichen der ebenen Flächen, die an vorstrukturierte Musterflächen grenzen, gibt es weitere Effekte, die in diesem Abschnitt gesondert beschrieben werden.

In Kapitel 4.2.1 wurden die Mechanismen, welche die Entnetzung verursachen diskutiert. Dies waren Oberflächenfluktuationen und die Nukleation an Keimen. Wie in Abb. 5-17 (links) zu beobachten ist, kann die topographische Vorstruktur auch als Keim für die Entnetzung dienen. Es bildet sich parallel zu den Mustergrenzen ein Wulst am Schichtrand aus, der sich mit der Zeit in Richtung Schicht bewegt: Das nukleierte „Loch“ wächst. Bei der Wulstbewegung entstehen wie bei dickeren Schichten (hier $h=22\text{nm}$) gewohnt mit der Zeit Dickenfluktuationen, die im Anschluss zu fingerartigen Strukturen führen.

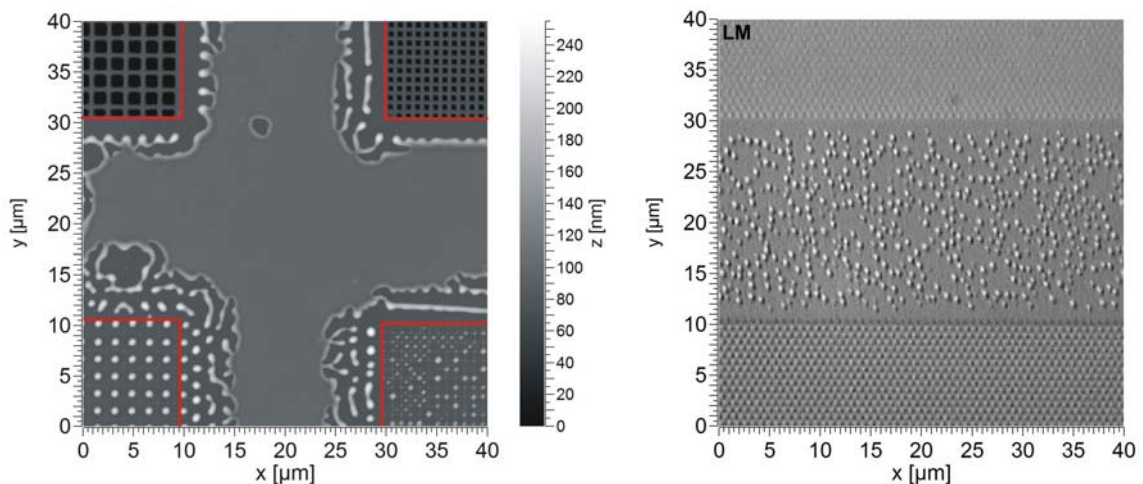


Abb. 5-17: Entnetzung auf den $20\mu\text{m}$ breiten ebenen Flächen zwischen Musterbereichen: links: AFM-Bild einer Ph-T-F-Schicht mit $h=22\text{nm}$, Kreuzung zwischen Trog- (oben) und Grabenmuster (unten) mit $D=1700\text{nm}$ (links) und $D=900\text{nm}$ (rechts), Musterränder mit der roten Linie markiert
rechts: Lichtmikroskopaufnahme eines zu Dots fertig entnetzten Streifens zwischen Loch- (oben) und Pfostenmuster (unten) mit $D=800\text{nm}$, Schichtdicke $h=10\text{nm}$

Bemerkenswert ist, dass der Wulst bei den Mustern mit Periode $D=1700\text{nm}$ seine Dickenfluktuationen und damit den Fingerabstand mit genau der Musterperiode ausbildet (siehe z.B. beim Trogmuster links oben). Bei den Mustern mit Periode $D=900\text{nm}$ geschieht dies nicht. Der Wulst kann diese kleine Periode nicht abbilden.

Der Einfluss der Vorstruktur als Nukleationskeim ist bei dickeren Schichten ($h>13\text{-}15\text{nm}$) dominant, da die spinodale Entnetzung durch Oberflächenfluktuationen viel mehr Zeit (Stunden) benötigt, um Löcher in der Schicht zu bilden. Bei dünneren Schichten geschieht die Lochbildung auf der Fläche viel schneller (in wenigen Minuten), so dass kein wesentlicher Einfluss der Vorstruktur auf die Entnetzung und Dottbildung beobachtet wird, siehe dazu das rechte Bild in Abb. 5-17.

Allerdings bildet sich am Rand der ebenen Fläche mit der Zeit eine Verarmungszone aus, in der die entstandenen Dots zuerst schrumpfen und dann verschwinden, siehe dazu auch Abb. 5-18. Ein vergleichbares Verhalten war in Abb. 4-17 bei den tiefen manuell erzeugten Kratzern beobachtet worden. Das in der Verarmungszone entfernte Materialvolumen sammelt sich offensichtlich in den ersten Musterreihen der Vorstruktur, wobei die erste Strukturreihe sehr viel Material aufnimmt und die Folgereihen immer weniger. Nach 5 Lochreihen ist die Lochfüllung nicht mehr von den weiter entfernten Lochfüllungen zu unterscheiden.

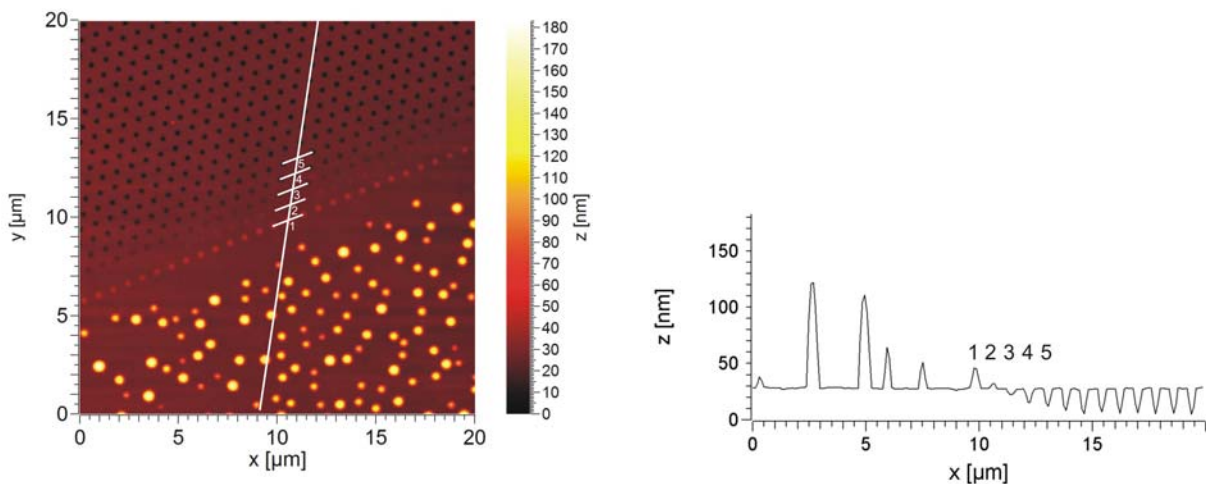


Abb. 5-18: Ausbildung einer Dot-Verarmungszone. Materialtransport in die gemusterten Bereiche hinein, die ersten 5 Lochreihen haben Material von der glatten Fläche gesammelt (S95, $h=10\text{nm}$)

Breite der Verarmungszone als Funktion der Zeit

Die Verarmungszone ist jedoch nicht statisch. Ihre Breite nimmt auf der Zeitskala von Stunden zunächst schnell und dann immer langsamer zu, siehe Abb. 5-19. Sie wächst dabei für dünne Schichten schneller und erreicht eine größere Breite als für dickere Schichten. Bei Schichten mit Dicke $h=2\text{nm}$ wächst die Verarmungszone innerhalb von 2-3 Stunden auf über $50\mu\text{m}$ Breite an, während bei Schichten mit $h=19\text{nm}$ die Verarmungszone selbst nach 5 Tagen nur eine Breite von etwa $2\mu\text{m}$ erreicht.

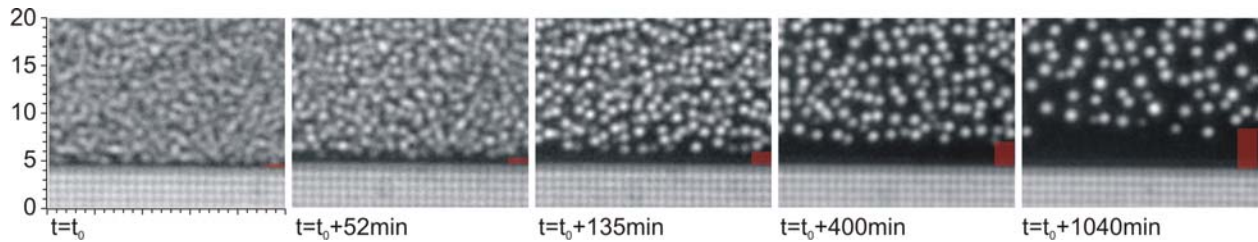


Abb. 5-19: Breiter werdende Verarmungszone entlang des Trogmusters mit $D=900\text{nm}$ ($h=5\text{nm}$, S111), Mittlere Breite jeweils illustriert durch den roten Balken

Wird der Verlauf über der Zeit aufgetragen (Abb. 5-20) so ist zu erkennen, dass die Breite der Verarmungszone etwa mit $t^{1/2}$ zunimmt. Eine solche Zeitentwicklung wird für diffusionsbasierten Materialtransport erwartet. Eine nähere Untersuchung dazu inklusive der Bestimmung der Diffusionskonstante findet sich in der Diskussion im Kapitel 5.2.6.

Beim Wachstum der Verarmungszone verschwinden immer nur die direkt anschließenden Dots, die dahinter liegenden Dots bekommen scheinbar den sammelnden Effekt der Strukturkante nicht zu spüren. Erst wenn die davor liegenden Dots verschwunden sind, fängt die nächste Reihe an zu schrumpfen.

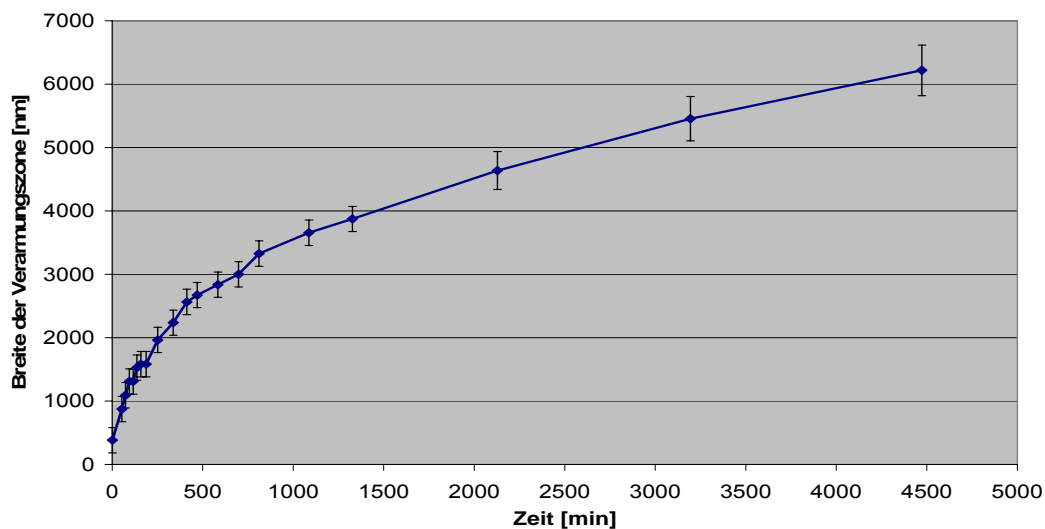


Abb. 5-20: Breite der Verarmungszone, Wachstum als Funktion der Zeit

5.1.5 Einfluss von Defekten und Partikeln

Bereits in Kapitel 4 wurde gesehen, dass Oberflächenkratzer und Partikel Auswirkungen auf die Entnetzung und Anordnung der gebildeten Dots haben.

Oberflächenkratzer

Auf Glassubstraten ist die Anzahldichte der Oberflächenkratzer sehr hoch. Da die in dieser Arbeit verwendeten Quarzglassubstrate jedoch geläppt und poliert wurden, hat der Großteil der Kratzer eine sehr geringe Tiefe ($h_{\text{Kratzer}} \ll 10\text{nm}$). Trotz der geringen Tiefe könnten die Kratzer bei den dichter gepackten Strukturmustern ($D=100\text{nm}-200\text{nm}$) Störungen in der Regelmäßigkeit der Strukturen verursachen.

Mit Hilfe des Phasenkontrasts im AFM, welcher Materialunterschiede aufzeigt, wird deutlich (siehe Abb. Abb. 5-21 und Abb. 5-22), dass die Materialsammlung nur in den geätzten Lochver-

tiefungen geschieht. Die Kratzer sind im Phasenkontrast praktisch nicht zu erkennen, d.h. dort befindet sich kein Material. Nur Vertiefungen mit einer Tiefe von mehr als etwa 5nm beginnen Material zu sammeln. Vertiefungen und Kratzer geringerer Tiefe haben auf die gleichförmige und regelmäßige Dotanordnung keine Auswirkungen.

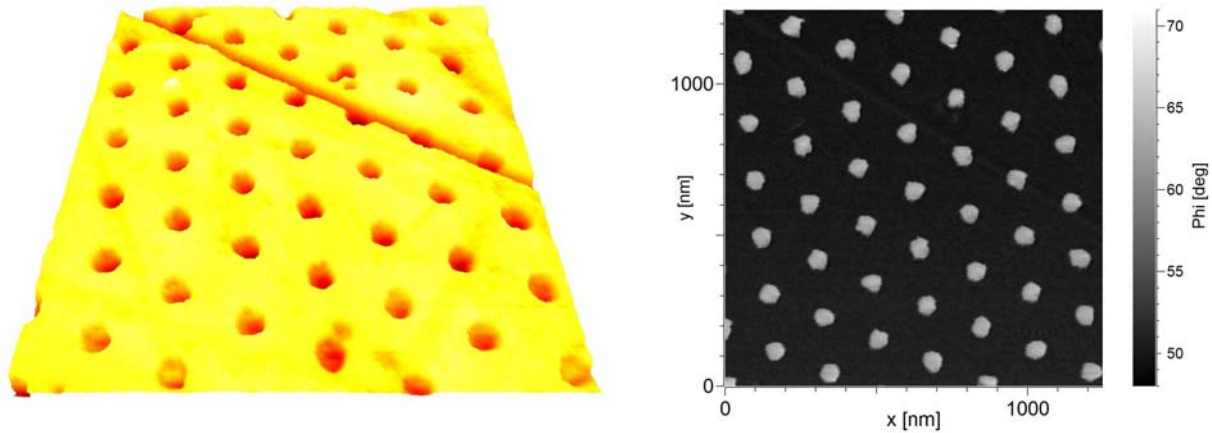


Abb. 5-21: Beispiel für Substratkratzer beim Lochmuster $D=200\text{nm}$ $d=85\text{nm}$. Links: 3D-Darstellung der Topographie, rechts: Phasenbild (Substanzkontrast)

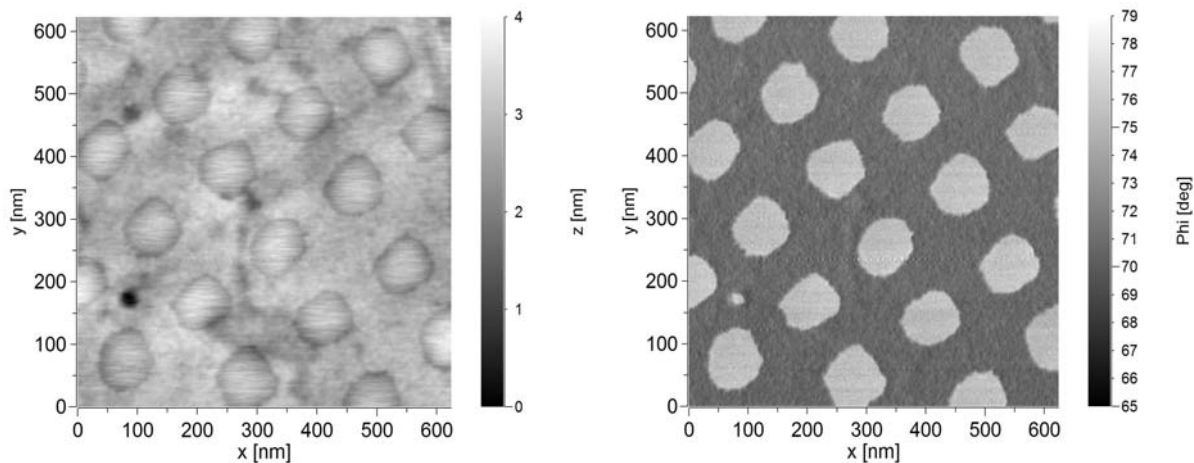


Abb. 5-22: Dots in Trögen des Musters mit $D=150\text{nm}$, $h=13\text{nm}$, links: Topographie, rechts: Phasenkontrast

Partikel auf der Substratoberfläche

Partikel, welche wegen ihres Wechselwirkungspotenzials stabile Bedeckungen ausbilden, sammeln Material an. Dies wurde bereits in Kapitel 4.1.6 für Partikel auf ebenem Substrat gezeigt. Wie sich solche sammelnden Partikel auf vorstrukturiertem Substrat auswirken, soll anhand eines Beispiels kurz vorgestellt werden.

In Abb. 5-23 sind einige solche Partikel auf dem Grabenmuster ($D=1700\text{nm}$) zwischen den gebildeten Mittendots zu sehen. Um jeden Partikel hat sich eine nahezu kreisförmige Verarmungszone gebildet, in der alle Dots verschwunden sind. Wie sich im rechten Teilbild von Abb. 5-23 zeigt, sind die verbliebenen Mittendots alle sehr ähnlich groß, lediglich die direkten Nachbardots der Partikel schrumpfen. Wie bei den Verarmungszonen am Musterrand wächst die Größe des dotfreien Bereichs mit der Zeit weiter an.

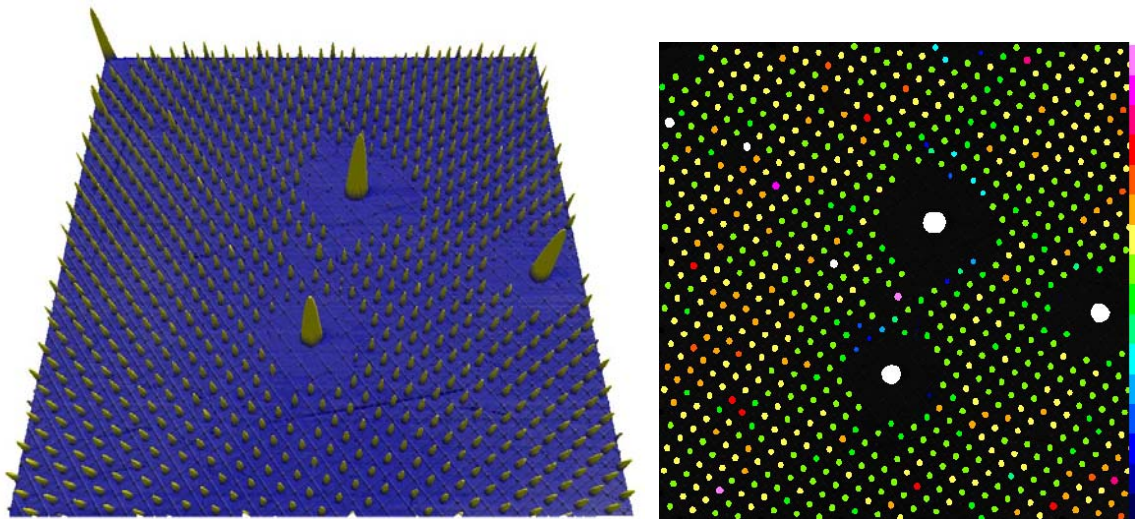


Abb. 5-23: Beispiel für Partikel auf dem Grabenmuster mit $D=1700\text{nm}$ ($h=13\text{nm}$). links: 3D-Darstellung der Topographie ($50 \times 50\text{nm}$, $z=380\text{nm}$), rechts: Dotvolumen farbig kodiert, wobei grün das mittlere Dotvolumen $V_{\text{Dot}} \approx 0,015 \mu\text{m}^3$ darstellt, dunkelblau: $V_{\text{Dot}} \approx 0,001 \mu\text{m}^3$, hellrosa: $V_{\text{Dot}} \approx 0,022 \mu\text{m}^3$, weiß: $V_{\text{Dot}} > 0,022 \mu\text{m}^3$

Partikel auf der Substratoberfläche können also die Dotbildung und –stabilität erheblich stören und sollten deshalb durch ausreichende Reinigung des Substrats möglichst vermieden werden.

5.1.6 Substanzvariation auf strukturiertem Quarzglas

In dieser Arbeit wurden auch Aufdampfschichten anderer Fulgidmoleküle auf strukturiertem Quarzglas hergestellt. Der Prozessverlauf während der Herstellung entsprach bei allen im Folgenden vorgestellten Substanzen dem bei der Schichtherstellung mit Ph-T-F.

Durch die Variation sollte die Übertragbarkeit der Musterbildung auf unterschiedliche Fulgidsubstanzen untersucht werden. Die verwendeten Substanzen haben dabei in mindestens einer optischen Eigenschaft Vorzüge gegenüber Ph-T-F, z.B. erhöhte Fluoreszenzausbeute bei BN-I-F, größere Schaltausbeuten bei F-Ad-F oder bezüglich Laseranregung geeigneter liegende Absorptionsbanden bei F-DCP-F.

A) Furyl-Dicyclopropyl-Fulgid (F-DCP-F)

Wie bei Ph-T-F auf strukturiertem Quarzglas sammelt sich auch F-DCP-F in den geätzten Vertiefungen. Auf allen hergestellten Vertiefungsmustern zeigt sich ein mit Ph-T-F vergleichbares Verhalten. Bei geringen Materialmengen ergeben sich unterfüllte Strukturen und bei zu großen Schichtdicken bilden sich Überschußdots aus.

Unterschiede zu Ph-T-F:

- Überfüllte Lochmuster fallen bei gleicher Schichtdicke niedriger aus und es bilden sich bereits bei geringeren Schichtdicken Überschußdots (siehe linkes Bild in Abb. 5-24)
- Mittendots auf dem Grabenmuster und Überschußdots haben einen deutlich geringeren Kontaktwinkel zur Substratoberfläche ($\theta=10^\circ-15^\circ$ statt $\theta=30^\circ$ bei Ph-T-F). Dies führt zu flacheren Dots mit größerem Durchmesser als bei Ph-T-F

- Etliche Mittendots auf dem Grabenmuster überspannen Gräben, was zu deutlich reduzierter Regelmäßigkeit des Musters führt (siehe rechtes Bild in Abb. 5-24)
- Benetzung zwischen Pfosten ist vergleichbar mit Ph-T-F, allerdings sind bei geringerer Schichtdicke bereits größere Anteile des Zwischenraum bedeckt (13nm Ph-T-F: nur Menisken am Pfostenrand, 12nm F-DCP-F: bereits fast vollständig bedeckt)
- In den Trögen ist bei vergleichbarer Schichtdicke auch mehr Bodenfläche bedeckt als bei Ph-T-F

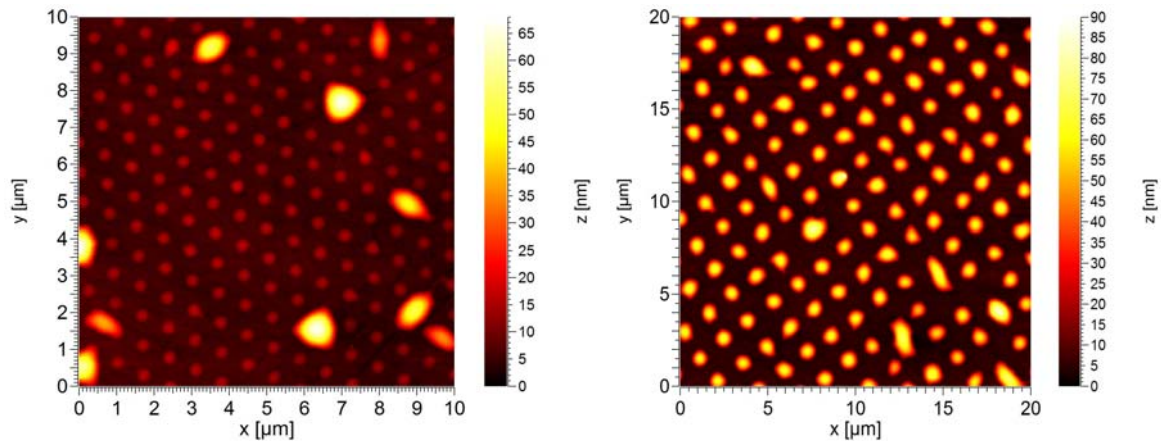


Abb. 5-24: 12nm F-DCP-F auf strukturiertem Quarzglas. Links: Lochmuster $D=800\text{nm}$, $d=420\text{nm}$; rechts: Mittendots auf Grabenmuster $D=1700\text{nm}$, $d=150\text{nm}$

In wieweit der flachere Kontaktwinkel allein für die Abweichungen bei den Strukturformen verantwortlich ist, wird in Kapitel 5.2.8 diskutiert.

Weitere Abbildungen von Strukturen aus F-DCP-F für verschiedene Schichtdicken auf Quarzglas finden sich in der Diplomarbeit von D. Sauer [Saeue06].

B) Binaphthol-condensed Indolyfulgid (BN-I-F)

Auch dünne Schichten ($h < 10\text{nm}$) aus BN-I-F entnetzen, allerdings bleiben dabei flache zusammenhängende wurmartige Strukturen zurück. Die Strukturen haben alle etwa die gleiche Höhe von 8nm . Der Kontaktwinkel zum Substrat ist mit $\theta = 7\text{-}10^\circ$ noch kleiner als bei F-DCP-F. Dickeren Schichten ($h > 10\text{nm}$) entnetzen bei Raumtemperatur nicht.

Die gebildeten Strukturen bedecken auch die Substratoberflächen zwischen den geätzten Vertiefungen der Strukturmuster, siehe dazu Abb. 5-25. Die Anzahl BN-I-F-Strukturen pro Musterfläche reduziert sich stark für kleinere Musterperioden. Auf den Quadratflächen des Grabenmusters mit $D=250\text{nm}$ befindet sich im Mittel nur noch eine dotförmige Struktur pro Quadratfläche (Mittendots), siehe Abb. 5-26. Die Mustervertiefungen sind bei den hergestellten Schichtdicken derart unterfüllt, dass darin mit dem AFM kein Material nachgewiesen werden kann.

Die gebildeten Strukturen unterliegen auf einer sehr langen Zeitskala einem Reifungsprozess ähnlich der Tropfenreifung von Ph-T-F auf der Fläche. Zu späteren Betrachtungszeitpunkten werden die Strukturen unter dem Einfluss der Oberflächenspannung tropfenförmiger. Die Strukturen aus BN-I-F sind also offensichtlich ebenfalls hochviskos flüssig.

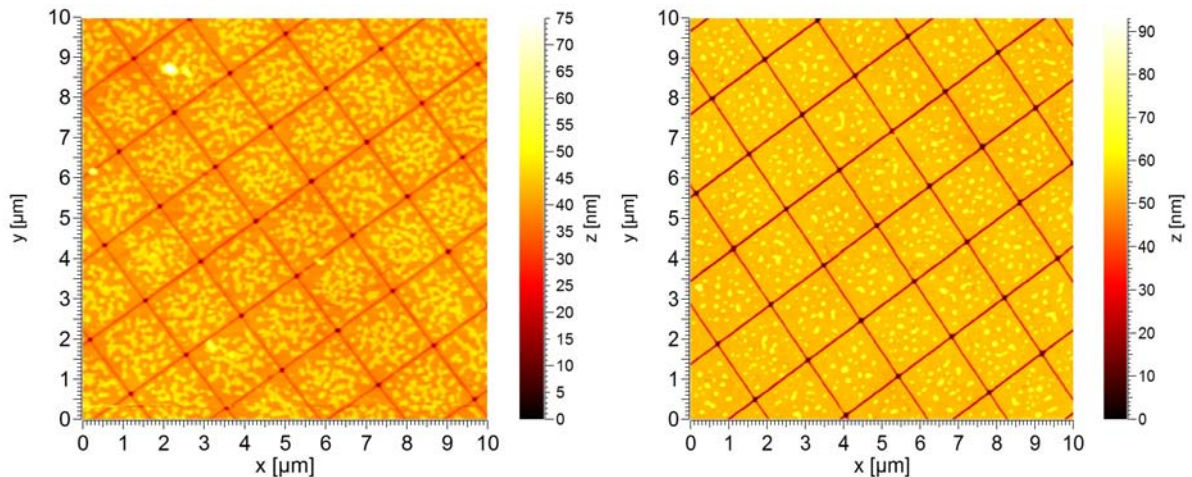


Abb. 5-25: Bedeckung des Grabenmusters $D=1700\text{nm}$ mit BN-I-F ($h=4\text{nm}$). Links: 24h nach Herstellung, rechts: 13 Monate später

Durch Vergleich des in den Strukturen enthaltenen Materialvolumens zum früheren mit dem des späteren Zeitpunkts wird festgestellt, dass die Materialmenge oben auf den Vorstrukturflächen abnimmt. Da aufgrund des hohen Molekulargewichts Verlust über die Gasphase nicht in Frage kommt, muss sich das Material wie bei Ph-T-F per Diffusion in die Grabenvertiefungen zurückziehen. Allerdings muss wegen der sehr langsamen Umverteilung die Diffusionskonstante viel kleiner sein als bei Ph-T-F.

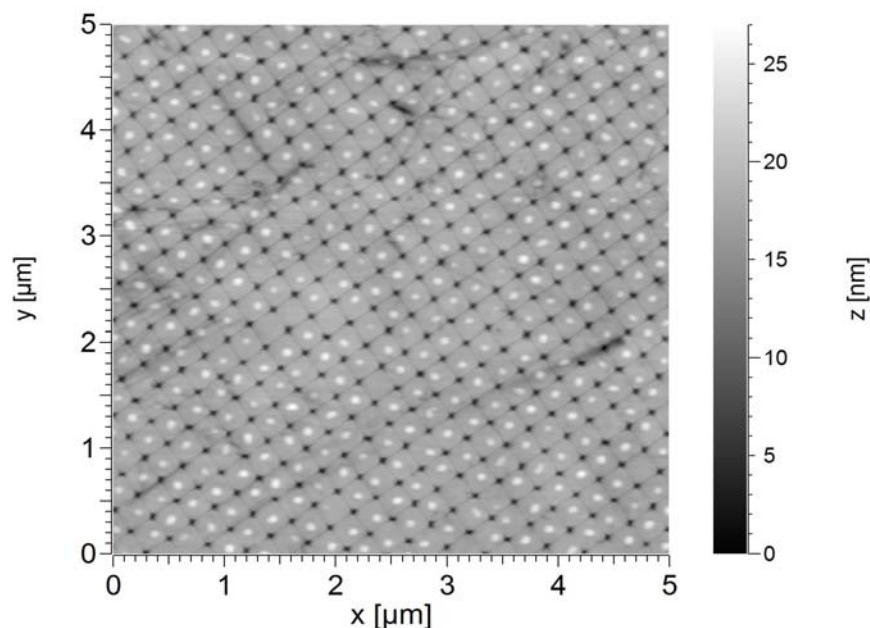


Abb. 5-26: BN-I-F-Mittendots auf den Flächen des Grabenmusters mit $D=250\text{nm}$ ($h=4\text{nm}$, S98)

C) Furyl-Adamantyliden-Fulgid (F-Ad-F)

Kurz vor Abschluss dieser Arbeit wurde eine F-Ad-F-Schicht mit $h\approx 4\text{nm}$ auf vorstrukturiertem Quarzglas hergestellt. Während auf den ebenen Außenbereichen des Substrats dominant dendritische Strukturen vorliegen, konnten auf den vorstrukturierten Bereichen keine Strukturen gefun-

den werden. Alles verfügbare Material wurde in den Strukturvertiefungen gesammelt. Dies konnte per konfokaler Fluoreszenzmikroskopie bestätigt werden.

5.1.7 Substratvariation - Silizium

Zur Klärung des Substrateinflusses auf die Strukturbildung wurden einige Ph-T-F-Schichten auf topographisch vorstrukturierten Silizium-Substraten hergestellt. Der Schichtherstellungsprozess wurde mit den gleichen Parametern wie auf Quarzglas durchgeführt. Die Vorstrukturmaße d , D , $h_{\text{ätz}}$ der Siliziumsubstrate waren jedoch technisch bedingt verschieden zu denen der Quarzglassubstrate.

Im Folgenden werden die erhaltenen Strukturen auf den verschiedenen Vorstrukturmustern des Siliziumsubstrats vorgestellt:

Dots auf Lochmustern

Die Materialsammlung in den Löchern erfolgt analog zu Quarzglas, wobei das Lochmuster bereits bei geringeren Schichtdicken als auf Quarzglas überfüllt ist. Eine mögliche Ursache dafür ist die veränderte Geometrie des Lochmusters. Während die Lochmuster auf Quarzglas ein Periode-zu-Lochdurchmesser-Verhältnis von $D/d \approx 2$ aufweisen, ist das Verhältnis beim Silizium-Lochmuster im Bereich von $D/d = 3,1-3,3$. Die Fläche einer Musterzelle ist also bei gleicher Lochgröße deutlich größer. Außerdem ist die geätzte Lochtiefe nur etwa halb so groß wie auf Quarzglas. Eine genaue Analyse dazu findet sich in der Diskussion in Kapitel 5.2.2.

Die bei zu großer Materialmenge gebildeten Überschussdots haben, wie bereits auf ebenem Siliziumsubstrat berichtet, mit $\theta \approx 25^\circ$ einen etwas kleineren Kontaktwinkel als auf Quarzglas. Während beim Lochmuster mit der größten Periode von $D=1330\text{nm}$ die Überschussdots bevorzugt auf der Substratfläche zwischen den Lochdots liegen, überlappen bei den Mustern kleinerer Periode die Überschussdots mit den Lochdots. Teilweise sind die Überschussdots unrund und der Dottrand ist am Lochmuster fixiert, siehe dazu Abb. 5-27.

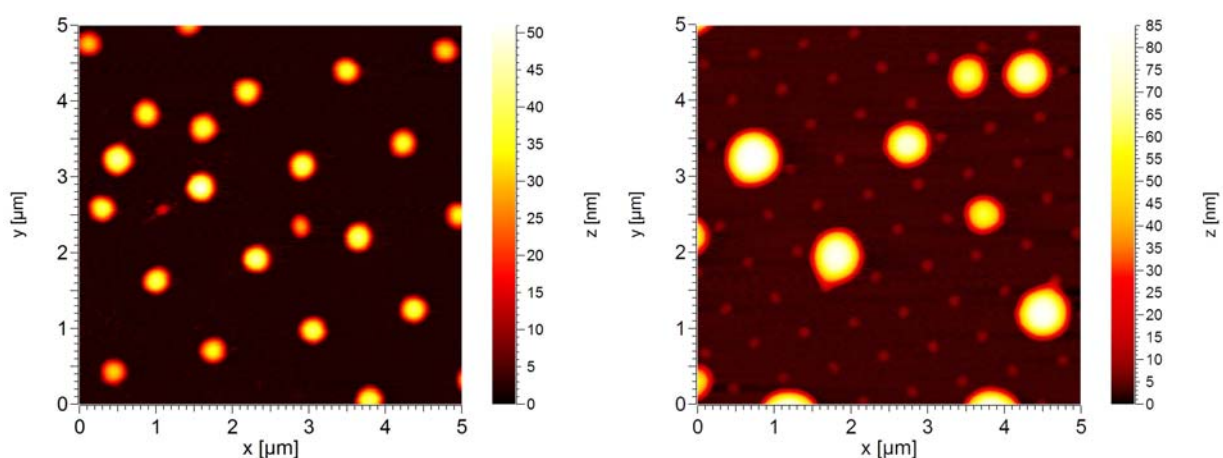


Abb. 5-27: Lochdots und Überschussdots bei $h=7\text{nm}$ auf Si (V2aN1). Abmessungen links: $d=420\text{nm}$, $D=1330\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=20\text{nm}$, rechts: $d=200\text{nm}$, $D=670\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=23\text{nm}$

Pfostenmuster

Bei den Pfostenmustern auf Silizium wird keine Benetzung der Pfostenränder festgestellt. Es bilden sich ausschließlich Dots auf der Fläche zwischen den Pfosten. Kein Dot befindet sich auf einem Pfosten, siehe Abb. 5-28. Die Dots befinden sich in deutlich gleichmäßigeren Abständen als auf ebenem Substrat, immer ein Dot zwischen 3-4 Pfosten.

Da die Pfostenform sehr von den Pfosten auf Quarzglas abweicht – die Pfosten auf Silizium haben keine steile Zylinderform, sondern sind eher flache Kugelkappen – ist eine Schlussfolgerung auf die Ursachen der unterschiedlichen Benetzungsmorphologien auf Quarzglas und Silizium jedoch nicht möglich.

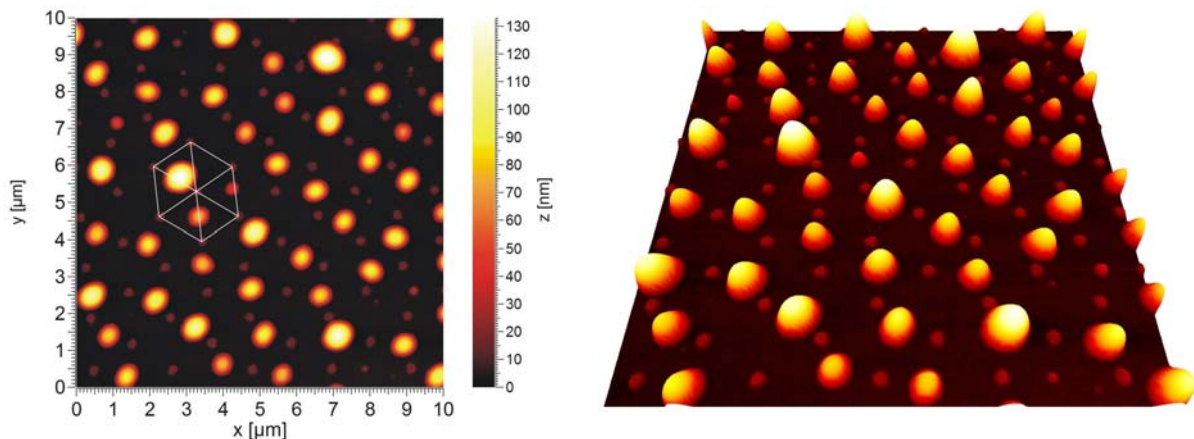


Abb. 5-28: Pfosten ($d=250\text{nm}$, $D=1300\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=17\text{nm}$) mit $h=11\text{nm}$ Schicht, eine hexagonale Musterzelle wurde mit weißen Linien markiert

Dots und weitere Strukturen auf Grabenmustern

Auch bei Grabenmustern auf Silizium wird das aufgedampfte Material in den Grabenvertiefungen gesammelt. Bei ausreichend dicken Schichten bilden sich wie auf Quarzglas Mittendots, die mit der Schichtdicke monoton größer werden, siehe $h=16\text{nm}$ und $h=20\text{nm}$ in Abb. 5-29.

Bei geringeren Schichtdicken finden sich keine Mittendots auf den Quadratflächen und die Gräben sind unterfüllt. Abweichend ist hier, dass die Grabenunterfüllung nicht gleichmäßig erhalten bleibt, sondern in einzelne Segmente zerfällt (siehe $h=4\text{nm}$ in Abb. 5-29). Es entsteht der Eindruck, dass innerhalb der Gräben Entnetzung stattfindet. Möglicherweise geht diese von den Grabenkreuzungen aus, denn selbst bei deutlich größerer Schichtdicke ($h=11\text{nm}$) bleiben einige Grabenkreuzungen frei von Material.

Diese Beobachtung bestätigt sich beim Grabenmuster mit $D=900\text{nm}$. Dort gibt es bei einer Schichtdicke von $h=11\text{nm}$ etliche materialfreie Grabenabschnitte, die alle um eine zentrale Grabenkreuzung angeordnet sind, siehe Abb. 5-30. Wie bei der Entnetzung auf ebenem Substrat bilden sich Löcher aus, die am Lochrand einen erhöhten Wulst aufzeigen. Der Unterschied dabei ist, dass die Löcher und der Wulst sich nur innerhalb der Grabenvertiefungen befinden, also in einer dimensional eingeschränkten Geometrie.

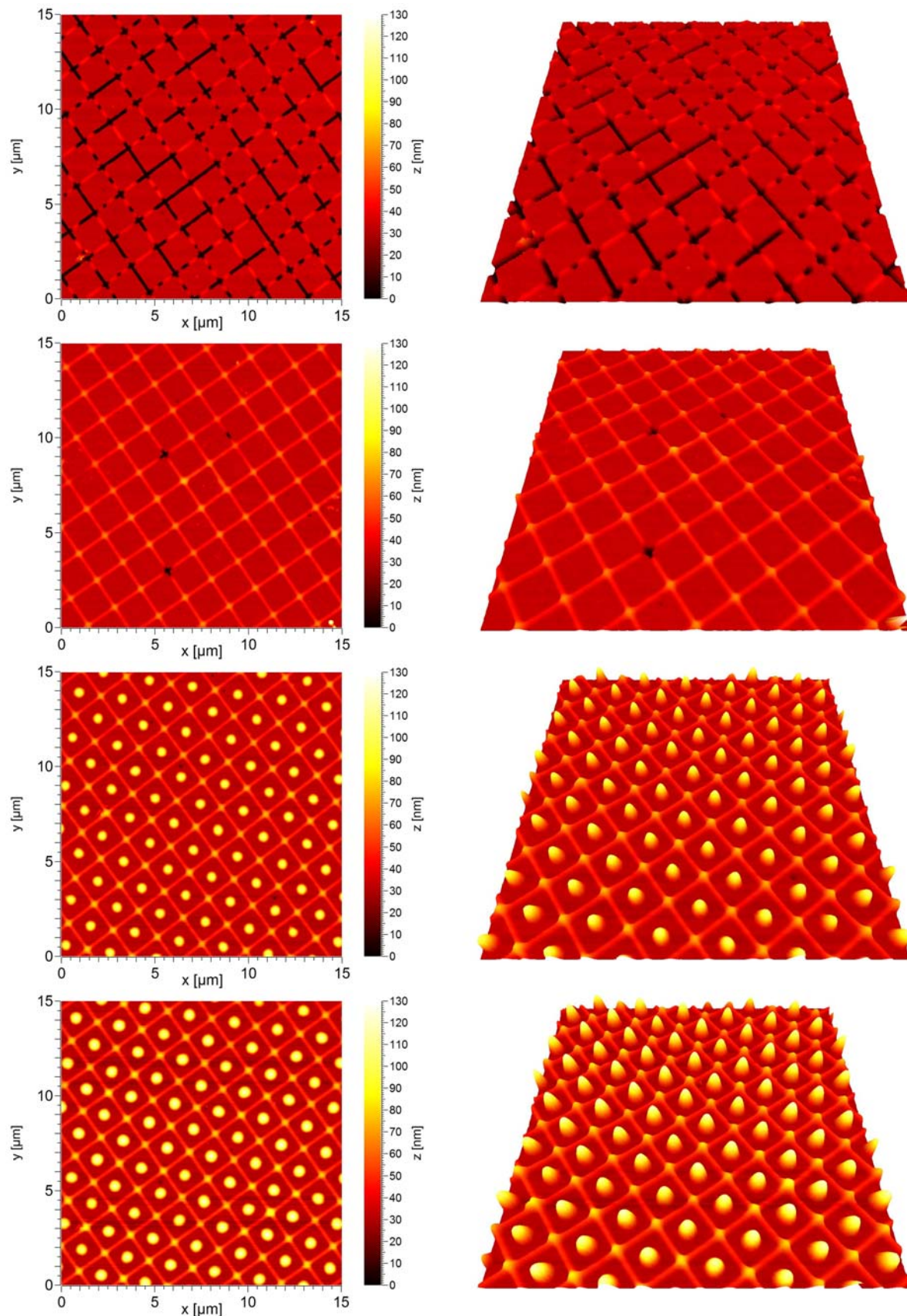


Abb. 5-29: Grabenmuster auf Silizium (SaM3, $D=1700 \text{ nm}$, $d=250 \text{ nm}$, $h_{\text{ätz}}=30 \text{ nm}$) mit verschiedenen dicken Ph-T-F-Schichten: $h=4 \text{ nm}$ (Si04), $h=11 \text{ nm}$ (Si05), $h=16 \text{ nm}$ (Si06), $h=20 \text{ nm}$ (Si07)

Mit der Zeit wachsen auch im Grabenmuster die Löcher an und der entnetzte Bereich wird größer. Der Entnetzungsprozess endet, wenn alle noch benetzten Grabenbereiche gleich hoch überfüllt worden sind – wahrscheinlich ist die erreichte Überfüllungshöhe die maximal erreichbare Höhe, ohne, dass die Ebene benetzt wird.

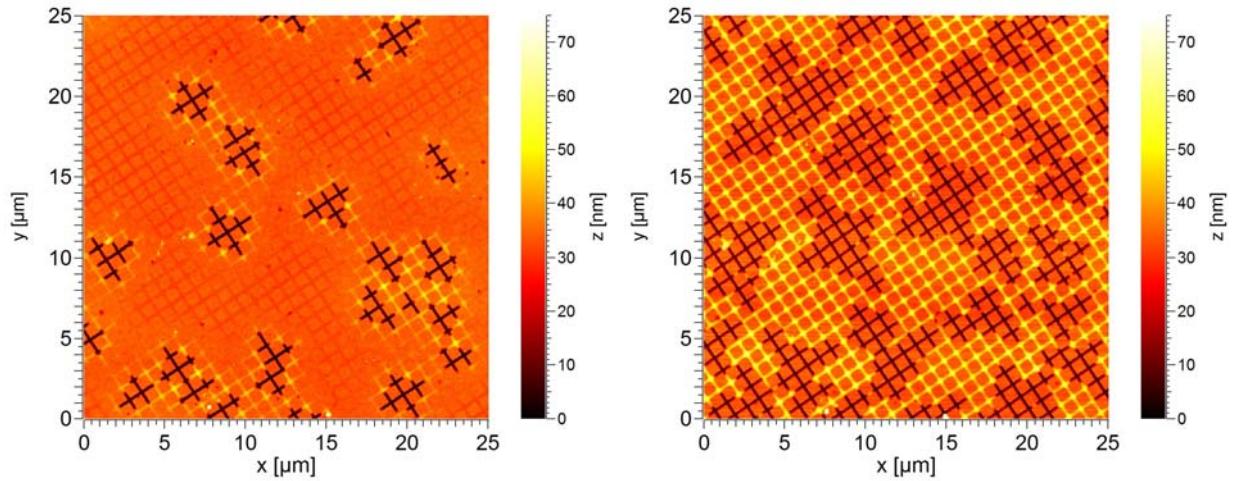


Abb. 5-30: Entnetzung bei Raumtemperatur im knapp unterfüllten Grabenmuster ($D=900\text{nm}$, $d=250$, $h_{\text{ätz}}=30\text{nm}$) einer Ph-T-F-Schicht der Dicke $h=11\text{nm}$, links: 1 Tag nach Herstellung, rechts: gleiche Position 3 Tage später

5.2 Diskussion

Nach einem einführenden Unterkapitel, welches sich mit dem Grundsatzverhalten an Stufenkanten beschäftigt, konzentriert sich die Diskussion im weiteren Verlauf auf die Strukturbildung von Dotmustern. Dazu wird nacheinander auf die zwei Vorstrukturmuster eingegangen, die Dotmuster ausbilden – Lochmuster und Grabenmuster.

Viele Aspekte der Dotmuster, wie Entnetzung auf Mustern, Füllgrad und Stabilität werden unabhängig von Arbeiten Dritter diskutiert, da es bislang nur wenige Arbeiten über das Verhalten von Flüssigkeiten auf topographisch strukturierten Oberflächen gibt. Es wurde nur über einfache Strukturformen wie Strukturstufen [Brin04] und ausgedehnte Grabenstrukturen [Seem05] berichtet. Deutlich mehr Arbeiten existieren zu chemisch strukturierten Oberflächen, so genannten benetzungsstrukturierten Oberflächen (z.B. [Scha02]). Dabei werden abgetrennte Bereiche mit verschiedenen großen Gleichgewichtskontaktwinkeln betrachtet. Einige Schlussfolgerungen dieser Arbeiten, speziell zum Thema Stabilität von periodischen Strukturen, lassen sich auch auf Flüssigkeiten auf topographisch strukturierten Oberflächen anwenden. (z.B. [Lenz98]).

An Stellen, bei denen es im Verlauf dieser Arbeit hilfreich war, wurden mit der freien Software *Surface Evolver* [Brak05] numerische Simulationen für Oberflächen und Volumenmorphologien erstellt. *Surface Evolver* unterteilt die zu berechnende Flüssigkeitsoberfläche in Dreiecke, wobei Freiheitsgrade von Punkten (Vertices) und Kanten der Dreiecke dort eingeschränkt werden, wo sie Substratoberflächen berühren. Durch Anwendung eines Gradientenverfahrens beim Verschieben der Vertices minimiert *Surface Evolver* iterativ die Oberflächenenergie unter Erhalt des Flüssigkeitsvolumens.

5.2.1 Benetzungsverhalten an Strukturstufen

Um das Benetzungsverhalten an Topographiemustern verschiedener Formen nachvollziehen zu können, muss zuerst das prinzipielle Verhalten von Flüssigkeiten an Strukturstufen verstanden werden. Weiter muss gezeigt werden, dass die dort greifenden Mechanismen auch für die in dieser Arbeit beschriebenen Nanostrukturen anwendbar sind.

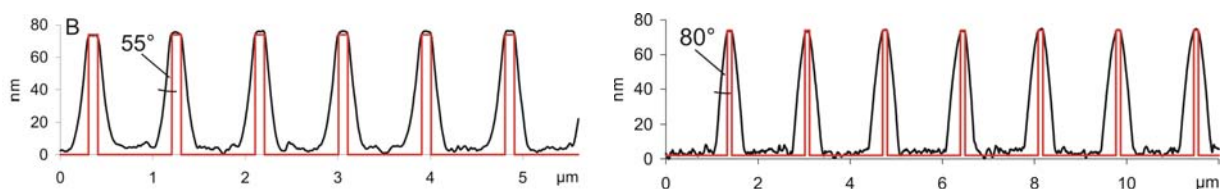


Abb. 5-31: AFM-Bild der Benetzung der Kante zwischen Stegwand und Trogboden. Verschiedene Kontaktwinkel an Trogwänden für oben angepinnte Menisken

Ein geeigneter Vergleich von theoretischer Erwartung und Experiment ist mit den Trogmustern der Periode $D=1700\text{nm}$ und $D=900\text{nm}$ möglich.

An Strukturstufen werden zwei grundlegende Verhalten im Experiment beobachtet (siehe Abb. 5-31):

- Material sammelt sich in der unteren konkaven Kante und bildet dort einen Meniskus aus.
- Erreicht die obere Kontaktlinie der Flüssigkeit die konvexe Kante der Strukturstufe, so wird diese dort fixiert (gepinnt) und der Kontaktwinkel kann verschiedene Werte annehmen (siehe dazu auch Kapitel 2.2).

Die Simulation einer mit Flüssigkeit benetzten Stufenkante von 70nm Höhe mit *Surface Evolver* zeigt das erwartete Verhalten, siehe Abb. 5-32. Die Sammlung des Materials in der konkaven Kante der Stufe und das *Pinning* der oberen Kontaktlinie an der konvexen Kante wird auch hierbei beobachtet. Der Kontaktwinkel an dieser Kante kann Werte zwischen dem Gleichgewichtskontaktwinkel auf ebenem Substrat θ und $\theta+90^\circ$ annehmen.

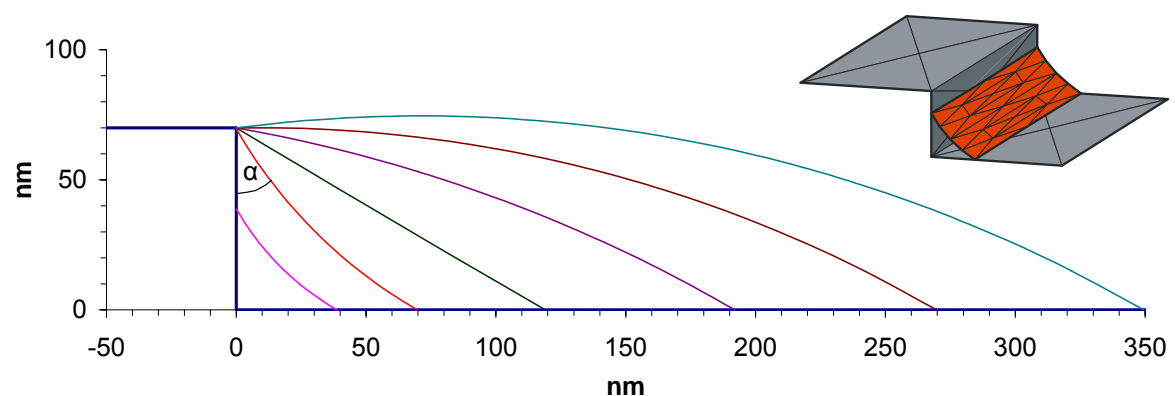


Abb. 5-32: Ausbildung eines Materialmeniskus durch Benetzung der konkaven Kante und *Pinning* an der konvexen Kante einer 90° -Stufe. Errechnet mit *Surface Evolver* für Gleichgewichtskontaktwinkel $\theta=30^\circ$

Das *Pinning* der oberen Kontaktlinie hat dabei einige offensichtliche Folgen:

- Die Krümmung der Meniskusoberfläche ist abhängig von der enthaltenen Materialmenge.
- Die gekrümmte Oberfläche (Radius R) hat, wie bereits beschrieben, einen geänderten Innendruck der Flüssigkeit – den Laplace-Druck $p_{\text{Laplace}}=\sigma/R$ – zur Folge.
- Der Meniskus hat eine konkave Oberflächenkrümmung, solange der obere Winkel $\alpha < 90^\circ - \theta$ ist. Bei Ph-T-F gilt dabei $\alpha < 60^\circ$ wegen $\theta=30^\circ$. In diesem Fall ist der Laplace-Druck $p_{\text{Laplace}} < 0$.
- Die Oberfläche hat keine Krümmung bei $\alpha=60^\circ$. $p_{\text{Laplace}}=0$
- Bei $\alpha > 60^\circ$ ist die Meniskusoberfläche konvex gekrümmt. $p_{\text{Laplace}} > 0$.
- Der Winkel α kann 90° übersteigen. Dann übersteigt der höchste Punkt der Meniskusoberfläche die Substratoberfläche.
- Solange die untere Kontaktlinie frei beweglich ist, d.h. nicht auf eine gegenüberliegende Stufe trifft, bleibt die obere Kontaktlinie für beliebig große Materialmengen gepinnt, da niemals $\alpha = \theta+90^\circ$ erreicht wird. Erst für $\alpha \geq \theta+90^\circ$ wäre die obere Kontaktlinie nicht mehr an die Kante gepinnt und die Flüssigkeit würde über die Kante laufen.

Weiterführende theoretische Betrachtungen für Flüssigkeitsmengen an lateral ausgedehnten Stufenkanten abhängig von der Materialmenge und über den Zerfall dieser Benetzungen in Tropfen finden sich in [Brin04].

5.2.2 Sammelverhalten in Vertiefungen

Bei näherer Betrachtung der Experimente auf allen Mustertypen und -größen mit geringen aufgedampften Schichtdicken ($h < 5\text{nm}$) ist sehr auffällig, dass kein Material auf den erhobenen Strukturteilen der Substrate im AFM nachweisbar ist. Es werden immer nur Materialsammlungen in den konkaven Randkanten der Vertiefungen und bei größeren Schichtdicken flächig in den Vertiefungen aufgefunden. Muster mit kleineren Perioden und Ätztiefen haben dabei einen höheren Füllgrad F als die großen Muster. Die Ursache dafür soll im Verlauf dieses Unterkapitels geklärt werden.

Mit dem Füllgrad F ist dabei das in einer Vertiefung sich befindende Materialvolumen in Relation zum Raumvolumen der Vertiefung gemeint $F = V_{\text{Material}} / V_{\text{Vertiefung}}$. Dabei entspricht $F=0$ der leeren Vertiefung und $F=1$ der zu 100% gefüllten Vertiefung. Werte größer als $F=1$ stehen dann für eine Überfüllung der Vertiefung.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Schichtherstellung werden die Vorstrukturvertiefungen nicht einzeln gezielt befüllt. Die aufgebrachte Materialmenge wird durch das Aufdampfen der Molekülschicht gleichmäßig auf dem gesamten Substrat verteilt, d.h. auf die periodisch angeordneten Strukturen. Deshalb wird eine Möglichkeit gesucht, den zu erwartenden Füllgrad aus der aufgebrachten Materialmenge (Schichtdicke) zu berechnen. Bei allen hergestellten Schichten wurde auf den periodischen Lochmustern, Grabenmustern und Trogmustern großflächig eine sehr gleichförmige Befüllung bzw. Überfüllung gefunden. Das aufgebrachte Material verteilt sich auf periodischen Mustern also gleichmäßig auf jede einzelne Vertiefung des Musters. Ausnahmen dabei sind nur die Pfostenmuster, bei denen sich Materialansammlungen zwischen Gruppen von 3-4 Pfosten ergeben. Hier verändert sich möglicherweise nachträglich die Materialverteilung. Mehr zu dieser Ausnahme findet sich in Kapitel 5.2.5.

Zur Befüllung einer einzelnen Vorstrukturvertiefung wird also das aufgebrachte Materialvolumen eines Musterelements aufgewandt. Dieses entspricht der Größe des Musterelements multipliziert mit der Schichtdicke: $V_{\text{Material}} = A_{\text{Musterelement}} \cdot h$. Da die hier verwendeten Vertiefungen in sehr guter Näherung senkrecht in das Substrat geätzt wurden, gilt für das Volumen einer Vertiefung: $V_{\text{Vertiefung}} = A_{\text{Vertiefung}} \cdot h_{\text{ätz}}$. Der Füllgrad errechnet sich demnach wie folgt:

$$F = \frac{A_{\text{Musterelement}} \cdot h}{A_{\text{Vertiefung}} \cdot h_{\text{ätz}}} \quad (5.1)$$

Im weiteren Verlauf muss jedoch geklärt werden, ob tatsächlich alles verfügbare Material in den Vertiefungen (Löcher, Gräben, Tröge) gesammelt wird. Dazu wird beispielhaft das Lochmuster mit den Maßen $d=418\text{nm}$, $D=800\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=65\text{nm}$ betrachtet.

In Abb. 5-33 sind im AFM gemessene Linienschnitte durch ein einzelnes Loch des Musters für verschiedene Schichtdicken einigen berechneten Kugelkappenprofilen gegenübergestellt. Bei der Volumenberechnung wurde angenommen, dass tatsächlich das gesamte aufgebrachte Schichtvo-

lumen einer Musterzelle (regelmäßiges Sechseck mit Innenkreis $D=800\text{nm}$, siehe Abb. 5-1) im Loch gesammelt wurde.

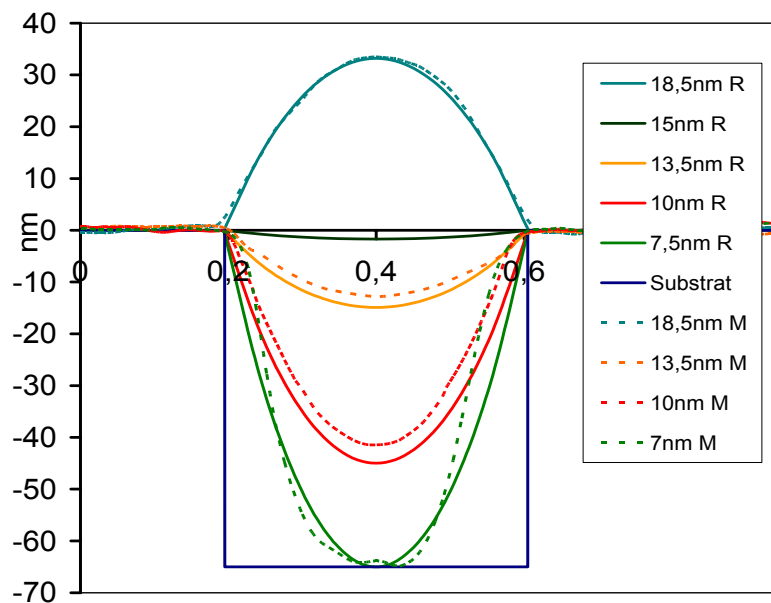


Abb. 5-33: Linienanschnitte durch ein Loch des Typs $d=420\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=65\text{nm}$. Durchgezogene Kurven: Gerechnete Kugelkappen für das vollständig im Loch gesammelte Volumen einer Musterzelle ($D=800\text{nm}$) bei verschiedenen Schichtdicken (gekennzeichnet mit R). Gestrichelte Kurven: Gemessene Kurven für vier Schichtdicken (M).

Die gemessenen Kurvenprofile stimmen sehr gut mit den berechneten Kurven der gleichen Schichtdicken überein. Die Abweichung entspricht bei jeder Kurve nur einem Schichtdickenfehler von etwa $0,5\text{nm}$, was innerhalb der Fehlergrenzen der Schichtdickenbestimmung liegt. Abweichungen bei der Breite des Dots und der Enge des Lochs sind durch Faltung mit der AFM-Messspitze verursacht, siehe dazu Grundlagenkapitel 3.3.3.

Ein weiteres Beispiel welches zeigt, dass großflächig alles verfügbare Material der Aufdampfschicht in den Vertiefungen eines Musters gesammelt wird, ist in Abb. 5-34 dargestellt. Es zeigt den ebenen Randbereich des Lochmusters $d=418\text{nm}$, $D=800\text{nm}$ mit dem $20\mu\text{m}$ breiten ebenen Trennstreifen zum Pfostenmuster derselben Periode. Aus dem gemessenen Tiefenprofil des Lochmusters wurde das dort gesammelte Volumen errechnet und in die entsprechende Schichtdicke vor Materialumlagerung umgerechnet. Ebenso wurde die in den Dots gebundene Materialmenge in die ebene Schichtdicke umgerechnet. Es ist erkennbar, dass sowohl die gemittelte Schichtdicke im Bereich der Dots wie auch die im Lochmuster gut mit den aufgedampften $h=10\text{nm}$ übereinstimmen.

An den beiden Rändern der ebenen Substratfläche haben sich dotfreie Verarmungsbereiche von $1-2\mu\text{m}$ Breite gebildet. Das dort fehlende Material muss sich in die gemusterten Bereiche verlagert haben. Auf der Lochmuster-Seite zeigt sich dies dadurch, dass die ersten 4-5 Lochreihen mehr Volumen beinhalten. Offensichtlich haben sie das Material der angrenzenden Verarmungszone kumuliert. Dem Ausbilden und Zeitverhalten von Verarmungszonen an Musterrändern widmet sich Kapitel 5.2.6 näher.

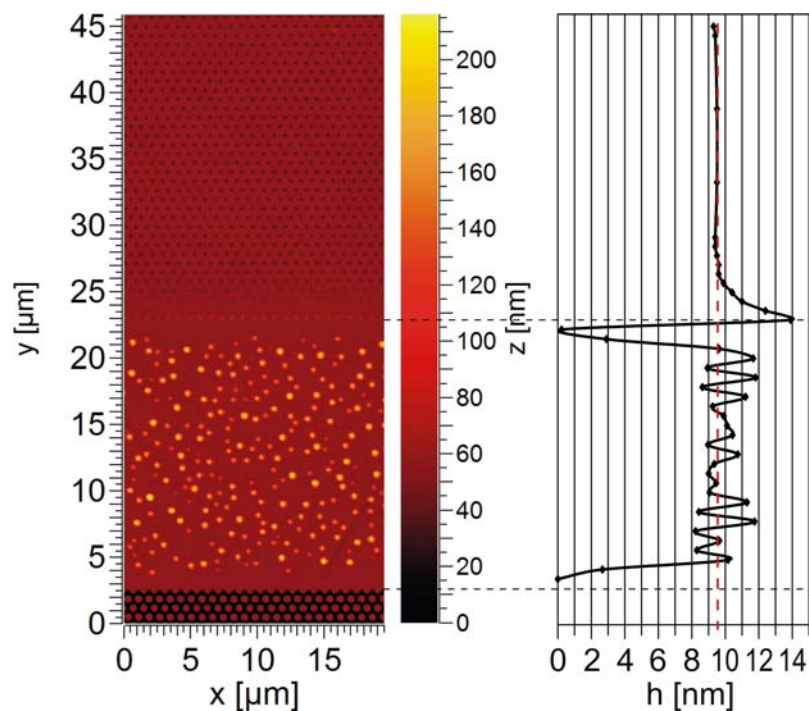


Abb. 5-34: Links: Ebener Übergangsbereich zwischen Löchern und Pfosten mit $D=800\text{nm}$ ($h=10\text{nm}$) ca. 24 Stunden nach Herstellung. Rechts: Aus dem in den Dots und den Löchern gebundenen Materialvolumen gemittelte Schichtdicke an der aufgetragenen y -Position (Mittelung über $d_y=700\text{nm}$ breite Streifen, entspr. etwa dem Lochreihenabstand)

Die gezeigten Beispiele erhärten, dass alles verfügbare Flächenmaterial in den Löchern kumuliert wird. Dickere Aufdampfschichten verursachen dabei einen höheren Füllgrad.

Davon ausgenommen müssen die Moleküle in der Diffusionsaustauschschicht, dem so genannten Wetting-Layer (siehe Potenzial und Reifung in Kapitel 4), sein. Dessen Dicke liegt im Bereich einer Monolage (ca $0,4\text{nm}$), was innerhalb der Fehlerbalken bei der Schichtdickenbestimmung ist. Sein Volumen wird bei allen hier angestellten Berechnungen vernachlässigt.

Energiebetrachtungen

Um zu verstehen, warum sich Material in Vertiefungen sammelt, wird die Gibbs'sche Freie Energie der Oberfläche von Tropfen auf ebenen Flächen und in Löchern betrachtet. Alle anderen Anteile der Freien Energie werden vernachlässigt, da Temperatur und Druck konstant sind und nur Tropfen gleichen Volumens verglichen werden.

Die Freie Energie der Oberfläche setzt sich dabei zusammen aus sämtlichen Grenzflächenenergien eines Tropfens. Die Freie Energie der Tropfenoberfläche zur Gasphase wird zu der Freien Energie der Grenzflächen zwischen Tropfen und Substrat addiert. Nach Umformung mit der Young'schen Kontaktwinkelgleichung ergibt sich:

$$G = \sigma_{LV} \cdot A_{LV} + (\sigma_{SL} - \sigma_{SV}) \cdot A_{SL} = \sigma_{LV} \cdot A_{LV} - \sigma_{LV} \cos \theta \cdot A_{SL} \quad (5.2)$$

Es ist leicht zu erkennen, dass ein Flüssigkeitstropfen mit der Bedeckung von Substratfläche Energie gewinnen kann, aber Energie aufbringen muss, um seine Oberfläche zur Gasphase zu vergrößern.

Abb. 5-35 zeigt den Verlauf der Freien Energie für einen freien Oberflächentropfen im Vergleich mit einem in einem Zylinderloch mit $d=200\text{nm}$ gepinnten Tropfen. Der freie Tropfen muss monoton mit zunehmendem Volumen Energie aufbringen, da seine Oberfläche (zur Gasphase) stets schneller wächst als die von ihm benetzte Substratfläche. Der durch Materialsammlung im Loch entstandene Lochdot hingegen gewinnt bis zum Füllgrad von $F=1$ Oberflächenenergie. Seine Oberfläche nimmt mit zunehmender Materialmenge bis $F=1$ ab (dort minimal mit $A_{LV}=\pi(d/2)^2$), wogegen die Substratfläche (Lochinnenfläche) bis $F=1$ immer weiter benetzt wird. Bei Füllgraden $F>1$ muss bei zunehmender Materialmenge die Oberfläche größer werden, da die Randlinie bis zum Erreichen des Gleichgewichtskontaktwinkels der oberen Substratfläche am Lochrand gepinnt bleibt und der Dot an Höhe gewinnt. Bei $F\approx 1,3$ läuft der Tropfen über, d.h. er wächst weiter wie ein freier Oberflächentropfen (grüne Kurve). Er kann nicht weiter gepinnt bleiben und wachsen (rote Kurve), da bei Erreichen des Kontaktwinkels der oberen Fläche das Überlaufen energetisch günstiger ist.

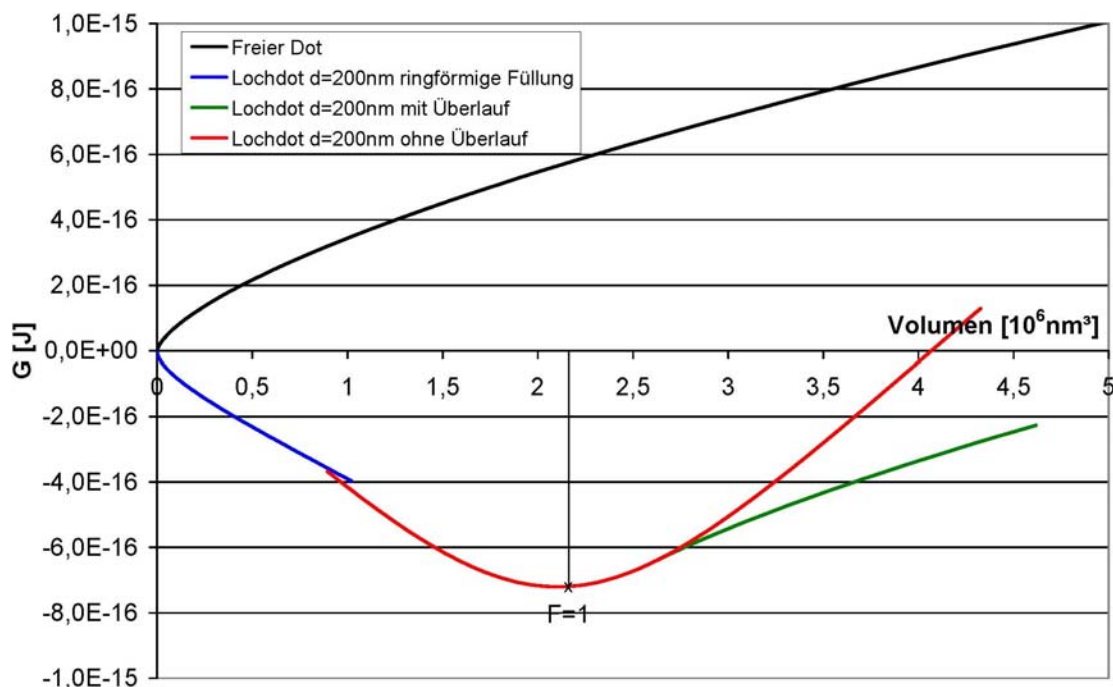


Abb. 5-35: Verlauf der Freien Energie für einen freien Oberflächentropfen im Vergleich mit einem gepinnten Tropfen in/auf Zylinderloch mit $d=200\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=67\text{nm}$. Der Unstetige Kurvenverlauf beim Übergang von der blauen zur roten Kurve wird durch einen Wechsel der Morphologie der Lochfüllung (nur ringförmig \rightarrow geschlossene Fläche) verursacht.

5.2.3 Lochmuster im Detail: Morphologie von Lochdots

Die nähere Betrachtung der Lochgeometrie zeigt, dass für alle Löcher verschiedener Maße die Morphologie der Befüllung des Lochs allein durch den Füllgrad F und das Aspektverhältnis des Lochs $x = h_{\text{ätz}}/d$ charakterisiert werden kann.

Abhängig vom Füllgrad sind dabei verschiedene Morphologien zu erhalten. Dies sind mit steigendem Füllgrad (siehe auch Abb. 5-36):

- ringförmige Füllung entlang der unteren Lochkante
- ringförmige Füllung mit gepinntem oberem Rand
- unterfüllt mit Ausbildung einer geschlossenen Fläche (ungepinnt oder gepinnt)
- plane Füllung für $F=1$
- dotförmige Überfüllung mit gepinntem Dotrand
- übergelaufene Dots (ungepinnter Rand)

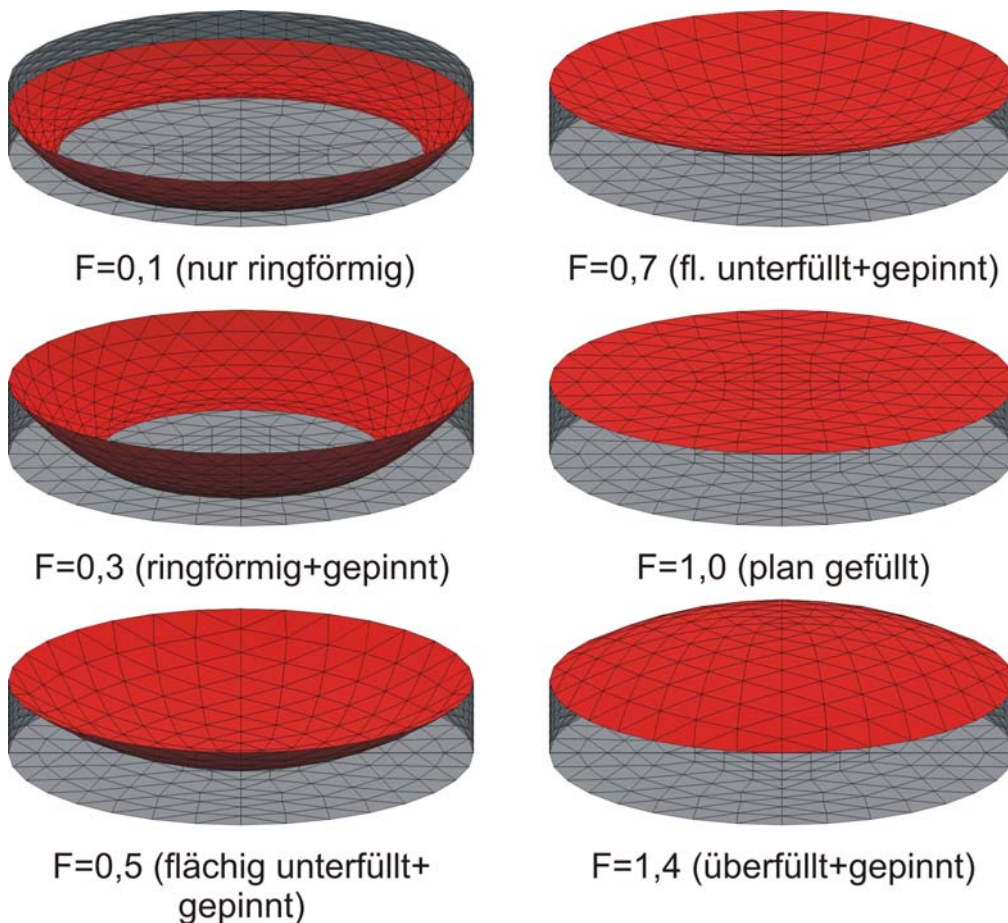


Abb. 5-36: Mit *Surface Evolver* errechnete Morphologien für verschiedene Füllgrade der Lochgröße $d=418\text{nm}$, $D=800\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=65\text{nm}$ ($x=0,16$)

Unter Anwendung der *Pinning*-Bedingung am Lochrand lassen sich die meisten Grenzfälle zwischen den jeweiligen Morphologien analytisch errechnen. Sie sind im Folgenden von großen zu kleinen Füllgraden beschrieben. Effekte durch Oberflächenrauigkeit wurden dabei vernachlässigt.

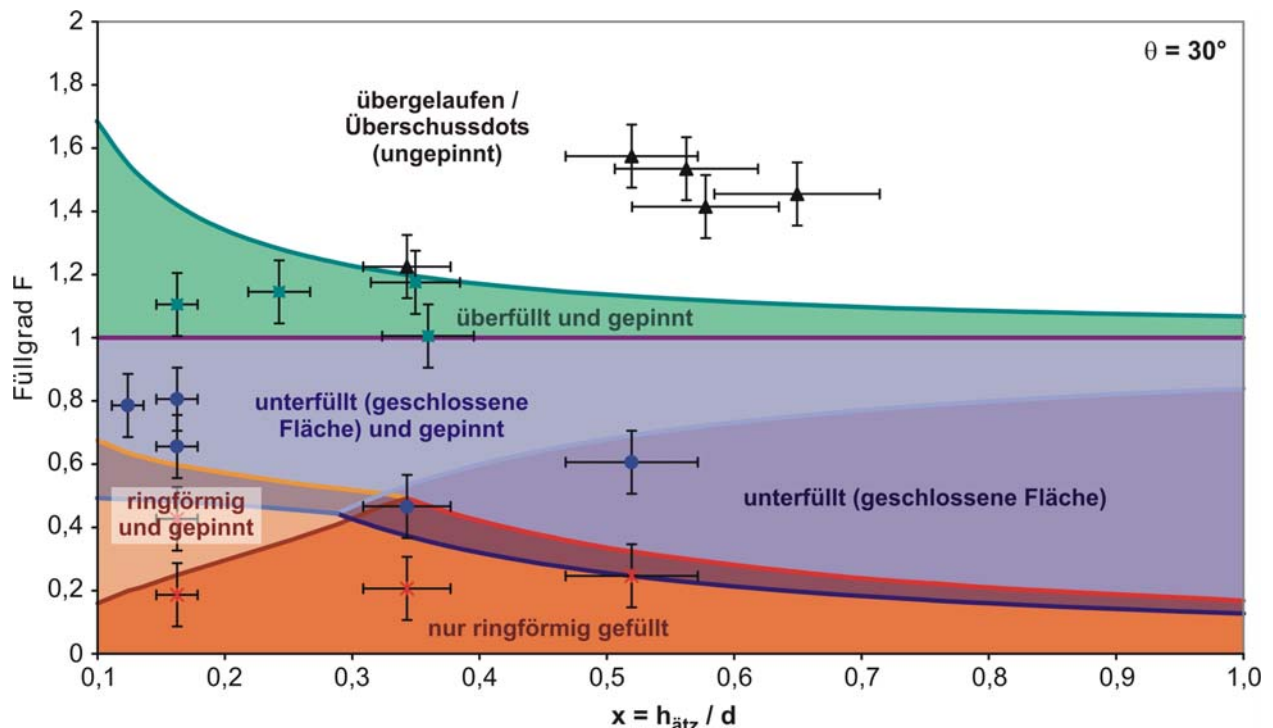


Abb. 5-37: Morphologie-Diagramm für Dots im/auf dem Lochmuster

Überlaufender Lochdot

Der Füllgrad, bei dem der Lochdot genau die Materialmenge enthält, so dass sein Anstiegswinkel am Dotrand dem Kontaktwinkel des Materials auf der oberen Substratfläche entspricht, ist der maximale noch gerade gepinnte Füllgrad. Bei größerem Füllgrad läuft der Dot über. In Abb. 5-37 entspricht dies der grünen Kurve. Errechnet werden kann diese Kurve indem das Volumen eines freien Dots mit dem Bodendurchmesser gleich dem Lochdurchmesser gesetzt und dies mit dem Lochvolumen wie folgt verrechnet wird:

$$F = (V_{Dot} + V_{Loch}) / V_{Loch} \quad (5.3)$$

Daraus folgt nach Umformung:

$$F = \frac{1}{12x} \cdot \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \left(3 + \left(\frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 \right) + 1, \quad (5.4)$$

für $\theta=30^\circ$ ist dies:

$$F \approx \frac{0,8231}{12x} + 1 \quad (5.5)$$

Minimaler Füllgrad für geschlossene Oberfläche (am Rand gepinnt)

Bei unterfüllten Löchern gilt für den Füllgrad unter der Bedingung, dass die Randlinie am Lochrand pinnen soll:

$$F = (V_{Loch} - V_{Dot(90^\circ-\theta)}) / V_{Loch} \quad (5.6)$$

Es muss also vom Lochvolumen das Volumen eines Dots mit Kontaktwinkel θ zur Lochwandung subtrahiert und dann durch das Lochvolumen dividiert werden. Nach Umformung folgt daraus die hellblaue Kurve im Diagramm:

$$F = 1 - \frac{1}{12x} \cdot \frac{1 - \cos(90^\circ - \theta)}{\sin(90^\circ - \theta)} \left(3 + \left(\frac{1 - \cos(90^\circ - \theta)}{\sin(90^\circ - \theta)} \right)^2 \right), \quad (5.7)$$

für $\theta=30^\circ$ ist dies:
$$F \approx 1 - \frac{1,9245}{12x} \quad (5.8)$$

Da für kleinere Aspektverhältnisse x die Zylinderlöcher immer flacher werden, existiert bei dieser Grenzlinie ein Wert für x bei dem die unterfüllte Dotoberfläche den Lochboden berühren würde, wenn der Kontaktwinkel zur Wand konstant bliebe. Für kleinere x würden dann nur ringförmige Randfüllungen zustande kommen.

Minimaler Füllgrad für geschlossene Oberfläche bei kleinen x -Werten

Es gibt also für kleine x einen minimalen Füllgrad für geschlossene Oberflächen der höher liegen muss als der oben berechnete. Da der Kontaktwinkel zur Lochwandung bei gepinnter Kontaktlinie für 90° -Kanten zwischen θ und $\theta+90^\circ$ frei variieren kann (siehe Kapitel 2.2), muss also die Höhe des unterfüllten Lochdots mit der flacheren Lochtiefe gleich sein. Es gilt also:

$$F = (V_{Loch} - V_{Dot}) / V_{Loch} \quad (5.9)$$

mit der Zusatzbedingung:
$$h_{Dot} = h_{ätz} \quad (5.10)$$

Daraus folgt für die Grenzlinie bei kleinen x -Werten (mittelblaue Kurve):

$$F = \frac{1}{2} - \frac{2}{3} x^2 \quad (5.11)$$

Minimaler Füllgrad für geschlossene Oberfläche ohne Randpinning

Für größere x -Werte ist ein weiterer Fall mit geschlossener Oberfläche denkbar. Dies sind Füllgrade bei denen das Loch zwar mit einer geschlossenen Flüssigkeitsoberfläche unterfüllt ist, aber der Flüssigkeitsrand nicht hoch genug steigt, um am Rand zu pinnen.

Der Übergang zwischen der Kurve für kleinere x -Werte und den Kurven für größere x -Werte liegt am Schnittpunkt der drei Kurven. Bei $\theta=30^\circ$ ist dies bei $x \approx 0,2888$.

Für den Grenzfall des minimalen Füllgrads für geschlossene Oberfläche ohne Randpinning gilt:

$$F = (V_{Zylinder, dothoch} - V_{Dot(90^\circ-\theta)}) / V_{Loch} \quad (5.12)$$

Es wird also das Flüssigkeitsvolumen unter der Oberfläche errechnet und durch das Lochvolumen geteilt für die Bedingung, dass das Minimum der Flüssigkeitsfläche gerade so den Lochboden berührt. Daraus folgt nach Rechnung:

$$F = \frac{1}{12x} \cdot \frac{1 - \cos(90^\circ - \theta)}{\sin(90^\circ - \theta)} \left(3 - \left(\frac{1 - \cos(90^\circ - \theta)}{\sin(90^\circ - \theta)} \right)^2 \right), \quad (5.13)$$

für $\theta=30^\circ$ ist dies:
$$F \approx \frac{1,5396}{12x} \quad (5.14)$$

Ringförmige Füllungen gepinnt und ungepinnt

Für kleinere Füllgrade sind, wie in Abb. 5-36 gezeigt ringförmige Befüllungen entlang der unteren Lochkante zu erwarten. Die Simulation mit *Surface Evolver* zeigt, dass bei ringförmigen

Menisken die Oberflächenkrümmung zirkular und radial nicht zwingend gleich groß ist. Die Flüssigkeit versucht den Zustand der geringsten Gesamtkrümmung einzunehmen. Dabei lässt sich die Form der Oberfläche und das Volumen unter der Oberfläche nicht mehr analytisch berechnen.

Um die Grenzfälle maximalen Füllstands für ringförmige Füllungen zu bestimmen, wurde deshalb mit *Surface Evolver* für die verschiedenen Aspektverhältnisse x der jeweils maximale Füllstand mit noch gerade ringförmiger Befüllung bestimmt und als orangene Kurven ins Morphologiediagramm Abb. 5-37 eingezeichnet.

Dabei fällt auf dass es einen Überlappungsbereich gibt, bei dem beim gleichen Füllstand sowohl ringförmige als auch Füllung mit geschlossener Fläche auftreten kann. Da in dieser Arbeit die Anfangs-Lochfüllung durch flächige Beschichtung mit einer Aufdampfschicht erfolgt, ist zu erwarten, dass bei allen Füllgraden innerhalb des Überlappungsbereichs die Füllung mit geschlossener Fläche auftritt.

Vergleich mit dem Experiment

In das oben dargestellte Morphologiediagramm wurden für einige in dieser Arbeit hergestellten Aufdampfschichten die erhaltenen Morphologien für die verschiedenen Loch-Aspektverhältnisse eingetragen.

Die Position der Messpunkte gibt den durch die aufgedampfte Materialmenge gegebenen Füllgrad beim jeweiligen Aspektverhältnis des gemessenen Lochs wieder. Die Farbe des Messpunkts gibt die Art der gemessenen Morphologie wieder:

- Schwarze Messpunkte entsprechen Lochmustern mit Überschussdots.
- Grüne Messpunkte zeigen überfüllte Lochdots.
- Blaue Messpunkte zeigen unterfüllte Lochdots mit geschlossener Fläche.
- Orangene Messpunkte zeigen ringförmige Füllungen.

Es ergibt sich nach Eintragung aller Messpunkte, dass diese sehr gut mit den theoretisch erwarteten Morphologien übereinstimmen, obwohl in der Rechnung die Rauigkeit von Oberflächen und Kanten nicht berücksichtigt wurde. Die zu erhaltende Morphologie der Lochbefüllung lässt sich im Experiment sehr gut über den Füllgrad und das Lochaspektverhältnis vorhersagen.

5.2.4 Grabenmuster im Detail: Morphologie von Kreuzungs- und Mittendots

Dieses Kapitel soll klären, wieso und unter welchen Randbedingungen Kreuzungs- und Mittendots auf Bereichen mit gekreuzten Grabenmustern entstehen.

Dazu wird zunächst die numerische Simulation einer Grabenkreuzung für verschiedene Füllgrade in Abb. 5-38 betrachtet. Es ist deutlich zu sehen, dass sich bei Füllgraden $F < 1$ an den Kreuzungen eine Delle bildet, die tiefer als die Grabenunterfüllung ist. Bei zu geringem Füllgrad (hier $F < 0,5$) berührt die Flüssigkeitsoberfläche den Boden der Kreuzung und reißt auf. Bei $F > 1$ bilden sich an den Kreuzungen dotförmige Erhöhungen.

Begründen lässt sich dies damit, dass innerhalb einer inkompressiblen Flüssigkeit Druckausgleich stattfindet, d.h. in den Kreuzungsbereichen herrscht der gleiche Innendruck wie in den

Grabenbereichen. Wie bereits in dieser Arbeit angeführt, hat eine gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche wegen der Oberflächenspannung den so genannten Laplace-Druck zur Folge.

Da die Flüssigkeitsoberfläche in einem weiten Füllgradbereich an der Grabenkante gepinnt ist, folgt aus Füllgraden $F < 1$ eine nach unten (konkav) gekrümmte Oberfläche und für Füllgrade $F > 1$ eine nach oben (konvex) gekrümmte Oberfläche. Nun ist in den Gräben die Oberflächenkrümmung bedingt durch die Geometrie nur quer zum Graben möglich (1-dimensional). Daraus folgt für die Laplace-Druckbedingung:

$$p_{\text{Graben}} = \frac{\sigma}{R_{\text{Graben}}}, \quad (5.15)$$

wobei R_{Graben} der Krümmungsradius quer zum Graben ist.

An den Kreuzungen ist die Flüssigkeitsoberfläche in zwei Richtungen gekrümmt. In erster Näherung lässt sich die Oberfläche dort als Kugeloberfläche annehmen. Dabei gilt für die Laplace-Druckbedingung:

$$p_{\text{Kreuzung}} = \frac{2\sigma}{R_{\text{Kreuzung}}}, \quad (5.16)$$

mit R_{Kreuzung} als der mittleren Oberflächenkrümmung an der Kreuzung.

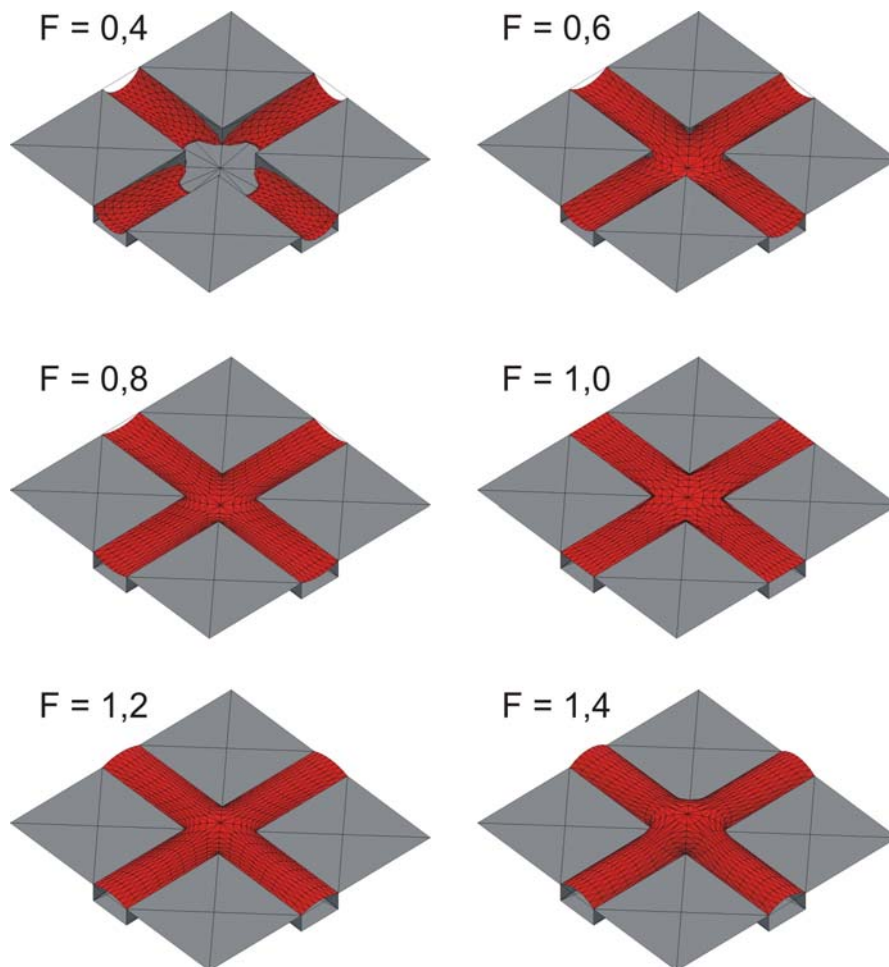


Abb. 5-38: Numerische Simulation verschiedener Füllgrade im Grabenmuster $D=900\text{nm}$, $d=150\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=52\text{nm}$

Aufgelöst nach R und eingesetzt in die Abhängigkeit für die Höhe eines kugelkappenförmigen Dots bzw. eines Kreissegments folgt:

$$h_{Dot} = R \cdot (1 - \cos \theta) \quad (5.17)$$

θ ist hier, wie bisher, der Young'sche Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf der Substratoberfläche. Für die Höhe der Grabenüberfüllung abhängig vom Druck folgt:

$$h_{Graben} = \frac{\sigma}{p_{Graben}} \cdot (1 - \cos \theta) \quad (5.18)$$

Für die Höhe einer kugelkappenförmigen (dotförmigen) Überfüllung an der Kreuzung folgt:

$$h_{Kreuzung} = \frac{2\sigma}{p_{Kreuzung}} \cdot (1 - \cos \theta) \quad (5.19)$$

Da in einer inkompressiblen Flüssigkeit der Druck an allen Orten gleich sein muss, gilt $p_{Graben} = p_{Kreuzung}$. Es zeigt sich also, dass allein wegen der Dimensionalität der Oberflächenkrümmung die Überfüllung an der Kreuzung doppelt so hoch wie im Graben erwartet wird.

Sowohl die numerische Simulation als auch das Experiment zeigen, dass sich an der Kreuzung tatsächlich eine dotförmige Überhöhung ausbildet. Für $F < 1$, d.h. mit negativem Laplace-Druck in der Flüssigkeit, ist damit eine Delle an der Kreuzung zu erwarten. Tatsächlich zeigt die numerische Simulation in Abb. 5-38 für Füllgrade $F < 0,5$, dass die Flüssigkeitsoberfläche den Kreuzungsboden berührt und deshalb dort aufreißt. Im Experiment lässt sich z.B. bei Ph-T-F auf Silizium beobachten, dass die Kreuzungen bei geringen Füllgraden freiliegen und das Fulgid von diesen Aufbruchstellen aus entnetzt. Siehe dazu Abb. 5-29 und Abb. 5-30.

Mittendots auf den Flächen zwischen den Gräben

Bei großen Materialmengen, d.h. wenn mehr Material aufgebracht wird als die Gräben und Kreuzungen aufnehmen können, zeigen sich im Experiment Mittendots auf den Zwischenflächen des Grabenmusters. Allerdings verschwinden diese schnell wenn nur geringfügig mehr Material aufgebracht wurde, als die Gräben und Kreuzungen fassen. Erst bei deutlich mehr Material lassen sich die Mittendots längere Zeit (Monate) als quasi stabil beobachten.

Um dies zu verstehen, wird die Beziehung zwischen aufgebrachter Materialmenge und dem Laplace-Druck der entstandenen Graben/Kreuzungsüberfüllung und evtl. gebildeter Mittendots am Beispiel des Grabenmusters mit $D=1700\text{nm}$, $d=150\text{nm}$, $h_{ätz}=52\text{nm}$ betrachtet, siehe Abb. 5-39.

Es ist zu erkennen, dass bei ausschließlicher Graben- und Kreuzungsfüllung (blau: $V_{gr}+V_{kr}$) zusätzlich aufgenommenes Volumen einen stark ansteigenden Druck zur Folge hat. Bei einem maximalen Druck – bei diesen Grabenmaßen etwa 3,08bar – laufen bei weiterer Materialzuführung die Kreuzungsdots über, d.h. die Strukturkante kann die Materialmenge nicht mehr halten, der Steigungswinkel wäre größer als der Flächenkontaktwinkel (rote Kurve).

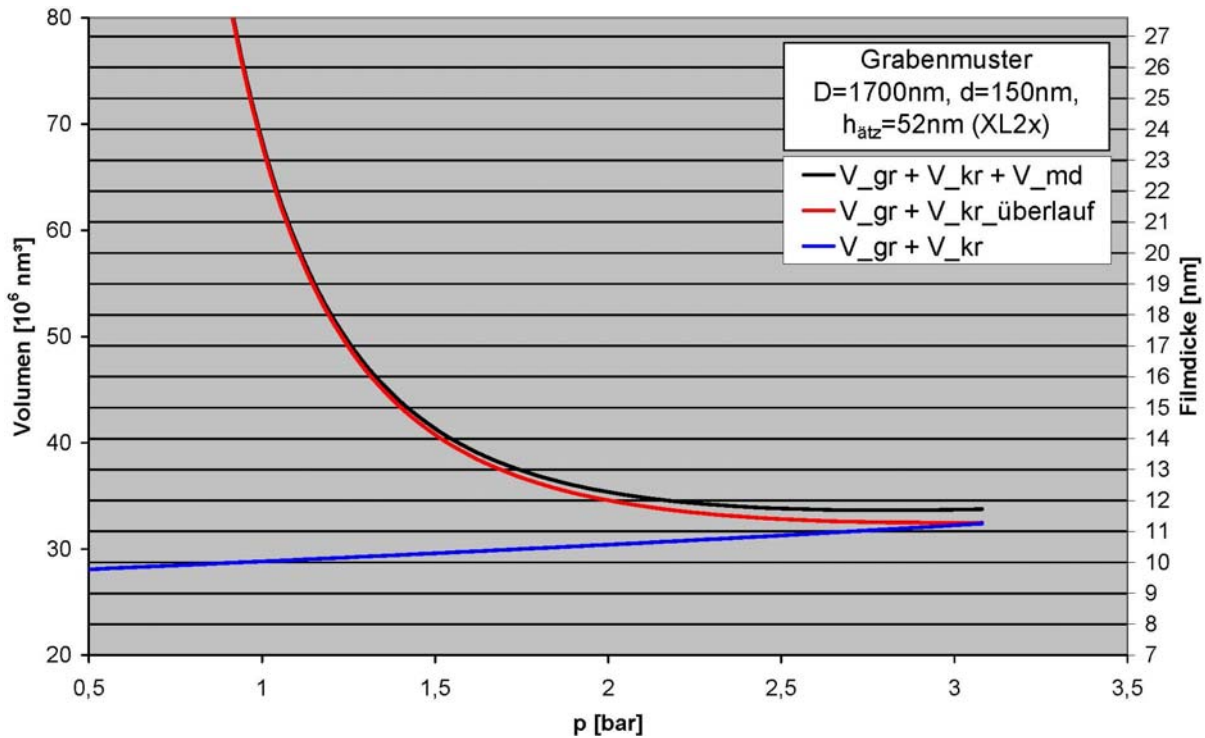


Abb. 5-39: Beziehung zwischen aufgebrachtem Materialvolumen und dem Laplace-Druck der Gräben/Kreuzungsfüllung. Das aufgebrachte Volumen entspricht bei dieser Musterperiode der jeweils in der rechten Skala aufgetragenen Schichtdicken.

In Kapitel 4.2.4 zeigte sich bei der Reifung der Dots auf ebenen Substratflächen, dass der sogenannte Wetting Layer für Austausch von Material zwischen Dots mit verschiedenem Laplace-Druck sorgt. Der Druckausgleich findet also nicht nur innerhalb Gräben und Kreuzungen statt, sondern auch zwischen den Grabenstrukturen und vorhandenen Mittendots auf den Zwischenflächen des Grabenmusters.

Da bei Dots auf einer ebenen Fläche der Laplace-Druck umgekehrt proportional mit dem Dotvolumen wächst – kleine Dots haben einen größeren Druck – hat der Druckausgleich zur Folge, dass Mittendots auf den Zwischenflächen des Grabenmusters ein minimales Volumen haben müssen, um überhaupt existieren zu können (siehe die schwarze Kurve im Diagramm).

Auf Grund der Druckausgleichsbedingung dürfen Mittendots auf diesem Muster höchstens einen Laplace-Druck von 3,08bar haben. Dies bedeutet, dass erst bei einem zusätzlichen Volumen von etwa $1,5 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ pro Musterelement sich Mittendots (V_{md}) mit Maximaldruck bilden könnten. Aber auch dann hätte die Konfiguration mit den übergelaufenen Kreuzungsdots beim gleichen Volumen einen niedrigeren Druck, würde also wie bei der Ostwaldreifung in Kap. 4.2.4 von den Mittendots gespeist werden. Für größere Materialmengen werden die Druckunterschiede zwischen Mittendots und übergelaufenen Kreuzungsdots geringer und damit Mittendots stabiler.

Es stellt sich die Frage, wieso Mittendots entstehen, wenn sie doch ungünstiger sind. Dies lässt sich damit erklären, dass nicht per Kondensation zusätzliches Volumen hinzugefügt wird. Die gesamte Materialmenge ist bei Überschreiten der Glasktemperatur bereits vorhanden und die Materialdecke auf den Quadraten zwischen den Gräben kann dann entnetzen und damit Mittendots ausbilden.

Bei den Grabenmustern mit $D=1700\text{nm}$ und $D=900\text{nm}$ ist die Entnetzung offensichtlich schneller als der Materialabfluss in die Gräben und dem anschließenden Druckaustausch über den Wetting Layer. Mehr zur Stabilität der Mittendots findet sich in Kapitel 5.2.7.

5.2.5 Entnetzung auch auf vorstrukturiertem Substrat

In diesem Kapitel wird diskutiert, ob und mit welchen Einschränkungen Entnetzung auch auf vorstrukturierten Substraten ein entscheidender Prozess ist. Die Stufenkanten der Vorstruktur können als Keimzentrum für die Entnetzung dienen, da dort das Substrat frei liegt und sich ein Entnetzungswulst ausbilden kann.

Nun sollen zunächst einige Beispiele genannt werden, bei denen anhand der entstandenen Strukturen darauf geschlossen werden kann, dass Entnetzung prinzipiell auch auf topographisch vorstrukturiertem Substrat stattfindet.

Diese sind:

- Grabenmuster
Bei Unterfüllung findet in den Gräben, entlang der Gräben, Entnetzung statt. Es ist also auch eine Ausdehnung in einer Dimension ausreichend (siehe Abb. 5-30)
- Lochmuster Silizium, $D=1300\text{nm}$, $d=350\text{nm}$
Bei Materialüberschuss entstehen eigenständige Flächendots auf der Fläche zwischen den Löchern (siehe Abb. 5-27)
- Pfostenmuster Glas
Zusammenballung von Material zwischen einigen Pfosten, dabei Freilegung von Flächen (siehe Abb. 5-16)
- Pfostenmuster Silizium
Dots auf der geätzten Fläche zwischen den Pfosten (siehe Abb. 5-28)

Bei Mustern mit kleinerer Strukturperiode werden keine typischen Entnetzungsstrukturen gefunden, offensichtlich überlagert die Materialumlagerung hinein in die Vertiefungen den Entnetzungsprozess.

Ein weiteres Beispiel für Entnetzung auf vorstrukturiertem Substrat wurde oben nicht aufgeführt, da es im Folgenden ausführlicher präsentiert werden soll.

Bildung der Mittendots beim Grabenmuster durch Entnetzung

Im Kapitel 4.2.1 wurde erklärt, dass die Temperatur des Glasübergangs abhängig von der Schichtdicke ist. Dies äußert sich damit, dass bei dünneren Schichten die Entnetzung bei geringeren Temperaturen beginnt als bei dickeren Schichten. Ab Schichtdicken von etwa 20nm ist dieser Übergang für Ph-T-F sehr nahe bei der Raumtemperatur.

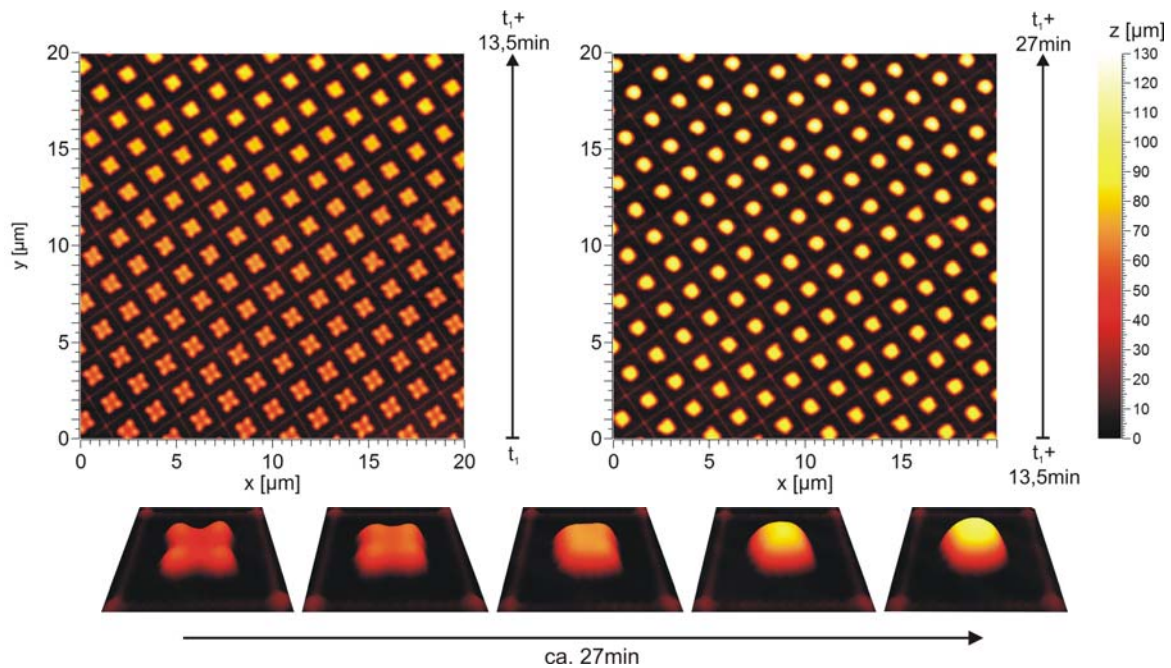


Abb. 5-40: AFM-Aufnahmen von Probe S125 ($h=22\text{nm}$, $T=293\text{K}$) im Grabenmusterbereich ($D=1700\text{nm}$, $d=150\text{nm}$), Beobachtung der Entnetzung auf den Quadratflächen zwischen den Gräben. Zeitverlauf entlang der y-Achse der Messung 13,5min je Aufnahme. Darunter zeitliche Entwicklung eines Mittendots über die 27min Messzeit.

So war es bei einer Schicht mit Dicke $h=22\text{nm}$ nach Erreichen der Raumtemperatur möglich, durch schnellen Ausbau der Probe aus der Präparationskammer und Einbau in das AFM einen Teil des Mittendot-Bildungsprozesses zu verfolgen. Abb. 5-40 zeigt AFM-Aufnahmen des Entnetzungsverlaufs. Entlang der langsamen Messachse (y-Richtung) verstreichen 13,5min je Messung. Dabei kann verfolgt werden, wie sich auf jeder Quadratfläche zunächst parallel zu den Quadratkanten ein Randwulst gebildet hat. Dieser ist wegen Materialakkumulation an den Ecken der Fläche höher und entnetzt deshalb langsamer als der Wulst entlang der Kanten. Deshalb bildet sich eine kleeblatt-förmige Struktur aus. Im Verlauf der Entnetzung zieht sich die Struktur zunächst in quadratische Formen zusammen. Erst im Verlauf der zweiten 13,5min gelingt es, der Oberflächenspannung jede Struktur auf den Quadratflächen zu runden Dots zu formen und die Entnetzung abzuschliessen.

Vor dem Messbeginn im AFM hat die Entnetzung schon auf jedem Quadrat des Musters einen Rand von etwa 400nm Breite freigelegt. Die Entnetzung ist schon deutlich fortgeschritten, obwohl der Glasübergang bei dieser Schichtdicke auf ebenem Substrat etwa bei Raumtemperatur stattfindet und erst danach die Entnetzung starten kann. Offensichtlich findet der Glasübergang auf vorstrukturierten Bereichen bei niedrigeren Temperaturen statt.

Dies zeigt sich deutlich bei Betrachtung der Dunkelfeldmikroskopbilder, die vor dem Ausbau in-situ aufgenommen wurden. Abb. 5-41 zeigt die zeitliche Entwicklung des Grabenmusters. Das Teilbild bei 275K lässt erkennen, dass der Kontrast des Grabenmusters schwächer wird und wenige Minuten später fast komplett verschwindet. In der Dunkelfeldmikroskopie werden steile, hohe Kanten als helle Strukturen abgebildet. Es lässt sich deshalb aus der Abschwächung des Kontrastes schließen, dass bei 275K die Glasübergangstemperatur wenigstens in Teilen des Films erreicht

wurde und das Material sich umlagert. Der Graben wird so befüllt, dass keine steilen Grabenränder mehr vorliegen. Auch die Kanten der Schichtränder werden zunächst flacher, d.h. der scharfe Schichtrand rundet sich ab. Im weiteren Verlauf wird die Abbildung wieder heller, es bilden sich steile, zunehmend hohe Randwülste aus, die sich vom Graben weg in Richtung Flächenmitte bewegen. Kurz vor dem Ausbau sind die Randwülste so angewachsen, dass die Aufnahme überstrahlt wird und es sich nur noch erkennen lässt, dass es am Ort der Gräben und der Kreuzung dunkler als auf der Quadratfläche ist. Der Wulst ist also steiler und höher als die gebildeten Strukturen in Gräben und Kreuzungen.

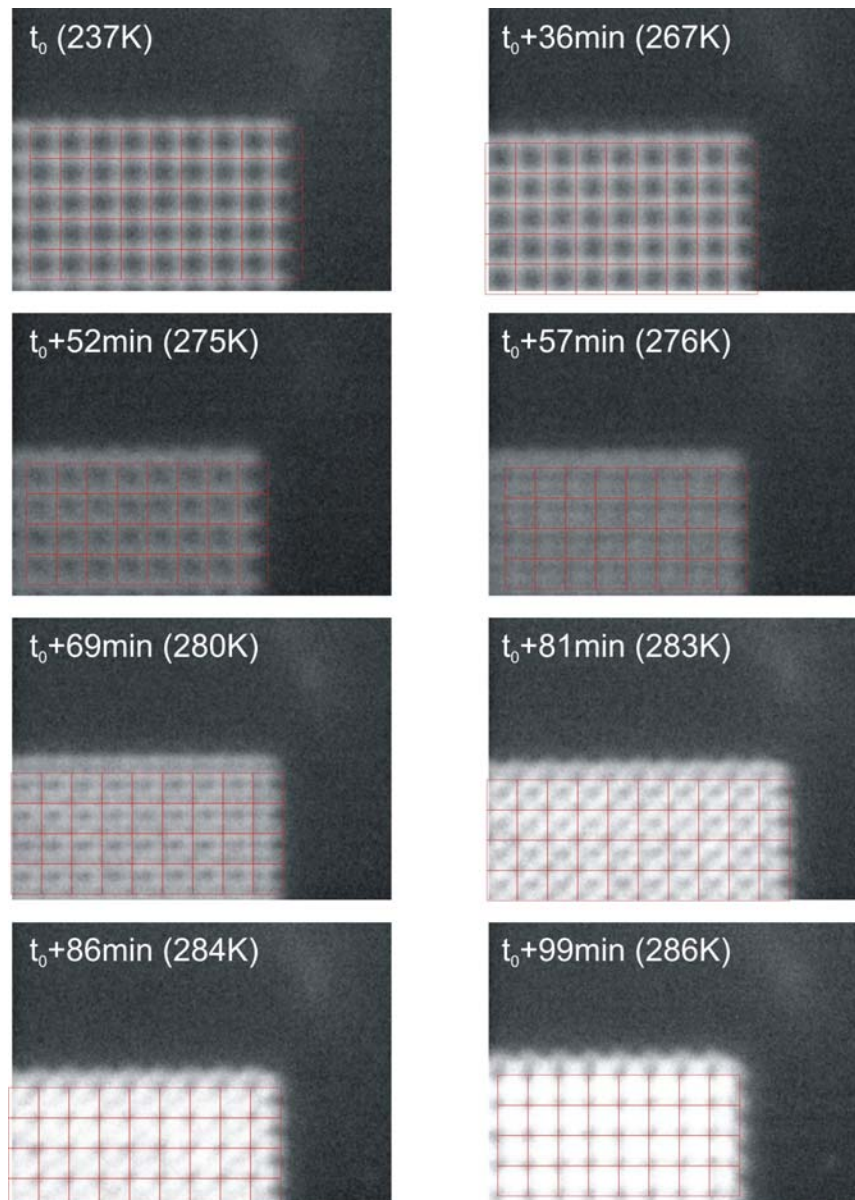


Abb. 5-41: In-situ Dunkelfeldmikroskopie-Aufnahmen des rechten oberen Randbereichs des Grabenmusters. Zeitliche und Temperaturentwicklung der Probe sind in jedes Teilbild eingetragen. Zur besseren Verfolgung des Grabenmusters wurde die Grabenposition mit einem roten Gittermuster markiert.

Ein modellhafter Verlauf der Mittendottbildung ist in Abb. 5-42 dargestellt. Dabei sind die Schritte 1-5 aus den in-situ-Aufnahmen abgeleitet und für Materialerhaltung modelliert. In den

Schritten 6-11 sind im AFM gemessene Linienschnitte in etwa äquidistanten Zeitintervallen dargestellt. Die Volumenanalyse der AFM-Aufnahmen zeigt, dass während der Schritte 6-11 die Materialmenge im sich bildenden Mittendot erhalten bleibt.

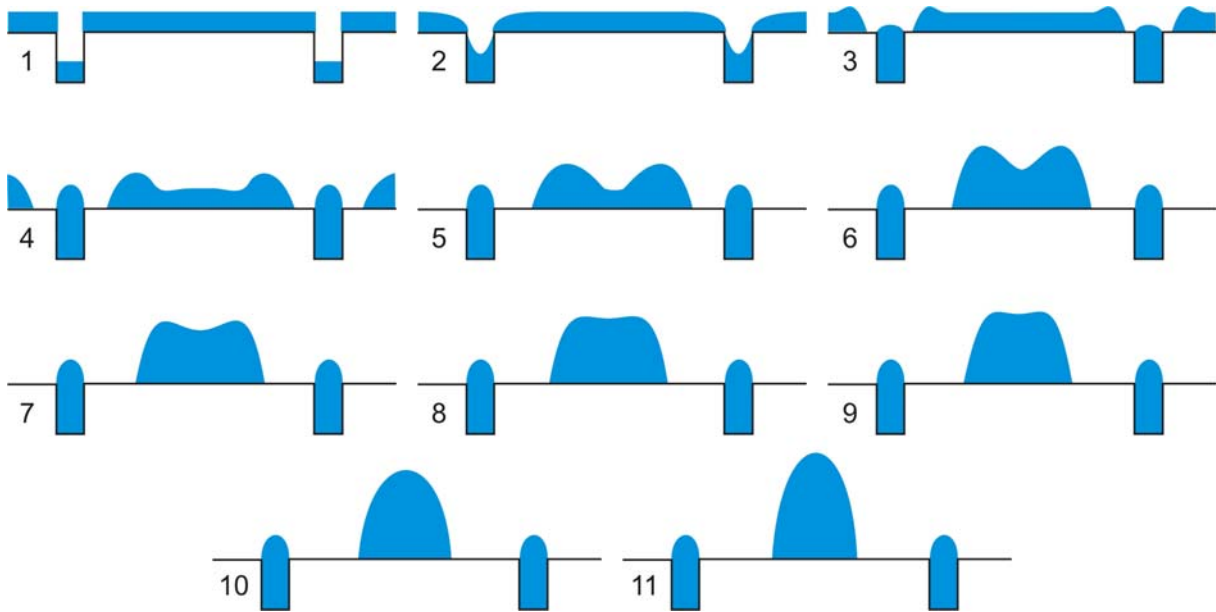


Abb. 5-42: Zeitliche Entwicklung der Mittendotbildung in der Seitenansicht, diagonaler Linescan von einer Kreuzung bis zur nächsten

Mit den vorhandenen Messdaten lässt sich belegen, dass in den vorstrukturierten Bereichen der Glasübergang in den Bereich von dünnen Schichten abgesenkt wird (bis 275K). Dies ist in der Literatur für dimensional reduzierte Schichten und Objekte auch für andere Materialsysteme von Metallen [Rodu06] bis Polymeren [Herm01] bekannt.

Mit den durchgeführten Experimenten lässt sich jedoch nicht der Prozess der Materialumlagerung vom Rand der Quadratfläche hinein in die Gräben eindeutig klären. Mögliche Prozesse können der hydrodynamische Fluss des Materials hinein in den Gräben oder der Transport durch Diffusion der Moleküle sein. Triebkraft ist der unterschiedliche Laplace-Druck der Strukturen – der unterfüllte Graben hat $p < 0$ und die anfangs scharfen Kanten der Schicht auf den Quadraten haben $p \gg 0$. Für entnetzte Schichten (Dots) zeigt Kapitel 5.2.6, dass Materialtransport aus der Schicht in die Musterbereiche per Diffusion stattfindet.

Bis zu welchen kleinen Musterperioden herunter die Entnetzung als dominanter Prozess stattfindet, ist sicher stark von Materialparametern, wie der Viskosität und der Diffusionskonstante, abhängig. Bei Ph-T-F auf Quarzglas wurden für Musterperioden kleiner als $D=900\text{nm}$ keine Entnetzungsprodukte wie Flächendots gefunden. Auf den Siliziumsubstraten (die allerdings andere Mustermaße haben) wurden bei Lochmustern mit Perioden von $D=1300\text{nm}$ noch Dots zwischen den Lochdots gefunden.

5.2.6 Materialdiffusion von der Fläche hinein in Strukturvertiefungen

Es gibt mehrere Hinweise darauf, dass nicht nur bei der Reifung der Dots auf ebener Fläche der Materialaustausch per Diffusion stattfindet, sondern auch bei der Umverlagerung von Material auf der Fläche hinein in Vertiefungen der Vorstrukturmuster. Ein Beispiel zeigt Abb. 5-34. Dort

ist die vermehrte Anlagerung von Material in den ersten fünf Reihen des Lochmusters und die Ausbildung einer Verarmungszone auf der anstoßenden ebenen Fläche zu sehen. Solch ein Verhalten ist bei allen Musterformen in ähnlicher Weise und für jedes Muster in etwas unterschiedlicher Stärke zu beobachten.

Eine nähere Untersuchung erfolgt im weiteren Verlauf dieses Kapitels an der Kante zum $D=900\text{nm}$ Trogmuster, welche zur Positionsstabilisierung bei den Dewetting-Bilderserien aus Kapitel 4 diente.

Dort bildet sich wie nahe des Lochmusters aus Abb. 5-34 auch eine Verarmungszone aus, dessen Breite etwa mit $t^{1/2}$ wächst. Dies deutet auf diffusionsgetriebenen Materialtransport hin. Charakteristisch hierbei ist, dass die Materialmenge innerhalb des Dotmusters konstant bleibt und nur die Dotreihe entlang der Verarmungszone schrumpft und verschwindet, so dass die Zone breiter wird.

Eine denkbare Erklärung dafür ist, dass die schrumpfenden Dots einen höheren Laplace-Druck haben und dabei isotrop Moleküle abgeben, d.h. nicht nur in Richtung Verarmungszone, sondern auch in die Richtung der Nachbardots. Dabei schützt das Schrumpfen der vordersten Dotreihe die nächste Reihe vor Materialverlust in Richtung Verarmungszone.

In Zusammenarbeit mit Markus Rauscher vom Institut für Theoretische und Angewandte Physik (ITAP) wurde ein Modell für die Ausbildung der Verarmungszone durch diffusiven Materialtransport des Dotmaterials erarbeitet, siehe Abb. 5-43. Ziel war es, aus der zeitlichen Entwicklung der Breite der Verarmungszone die Diffusionskonstante des Materialsystems zu bestimmen.

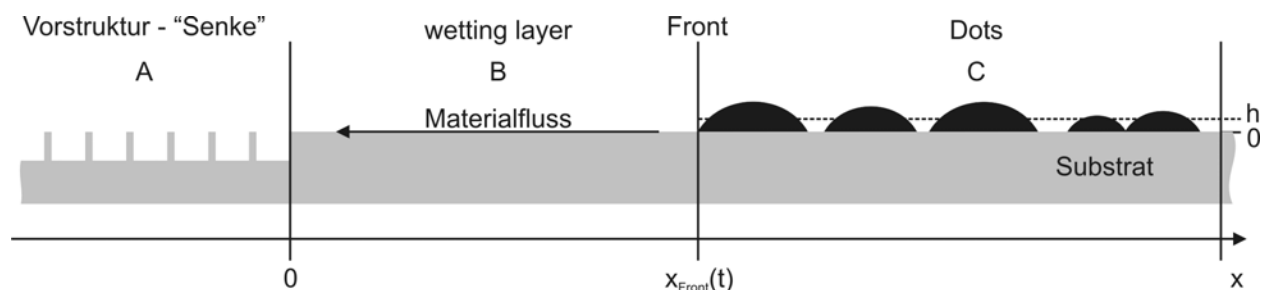


Abb. 5-43: Modellskizze für die Ausbildung einer Verarmungszone am Rand der ebenen Substratfläche zum Vorstrukturmuster

Im Modell werden drei Probenbereiche festgelegt: Probenbereich C ist mit Dots bedeckt, die in erster Näherung als homogener Film der ursprünglich aufgetragenen Dicke h angenommen werden. Bei x_{Front} ist ein scharfer Übergang zum Bereich B, der mit einem dünnen Materialaustauschfilm (*wetting layer*) bedeckt ist. Die Materialkonzentration nimmt Richtung Vorstrukturmuster (Bereich A) linear ab. Am Übergang zum Bereich A ($x=0$) wird die Konzentration als Null definiert, da die Vorstruktur als perfekte Senke angenommen wird.

Die Konzentration wird in diesem Modell durch eine von $x=x_{\text{Front}}$ nach $x=0$ linear abnehmende *Wetting Layer*-Dicke d

$$d(x,t) = \rho(x,t) \cdot a^3 \quad (5.20)$$

angenommen, wobei a für die Molekülgröße und $\rho(x,t)$ für die Konzentration der Moleküle pro Flächenelement steht. Als Randwerte werden $d(x_{Front})=h_{WL}\approx 0,5\text{nm}$ und $d(0)=0\text{nm}$ festgelegt.

Bei diffusionsgetriebenem Materialtransport gilt das Fick'sche Gesetz:

$$\partial_t d(x,t) = -\partial_x J(x,t) = \partial_x [D(d(x,t)) \partial_x d(x,t)] \quad (5.21)$$

mit der Diffusionskonstante D – welche im allgemeinen Fall von $d(x,t)$ abhängt – und der Stromdichte $J(x,t) = -D(d(x,t)) \partial_x d(x,t)$. Im Folgenden wird mit konstanter Diffusionskonstante gerechnet. Dann vereinfacht sich die obigen Gleichung zu

$$\partial_t d(x,t) = -\partial_x J(x,t) = D \partial_x^2 d(x,t) \quad \text{und} \quad (5.22)$$

$$J(x,t) = -D \partial_x d(x,t) . \quad (5.23)$$

Wegen der Erhaltung des Materialvolumens im System gilt für die Geschwindigkeit der Front die kinetische Bedingung:

$$h \dot{x}_{Front}(t) = -J(x_{Front}(t),t) \quad (5.24)$$

Wird (5.23) von $x=0$ an integriert, so folgt:

$$J(x,t) = -D \partial_x d(x,t) + D d(0) . \quad (5.25)$$

Der Fluss ist dann durch die Randbedingung bei $x=x_{Front}(t)$ bestimmt und es ergibt sich

$$J(t) = -[D \partial_x d(x_{Front},t) - D d(0)] / x_{Front}(t) . \quad (5.26)$$

Durch Einsetzen in die kinetische Bedingung (5.24) folgt die Differentialgleichung:

$$\dot{x}_{Front}(t) = -[D \partial_x d(x_{Front},t) - D d(0)] / [h x_{Front}(t)] \quad (5.27)$$

Diese lässt sich lösen mit:

$$x_{Front}(t) = \sqrt{2D \frac{d(x_{Front}) - d(0)}{h} t} \quad (5.28)$$

Es ergibt sich also für die Position der Verarmungszonenfront eine Abhängigkeit von $t^{1/2}$. Bei Auftragung nach x_{Front}^2 über t müssen für diffusiven Materialtransport also Messwerte für die Position der Front eine Gerade ergeben. Aufgelöst nach $k = x_{Front}^2 / t$ ergibt sich für die Steigung k der Gerade:

$$k = \frac{x_{Front}^2(t)}{t} = \frac{2D(d(x_{Front}) - d(0))}{h} \quad (5.29)$$

Die Diffusionskonstante bestimmt sich dann wie folgt:

$$D = \frac{k h}{2(d(x_{Front}) - d(0))} \quad (5.30)$$

Bei Betrachtung der Experimentdaten von Schichten verschiedener Dicke zeigt sich, dass die Verbreiterung der Verarmungszone in quadratischer Auftragung einen geraden Verlauf ergibt. Allerdings flacht die Kurve nach einigen Stunden mit einem relativ scharfen Knick ab. Der Ver-

lauf danach ist wieder gerade, aber seine Steigung ist nur etwa halb so groß wie zu Beginn. Siehe dazu in Abb. 5-44 den Verlauf für eine Aufdampfschicht der Dicke $h=5\text{nm}$.

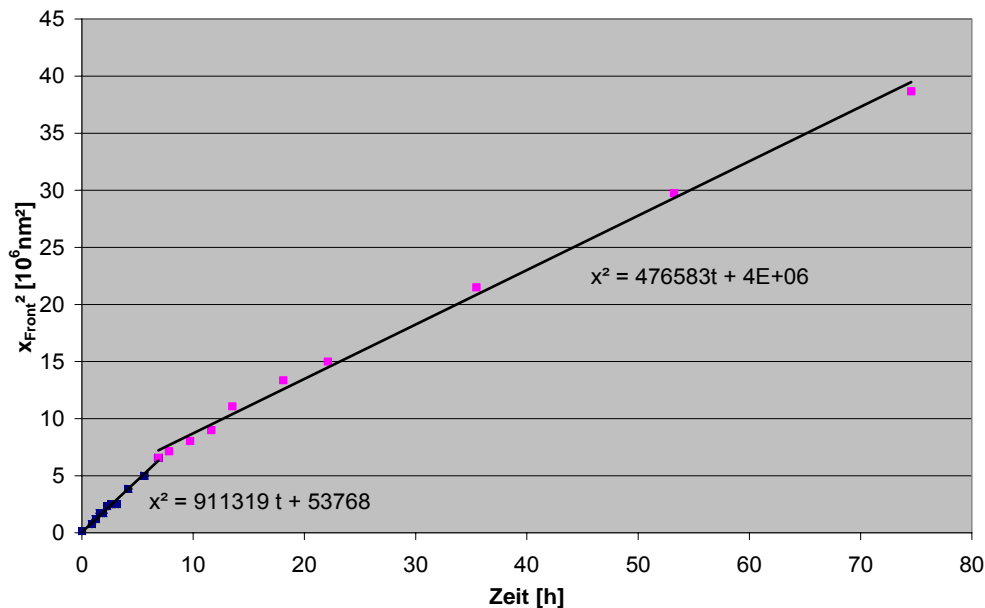


Abb. 5-44: Breite der Verarmungszone, Wachstum mit der Zeit für Probe S111 ($h=5\text{nm}$)

Der Vergleich mit Schichten verschiedener Dicke zeigt, dass bei diesen Messungen ebenfalls ein solcher Knick zu verzeichnen ist, allerdings zu unterschiedlichen Zeiten in der Entwicklung und bei verschiedenen Breiten der Verarmungszone. Je dicker die Schicht, desto früher und bei schmalerer Verarmungszone knickt die Kurve ab. Tabelle 5-2 zeigt die charakteristischen Werte für drei verschiedene Schichtdicken.

Schichtdicke [nm]	5	10	13
Zeitpunkt des Knicks [h]	8	4	3,5
Breite der Zone zum Knickzeitpunkt [nm]	2800	1500	1200
Kumuliertes Material in erster Trogreihe entspricht Füllgrad F	0,27	0,28	0,30
Steigung k vor dem Knick [nm ² /h]	$9,1 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$
Steigung k nach dem Knick [nm ² /h]	$4,8 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^4$
Diffusionskonstante D vor dem Knick [cm ² /s]	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$9,1 \cdot 10^{-12}$
Diffusionskonstante D nach dem Knick [cm ² /s]	$6,6 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$

Tab. 5-2: Entnommene Werte aus dem Entwicklungsverlauf der Verarmungszonen

Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass der Füllgrad der ersten Trogreihe bei allen drei Schichtdicken beim Erreichen des Knicks einen Wert von etwa $F=0,3$ hat. Der Füllgrad könnte also eine Auswirkung auf die Qualität der Senke haben.

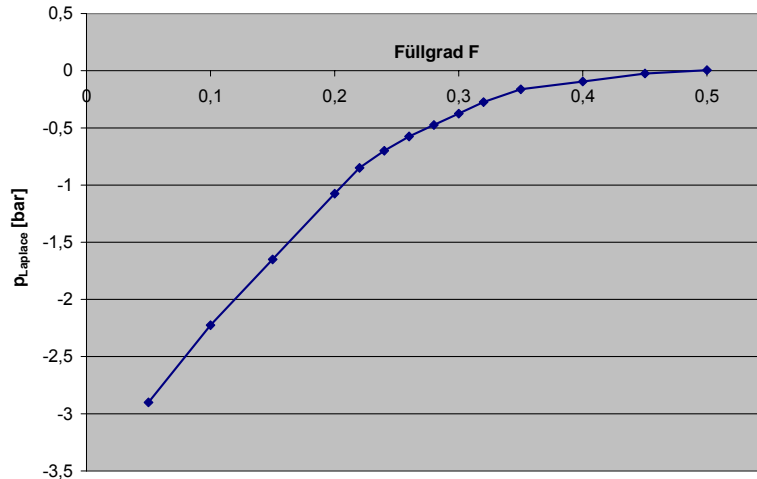


Abb. 5-45: Mit *Surface Evolver* errechnete Entwicklung des Laplace-Drucks der Trogbefüllung bei Trögen mit $D=900\text{nm}$, $d=100\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=73\text{nm}$ in Abhängigkeit vom Füllgrad F

Um dies zu verifizieren wurde der Laplace-Druck in den teilgefüllten Trögen mit Hilfe von *Surface Evolver* errechnet. Die Entwicklung des Laplace-Drucks in Abhängigkeit vom Füllgrad eines Troges zeigt Abb. 5-45. Dort ist zu erkennen, dass der Laplace-Druck bereits für Füllgrade $F \geq 0,3$ sehr nahe bei $p=0$ liegt. Die erste Trogreihe verliert dann ihre Senkenwirkung, da $p=0$ einer ebenen Substratfläche mit Wetting Layer entspricht; die Verarmungszone wird also praktisch um die erste Trogreihe breiter.

Um die Diffusionskonstante des Materialsystems Ph-T-F auf Quarzglas zu bestimmen, werden deshalb die Steigungswerte vor dem Knick verwendet. Es ergibt sich für die Diffusionskonstante ein Wert von $D=(1 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$.

5.2.7 Stabilität von Dot-Mustern

In diesem Kapitel soll die Stabilität der zwei verschiedenen, in dieser Arbeit erhaltenen regelmäßigen Dotmuster – Dots in Lochmustern und Mittendots auf Grabenmustern – diskutiert werden.

Die Dots auf den Kreuzungen des Grabenmusters sollen hier nur ganz am Rande betrachtet werden, da sie wegen der Verbindung über die Gräben keine eigenständigen Dots sind.

Mittendots

In Kapitel 5.2.4 wurde bereits angedeutet, dass Mittendots nicht dauerhaft stabil sind. Dies soll in diesem Kapitel begründet werden.

Wie bei der Reifung der Dots auf ebener Fläche ist auch hier Materialaustausch über den dünnen *Wetting layer* auf dem Substrat möglich. Unterschiede im Laplace-Druck verschieden großer Dots treiben den Materialaustausch an. Dabei gilt für den Laplace-Druck die Beziehung $p_{Laplace} = 2\sigma / R$, d.h. große Dots haben einen geringeren Druck als kleine Dots. Dies führt dazu, dass auf langer Zeitskala Größenunterschiede zunehmen, wobei wie auf unstrukturiertem Substrat kleinere Dots schrumpfen und verschwinden. Zusätzlich konkurriert noch das Grabenmuster, welches Material aufnehmen kann und bei Unterfüllung einen negativen Laplace-Druck hat,

mit den Mittendots. Solange das Grabenmuster nicht bis an sein Fassungsvermögen gefüllt ist, entzieht dieses den Mittendots Material.

Mittendots sind also sowohl untereinander (wie auf ebener Fläche), als auch gegenüber dem Grabenmuster instabil. Je kleiner die Musterperiode, desto kleiner die möglichen Mittendots und desto höher der Laplace-Druck in diesen. Die Materialumlagerung verläuft bei großen Druckdifferenzen und kleinen Entfernungen schneller, da der antreibende Druckgradient höher ist. Kleine Muster sind also instabiler als große. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 5-46 mit Mittendots auf einem Grabenmuster mit Periode $D=900\text{nm}$. Während auf dem größeren Muster mit $D=1700\text{nm}$ (z.B. Abb. 5-29) die Mittendots über Tage und Wochen existieren können, verschwinden die Mittendots auf dem kleineren Muster innerhalb weniger Stunden.

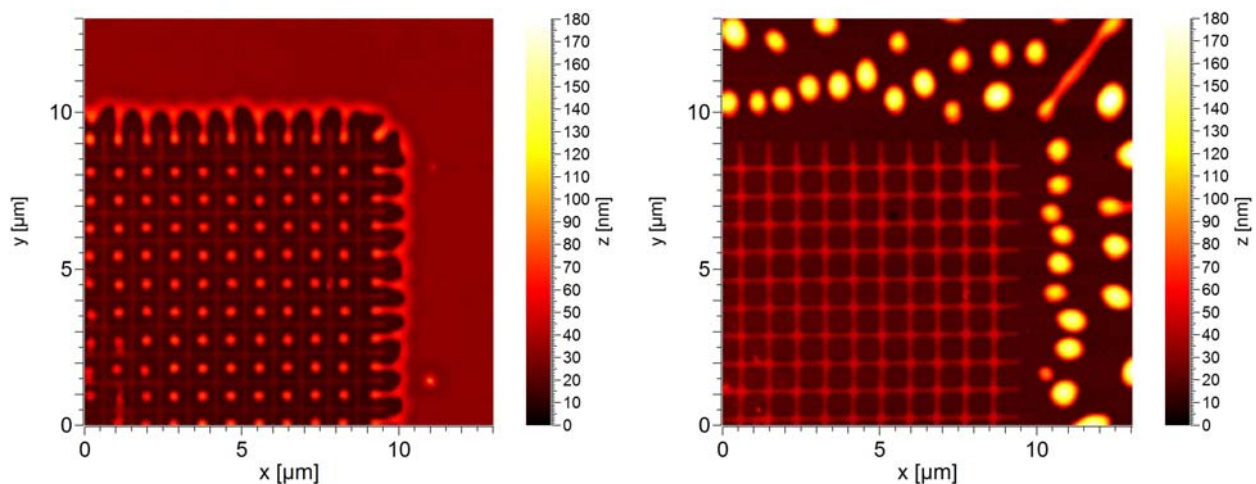


Abb. 5-46: Ph-T-F Schicht ($h=17\text{nm}$) auf Silizium, Grabenmuster mit $D=900\text{nm}$. Mittendots links: ca 1h nach Erreichen der Glastemperatur, rechts: 18h später

Lochdots

Auch bei Lochdots ist der Laplace-Druck entscheidend. Allerdings verhält sich dessen Abhängigkeit vom Dotvolumen invers zu dem von Flächen- und Mittendots.

Da die Flüssigkeitsoberfläche am Lochrand pinnt, ist der Dotdurchmesser festgelegt und der Laplace-Druck steigt mit dem Dotvolumen. Siehe dazu den berechneten Druckverlauf für einen Lochdot mit den Maßen $d=400\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=68\text{nm}$ in Abb. 5-47. Erst wenn das Dotvolumen so groß wird, dass er überlaufen muss, weil der Randwinkel den Gleichgewichts-Kontaktwinkel erreicht, sinkt der Druck wieder mit steigendem Volumen.

Liegen im Lochdot-Muster durch eine Störung Füllgradunterschiede vor und ist dabei der größte Füllgrad unterhalb der Überlaufgrenze, so gleichen sich diese wegen des höheren Laplace-Drucks im höher gefüllten Loch gegenseitig aus. Es wird solange Material transportiert, bis alle Dots den gleichen Füllgrad (das gleiche Volumen) aufweisen.

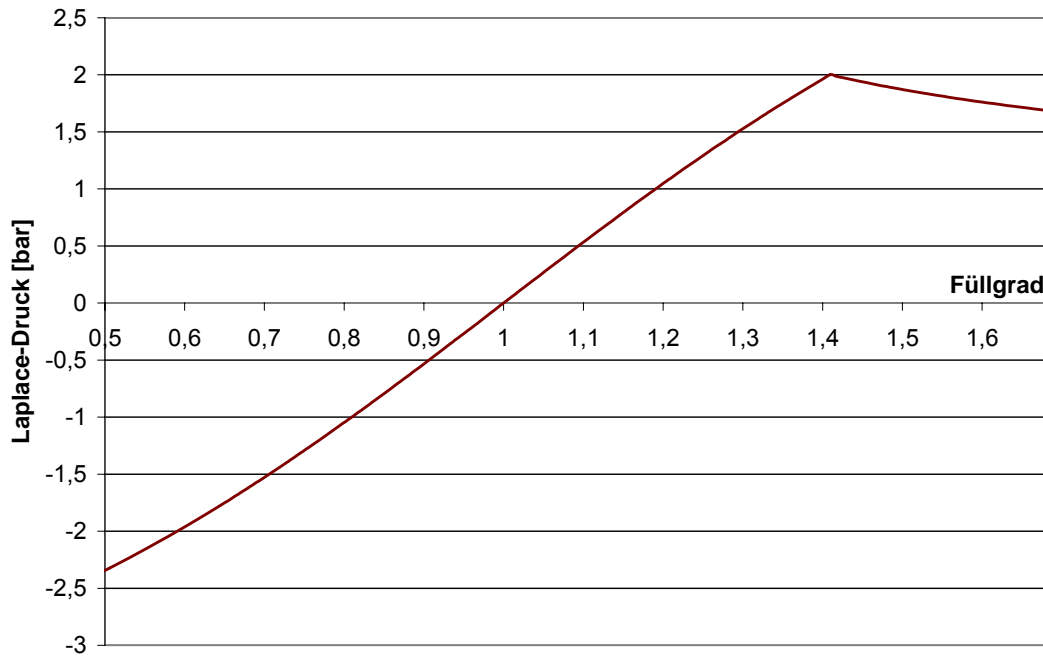


Abb. 5-47: Laplace-Druck in Lochdots mit $d=400\text{nm}$, $h_{\text{ätz}}=68\text{nm}$. Bei etwa $F=1,4$ läuft der Lochdot über

Wie in Kapitel 5.1 gesehen, ist die Materialverteilung wegen der sehr homogen Aufbringung bei Schichtherstellung sehr gleichmäßig, so dass Dotmuster in Lochdots für Füllgrade unterhalb der Überlaufsgrenze dauerhaft stabil sind.

Die Gruppe um Stephan Herminghaus hat für benetzungstrukturierte Oberflächen Rechnungen zur Stabilität von Tropfenmustern durchgeführt [Lenz98, Gau99, Lenz99, Brin02]. Bei diesen Rechnungen wurden kreisrunde hydrophile Domänen auf einem ansonsten hydrophoben ebenen Substrat betrachtet.

Wie bei den in dieser Arbeit verwendeten topographischen Lochmustern, pinnt die Flüssigkeitsoberfläche am Rand der kreisförmigen hydrophilen Domänen und kann dort verschiedene Kontaktwinkel annehmen. Wenn für die hydrophile Oberfläche eine hohe Benetzbarkeit und für die hydrophobe Oberfläche ein Kontaktwinkel von kleiner 90° angenommen werden, lassen sich die theoretischen Ergebnisse von Lenz, Gau et al. für topographische Lochmuster anwenden. Dies bestätigt die dauerhafte Stabilität von Dots auf Lochmustern.

5.2.8 Übertragbarkeit auf andere Substrat-Substanz-Kombinationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Fulgide auf Quarzglas und auf Siliziumsubstraten getestet.

Bei allen Substanzen konnte die Material-Sammelwirkung von Lochvertiefungen bestätigt werden. Unterschiede ergaben sich bei:

- Kontaktwinkel Substanz zu Substrat
- Geschwindigkeit der Entnetzung
- Geschwindigkeit der Materialumverteilung nach der Entnetzung hinein in die Vertiefungen

Verschieden große Kontaktwinkel werden durch die unterschiedlich gute Benetzung der verschiedenen Substanzen auf den beiden Substrattypen verursacht. Daraus ergeben sich jedoch nur Konsequenzen auf die Entnetzungsgeschwindigkeit (je kleiner der Kontaktwinkel, desto langsamer) und auf den maximalen Füllgrad eines Loches, bevor es überlaufen muss. Je größer der Kontaktwinkel, desto höher kann ein Loch überfüllt werden. Bei vollständig benetzenden Flüssigkeiten kann die Lochfüllung höchstens plan erfolgen ($F=1$).

Einen weiteren Einfluss auf die Entnetzungsgeschwindigkeit haben die für die verschiedenen Substanzen unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen und die daraus resultierende Viskosität bei Raumtemperatur. Bei Notwendigkeit kann jedoch über Erhöhung der Temperatur die Viskosität erniedrigt werden (gemäß der Arrhenius-Andrade-Beziehung). Die Entnetzung läuft dann schneller ab. Für die temperaturabhängige Entnetzung von Polymerfilmen siehe [Jaco98a, Fetz05, Fetz06].

Beim Material BN-I-F wurde beobachtet, dass die Entnetzung einer 4nm dicken Schicht innerhalb eines Tages erfolgt ist. Die Umverteilung des Materials aus Dots auf der Substratoberfläche hinein in die Vertiefung geht jedoch nur extrem langsam von statten. Ursache dafür könnte eine wegen des höheren Molekulargewichts und der molekülspezifischen Wechselwirkung mit dem Substrat stark verlangsamte Diffusion sein.

Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit beschriebenen Effekte lässt sich erwarten, dass für alle Substanz-Substrat-Kombinationen eine Sammelwirkung in Substratvertiefungen zu erwarten ist. Für einige Substanzen mit hoher Schmelztemperatur oder Glasübergangstemperatur sollte sich die Ausbildung von regelmäßigen Lochdots durch Erhöhung der Proben temperatur anstoßen lassen.

5.2.9 Grenzen der Dot-Packungsdichte

Die in dieser Arbeit hergestellten dichtesten regelmäßigen Dotmuster haben Dots mit einem Durchmesser von $d \approx 50\text{nm}$ bei einer Periode von $D=100\text{nm}$.

Das zu Grunde liegende Lochmuster wurde mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt und zeigt bei dieser geringen Lochgröße bereits Unregelmäßigkeiten in Lochdurchmesser und Lochform. Für noch kleinere Lochmuster in Quarzglas ist die Elektronenstrahl-Lithographie deshalb nicht geeignet, da eine große Homogenität der Lochvolumina gewünscht wird.

Ein limitierender Faktor bei der Herstellung dichtest gepackter Dotmuster ist also die Herstellung des hochregelmäßigen Lochmusters.

Eine ausführliche Aufstellung verschiedener anderer Ansätze zur Ausbildung von regelmäßigen Lochmustern zeigt der Review [Wehr05]. Ein vielversprechender Herstellungsweg für regelmäßige Lochmuster stellt die Entmischung von Di-Block-Copolymeren dar. Dabei werden zwei nicht mischbare Polymere miteinander chemisch verknüpft und das dabei neu gebildete Di-Block-Copolymer als dünner Film auf ein Substrat aufgebracht. Beim Erwärmen über die Glas-temperatur des Polymers beginnt der Film sich in Zonen der beiden Polymeranteile zu entmischen. Je nach Polymertyp und Kettenlänge der Teil-Polymere lassen sich verschiedenste Muster erhalten [Bate90, Kim04] – auch kreisrunde Zonen des einen Polymers in hexagonal dichtester Anordnung eingebettet in das andere Polymer.

Durch das Auslösen der kreisrunden Anteile mit einem Lösungsmittel, welches nur dieses eine Polymer löst, entstehen Lochmuster in hexagonaler Lochanordnung. Mit diesem Verfahren lassen sich Löcher mit wenigen Nanometern Durchmesser (5-10nm) und geringen Periodengrößen (20-30nm) erhalten [Sega01, Sido03]. Solche Lochmuster können dann direkt als Substrat für Aufdampfschichten dienen oder als Ätzmaske, um das Lochmuster in das darunter liegende Substrat zu übertragen. Bei Lochmustern dieser Periode könnten Strukturdichten im Bereich von 10^{12} Dots/inch² erzielt werden, was bei Verwendung in optischen Speichern Speicherdichten von 1TB/inch² entspräche. Ein Problem dieser Methode ist jedoch die großflächige Herstellung einkristalliner hexagonaler Muster, meist ergeben sich Domänen von nur einigen μm^2 Größe.

Die Gruppe um Harry Heinzelmann am CSEM in Neuchâtel hat für uns mit dieser Methode ein Polymerlochmuster hergestellt und dann das Muster als Ätzmaske verwendet. Damit wurde das Lochmuster in das darunter liegende Quarzglassubstrat übertragen. Es ist hochdicht ($d=50\text{nm}$, $D=80\text{nm}$), aber großflächig nicht sehr regelmäßig. Es zeigt jedoch, dass mit diesem Verfahren ohne aufwändige Elektronenstrahlithographie große Flächen ($>60\text{mm}^2$) mit Löchern hergestellt werden können. Erste Aufdampfschichten wurden zum Ende dieser Arbeit auf diesem Substrat hergestellt und zeigen, dass auch bei kleineren Musterperioden Material in Lochvertiefungen gesammelt wird.

Ein weiterer limitierender Faktor für die Erzeugung dichter Dotmuster ist, dass bei Strukturen von wenigen Nanometern Größe – zusätzlich zu den Effekten durch die Oberflächenenergien – die Van-der-Waals-Kraft mit dem effektiven Grenzflächenpotenzial dominierender wird. Bei Strukturen mit Abmessungen kleiner 20-30nm ist mit diesem Einfluss zu rechnen.

Dietrich et al. [Diet05] haben für benetzungsstrukturierte Oberflächen theoretisch das Benetzungsverhalten für Flüssigkeitskanäle im Mikro- und Nanomaßstab untersucht und aufgezeigt, dass auf Nanoskala kein scharfes *Pinning* an den Übergangskanten mehr vorliegt, sondern ein sanfter Auslauf auf der Außenfläche. Diese Ausläufe können sich bei dichten Musterpackungen überlappen und so einen mehr oder weniger dicken Film zwischen den Musterobjekten bilden. Je nach Materialsystem kann die scharfe Trennung der Dots stärker oder geringer verwischt werden. Inwieweit solche Effekte sich störend auf die Dotbildung und –separation auswirken, lässt sich jedoch nur mit gezielten weiteren Experimenten klären.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es zum einen, den Entstehungsprozess molekularer Dots (Durchmesser einige 10nm bis einige 100nm) aus amorphen Aufdampfschichten zu klären und über die Wahl der geeigneten Herstellungsparameter eine möglichst große Kontrolle über die Dotbildung zu erhalten. Zum anderen sollte eine gleichförmige Größe der Dots bei regelmäßiger, periodischer Anordnung erhalten werden.

Dots auf ebenem Substrat

Dazu wurden zunächst Fulgid-Aufdampfschichten aus Ph-T-F mit verschiedenen Dicken auf ebenem Substrat hergestellt. Durch die Integration eines Dunkelfeldmikroskops in die Aufdampfanlage gelang es, die Dotentstehung in-situ vollständig zu beobachten und den Verlauf für verschiedene Herstellungsparameter zu vergleichen. Als verantwortlicher Prozess konnte die Entnetzung identifiziert werden. Dabei bilden sich bei Probertemperaturen ab 270K Löcher in den Aufdampfschichten, die durch thermisch verursachte, sich selbst verstärkende spinodale Oberflächenfluktuationen und durch Nukleation an Keimen entstehen. Wahrscheinlich sind thermische Verspannungen in den Schichten als Keimzentren für die Nukleation verantwortlich.

Während des Lochwachstums verursacht Kapillarinstabilität in Verbindung mit mittelstarkem Rutschen des Wulstes (Slip) die Bildung von fingerartigen Strukturen. Die nach der vollständigen Entnetzung erhaltenen Finger und wurmartigen Wulstsegmente zerfallen anschließend aufgrund von Rayleigh-Instabilität in Ketten von Dots. Die Analyse des Lochwachstumverlaufs, der Wulstform und –geschwindigkeit erlaubt es, Materialparameter wie Slipstärke (Sliplänge b) und Viskosität η zu bestimmen. Die Sliplänge beträgt bei einer analysierten 21nm dicken Schicht $b=67\pm 23$ nm und entspricht damit mittelstarkem Slip. Die Viskosität beträgt $\eta=(3,3\pm 1,5)\cdot 10^6$ Pa s. Aus der Dotmorphologie und zusätzlichen Ellipsometrieexperimenten ergeben sich Werte für die Oberflächenspannung σ und die Hamakerkonstante A . Diese betragen $\sigma=26\pm 3$ mN/m und $A=(2,6\pm 0,5)\cdot 10^{-20}$ J.

Die in dieser Arbeit erreichte weitgehende Automatisierung der Aufdampfanlage erlaubt es, gezielt die Parameter bei der Probenherstellung (z.B. Aufdampfgeschwindigkeit, Schichtdicke, Aufwärmgeschwindigkeit, Flutdruck) zu variieren. So war es möglich, die Schichtdicke als den maßgeblichen Parameter bei der Dotentstehung zu identifizieren. Durch Wahl der Schichtdicke lässt sich eine gewünschte Dot-Anzahldichte einstellen. Die Bildung der Dots ist gegenüber Variation der weiteren Parameter, wie Aufdampfgeschwindigkeit und Aufwärmverlauf, über große Bereiche robust. Auch die Dotbildung auf anderen Substraten (Halbleiter, Polymere) und für andere Fulgidsubstanzen (F-DCP-F, BN-I-F) wurde erreicht. Fulgidschichten einiger Fulgidsubstanzen (z.B. F-F und F-Ad-F) tendieren jedoch unter vergleichbaren Herstellungsbedingungen bei der Entnetzung zur Kristallitbildung und bilden nur mit geringer Ausbeute amorphe Dots aus.

Auf ebenem Substrat konnten gleichförmige, dichte und regelmäßige Dot-Anordnungen nicht erzielt werden. Es ergeben sich stets verschieden große Dots in zufälligen Anordnungen. Zusätzlich unterliegen die gebildeten Dots der Ostwald-Reifung, bei der sich die Anzahldichte der Dots zunächst schnell reduziert, aber auch über Tage und Monate hinweg weiter abnimmt.

Strukturen auf topographisch vorstrukturiertem Substrat

Durch die Einführung topographisch vorstrukturierter Substrate gelingt es, die Kontrolle über die regelmäßige und gleichförmige Anordnung von photochromen Dots zu erhalten. Dies konnte in Form von Dots verschiedener Größen von $d=420\text{nm}$ bis $d=50\text{nm}$ mit Perioden $D\approx 2d$ eindeutig demonstriert werden. Die Dotanzahldichte konnte beim dichtesten regelmäßigen Muster gegenüber Dots auf ebenem Substrat auf das über 370fache gesteigert werden ($D=100\text{nm}$ entspricht $7,5\cdot 10^{10}$ Dots/inch²). In einer möglichen Anwendung als optischer Datenspeicher sind dies 75Gbit/inch², was der etwa 10fachen Speicherdichte der im vergangenen Jahr auf den Markt gekommenen HD-DVD entspricht.

Position, Abstand und Größe der Dots kann über die Vorstruktur des Substrats und der Füllgrad der Lochdots durch die aufgedampfte Schichtdicke vorgegeben werden. Dabei kann die Morphologie der Lochbefüllung in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis $x=h/d$ und vom Füllgrad F berechnet werden. Weiter konnte experimentell und theoretisch gezeigt werden, dass durch das *Pinning* der Kontaktlinie am oberen Lochrand die Lochdots dauerhaft stabil sind.

Durch die gezielte Fertigung von Substraten mit verschiedenen weiteren Musterformen (Gräben, Tröge, Pfosten) konnten die grundlegenden Mechanismen von Flüssigkeiten auf/in topographischen Stufen verstanden werden. Es wurden einige weitere regelmäßige Fulgidstrukturen dabei erhalten (z.B. Mittendots). In etlichen dieser Muster wurden Strukturen als Entnetzungsprodukte identifiziert. Am Grabenmuster konnte ein Teil des Entnetzungsvorgangs direkt beobachtet werden.

Über die zeitliche Entwicklung der Ausdehnung von Dot-Verarmungszonen am Rand des ebenen Substrats zur Vorstruktur ließ sich eine erste Schätzung für die Diffusionskonstante von Ph-T-F-Molekülen auf Quarzglas erhalten. Diese beträgt $D=(1\pm 0,3)\cdot 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$.

Abschließend konnte experimentell bestätigt werden, dass durch das Einbringen der Vorstruktur auch auf anderen Substrattypen und bei anderen Fulgidsubstanzen regelmäßige Dotstrukturen erhalten werden. Limitierende Faktoren dabei sind nur die Materialviskosität und die Diffusionskonstante. Beide sind über Temperaturerhöhung zu beeinflussen.

Photochrome Speicherung

Während dieser Arbeit wurden zum photochromen Schalten von Fulgidstrukturen einige grundsätzliche Experimente im konfokalen Mikroskop und im optischen Nahfeldmikroskop durchgeführt. Es wurde an deckenden Schichten und an unregelmäßig bzw. periodisch angeordneten Dotstrukturen das Speichern und Lesen von Information demonstriert. Die Ergebnisse dieser Experimente sind im Anhang (7.2) dieser Arbeit zu finden.

Ausblick

Ausgehend von den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen über die Entnetzung dünner Schichten und der Beeinflussung der Strukturbildung durch topographische Substrate sind Anknüpfungspunkte in verschiedene Richtungen denkbar.

Bezüglich der weiteren Erhöhung der Anzahldichte von Dots in periodischen Mustern sind Experimente mit Lochmustern aus entmischten Diblockcopolymeren denkbar. Bei diesen durch selektives Herauslösen gebildeten Löchern wurde von verschiedenen Gruppen [Sega01, Sido03] bereits gezeigt, dass Perioden von $D=20-25\text{nm}$ bei Lochdurchmessern von $d=10-12\text{nm}$ erreicht werden. Dies würde Dotanzahldichten im Bereich von 10^{12} Dots/inch² ermöglichen. Dabei wäre dann zu überprüfen, inwieweit die bei Strukturgrößen von 20nm und kleiner die dort dominierende Van der Waals-Wechselwirkung hilfreich oder störend die Dotbildung beeinflusst. In der parallel verlaufenden Arbeit von M. Heilig wird per optischer Nahfeldmikroskopie die optische Ansteuerung einzelner Dots in dichten Packungen untersucht [Heil07]. Eine örtliche Auflösung bis zu 30nm ist realistisch erreichbar [Mats03].

Ein weiteres Gebiet, in welchem die gezielte Sammlung und Anordnung von organischen Molekülstrukturen Anwendung finden kann, ist die molekulare Elektronik. Dort könnte es interessant sein, Energie-/Ladungsleitungseffekte innerhalb von kontrolliert produzierten Strukturen, beispielsweise in Graben- und Kreuzungsstrukturen, zu untersuchen.

Auch optisch schaltbare photonische 2D-Kristalle sind möglicherweise aus den Materialsammlungen in Lochvertiefungen realisierbar. Dazu müssten jedoch eventuell die Lochvertiefungen wesentlich tiefer geätzt werden oder photochromes Material gezielt in die tieferen, periodisch angeordneten Kanäle von porösem Silizium [Lehm93] eingebracht werden. Auch dies könnte durch Aufdampfen und dem in dieser Arbeit gezeigten, anschließenden Sammelprozess realisiert werden.

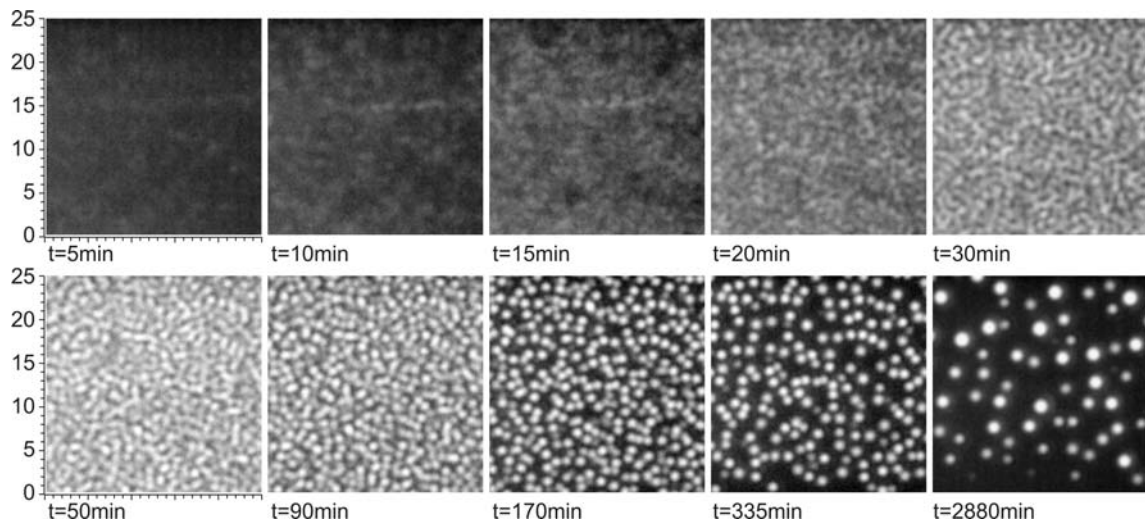
Die erhaltenen Erkenntnisse dieser Arbeit könnten ebenfalls angewendet werden, um aus anderen entnetzenden Flüssigkeiten, z.B. anderen organischen Materialien, Polymeren oder Raumtemperaturflüssigkeiten, nanoskopische Strukturen in regelmäßigen Mustern zu bilden.

7 Anhang

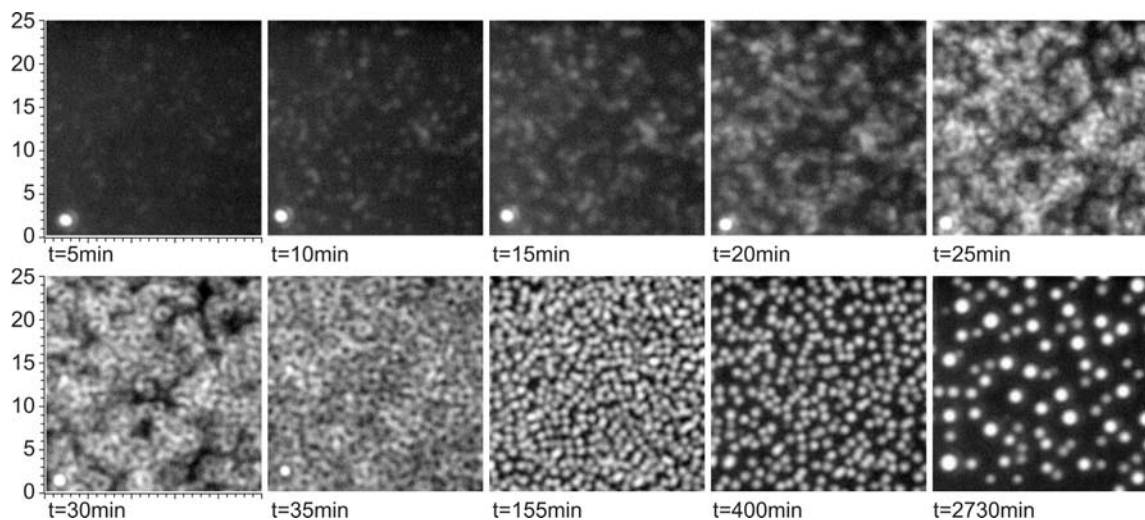
7.1 Entnetzungsverlauf von Ph-T-F-Schichten für weitere Schichtdicken h

In Kapitel 4.1.1 wurde in Abb. 4-1 der Entnetzungsverlauf von Ph-T-F-Aufdampfschichten am Beispiel von Schichten mit $h=10\text{nm}$ und $h=21\text{nm}$ vorgestellt.

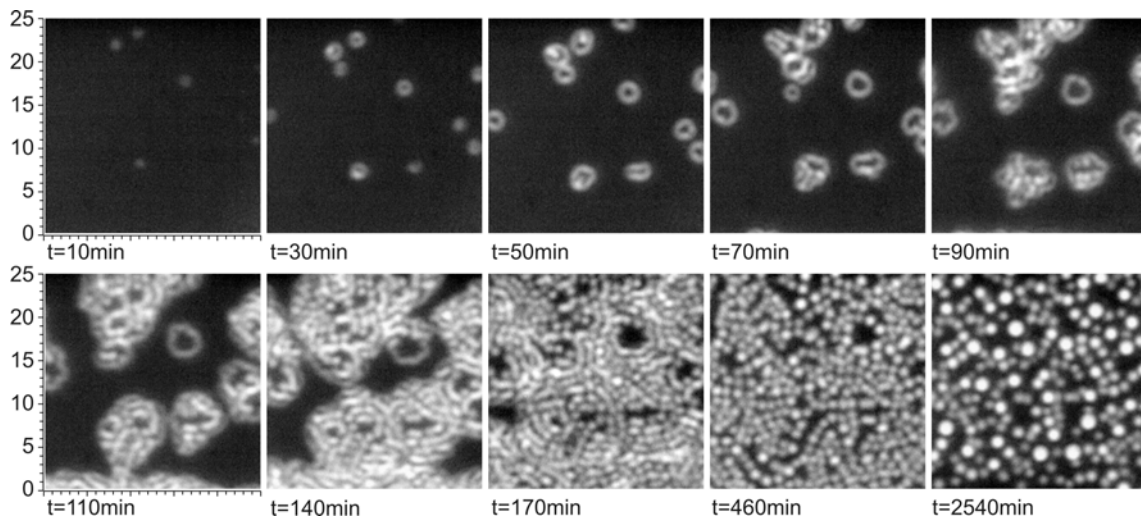
In diesem Anhang werden zum Vergleich die Entwicklungen für weitere Schichtdicken im Bereich von $h=5\text{nm}$ bis $h=18\text{nm}$ dargestellt, siehe dazu Abb. 7-1.



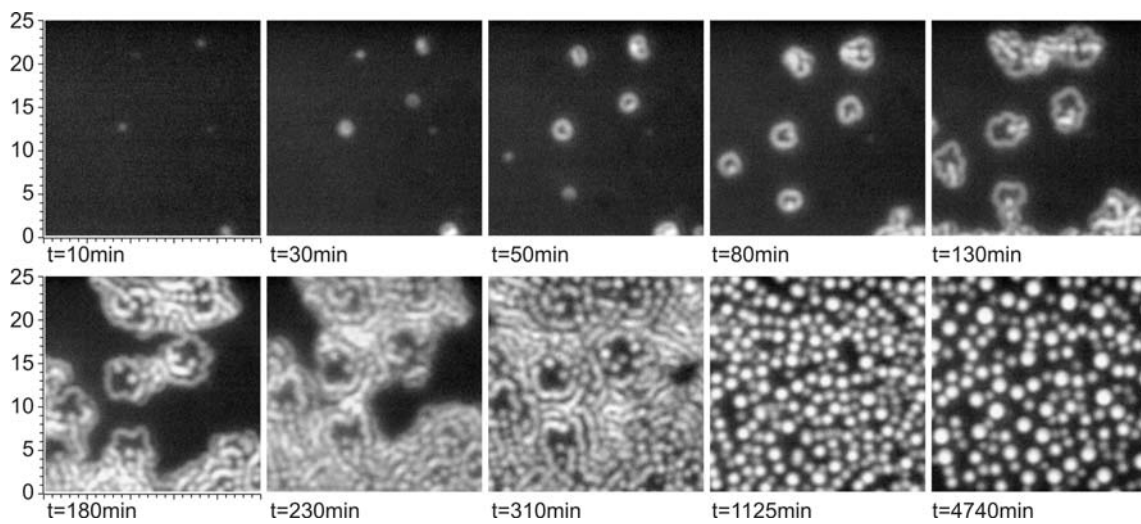
a) Schichtdicke $h=5\text{nm}$ (S115)



b) Schichtdicke $h=7,5\text{nm}$ (S122)



c) Schichtdicke $h=13\text{nm}$ (S123)



d) Schichtdicke $h=18\text{nm}$ (S119)

Abb. 7-1: Dunkelfeldmikroskopie-Bilderserien dünner Ph-T-F-Schichten verschiedener Dicke, Bildausschnitt jeweils $20 \times 20 \mu\text{m}$

7.2 Experimente zur photochromen Speicherung

In Vorgängerarbeiten durch O. Mager [Mage00] und dem Autor dieser Arbeit [Rath00] wurde demonstriert, dass sich einzelne Dotstrukturen durch Beleuchtung im SNOM gezielt zwischen den zwei isomeren Zuständen E und C der Fulgidmoleküle schalten lassen.

Zum Nachweis der Dotstrukturen wurde das durch die Probe transmittierte Licht aufgenommen. Da kleine Dotstrukturen jedoch nur sehr wenig Licht absorbieren und das Transmissionssignal zusätzlich durch Beugungs- und Streueffekte an den Dotstrukturen überlagert wird, war ein Nachweis des isomeren Schaltzustandes nicht direkt möglich. Der Zustandsnachweis erfolgte deshalb indirekt durch Errechnung der Transmissionsänderung, indem die beiden Messungen vor und nach dem Schaltvorgang voneinander subtrahiert wurden.

Die in den Vorgängerarbeiten verwendeten Dots waren um ein Vielfaches größer als die in dieser Arbeit erhaltenen periodisch angeordneten Dots, d.h. der Absorptionsanteil im Transmissionskontrast ist bei diesen Strukturen noch viel kleiner als dort. Selbst durch Differenzbildung zweier Aufnahmen wurde in [Mage00] beim Umschalten eines Dots nur ein Signal-Rausch-Verhältnis $SNR \approx 2/1$ erhalten. Bei den kleineren Dots in dieser Arbeit ist also per Transmissionsnachweis kein sinnvoller Zustandsnachweis zu erwarten.

Ein Ergebnis mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis verspricht der Nachweis per Fluoreszenz. Aus Vorarbeiten von M. Seibold [Seib94] und K. Ulrich [Ulri91] ist bekannt, dass zumindest bei Tieftemperatur einige Fulgide im C-Isomer Fluoreszenz emittieren. Auch wurden einige Fulgide speziell auf Fluoreszenzeigenschaften synthetisiert (z.B: BN-I-F von Yokoyama, Japan [Yoko00]). Wichtig für einen hohen Schaltkontrast ist dabei, dass im C-Isomer Fluoreszenz auftritt, da das C-Isomer komplett zum E-Isomer umgeschaltet werden kann und so zu erwarten ist, dass die C-Fluoreszenz vollständig ausgeschaltet werden kann. Bei dem in der Arbeit von O. Mager verwendeten TiF-Cou emittiert das angeknüpfte Coumarin im E-Isomer des Fulgids, welches sich jedoch nur bis zum photostationären Gleichgewicht von 70% C und 30% E ausschalten lässt. Diese Verbindung ist also nicht geeignet für einen kontrastreichen An/Aus-Nachweis.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde festgestellt, dass Strukturen aus Aufdampfschichten aller hier verwendeten Fulgidsubstanzen auch bei Raumtemperatur eine schwache, aber im Konfokal-Mikroskop durchaus nachweisbare Fluoreszenz im C-Isomer emittieren.

Im Folgenden werden einige grundsätzliche Experimente zum per Transmission bzw. Fluoreszenz nachgewiesenen Schaltverhalten deckender und strukturierter Aufdampfschichten vorgestellt. Weitergehende Experimente und Auswertungen zum Schalten von Dots in regelmäßiger Anordnung werden in der parallel verlaufenden Doktorarbeit von M. Heilig dokumentiert [Heil07].

7.2.1 Schreiben von Information in deckende Schichten

Zuerst werden zwei Experimente an einer deckenden Ph-T-F-Aufdampfschicht (S48, $h=20\text{nm}$) vorgestellt. Dabei wird der erhaltene Transmissionskontrast im optischen Nahfeldmikroskop mit dem Fluoreszenzkontrast im konfokalen Mikroskop verglichen.

Im optischen Nahfeldmikroskop wurde durch gezieltes Bestrahlen (Schalten) ein Buchstabe geschrieben, der anschließend durch die veränderte Transmission der Schicht nachgewiesen wurde. Im konfokalen Mikroskop wurde an derselben Aufdampfschicht die Änderung der Fluoreszenzintensität am Beispiel mehrerer geschriebener Buchstaben aufgezeigt.

Transmissionsnachweis im SNOM

Im optischen Nahfeldmikroskop wurde die deckende Aufdampfschicht durch die SNOM-Spitze beleuchtet. Der Buchstabe „H“ (6x5µm groß) wurde mit etwa 0,2µm/sec computergesteuert abgefahren ($\lambda_{C \rightarrow E} = 514,5 \text{ nm}$, $I_{C \rightarrow E} = 100 \text{ nW}$).

Durch diese Bestrahlung wurde die im C-Isomer vorliegende Schicht (Absorption im sichtbaren Bereich) lokal vollständig ins E-Isomer geschaltet (keine Absorption im Sichtbaren) und so dort die Transmission erhöht, siehe Abb. 7-2. Offensichtlich war die eingestrahelte Lichtdosis weit ausreichend, um die Schicht umzuschalten, denn die Breite der geschriebenen Buchstabenlinien ist mit etwa 1µm viel breiter als die Größe der SNOM-Apertur (etwa 200nm Durchmesser). Die geringe Intensität am Rand des Beleuchtungsspots hat ausgereicht, um die Schicht dort auch umzuschalten.

Das lokale Bestrahlen der Fulgidschicht hat dort die Transmission um etwa 8% gegenüber der unbestrahlten Fläche erhöht. Der Schaltkontrast beläuft sich also auf:

$$I_{\text{Transmission}} = \frac{I_{E\text{-Isomer}}}{I_{C\text{-Isomer}}} \approx \frac{127 \text{ kcts / s}}{117 \text{ kcts / s}} \approx 1,08 \quad (6.1)$$

Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt:

$$SNR_{\text{Transmission}} = \frac{I_{E\text{-Isomer}} - I_{C\text{-Isomer}}}{I_{\text{Rauschen}}} \approx \frac{10 \text{ kcts / s}}{8 \text{ kcts / s}} \approx 1,3 \quad (6.2)$$

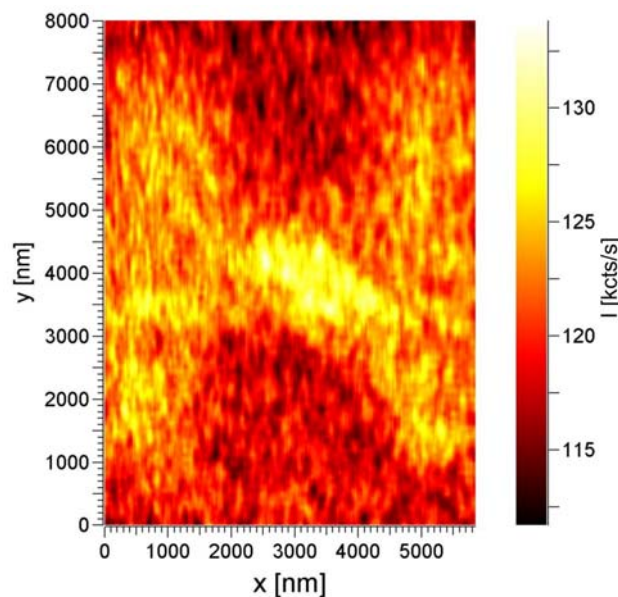


Abb. 7-2: SNOM-Aufnahme (Transmission) einer deckenden Ph-T-F-Schicht (S48, $h=20 \text{ nm}$), Intensität nach Schreiben des Buchstabens „H“ durch die Glasfasersonde ($\lambda_{C \rightarrow E} = 514,5 \text{ nm}$, $I_{C \rightarrow E} = 100 \text{ nW}$, $\sim 0,2 \mu\text{m/sec}$), Aufnahmedaten: $\lambda_{\text{ex,det}} = 514,5 \text{ nm}$, $I_{\text{ex,det}} = 100 \text{ nW}$, 5 ms/Pixel , $201 \times 101 \text{ Pixel}$

Fluoreszenznachweis im konfokalen Mikroskop

Im konfokalen Mikroskop wurde dieselbe Aufdampfschicht mit Fluoreszenznachweis untersucht. Das linke Teilbild der Abb. 7-3 zeigt die Aufdampfschicht vor der lokalen Bestrahlung beim Schreiben der Buchstaben. Die dunklen Bereiche links unten und rechts oben im Bild sind Entnetzungslöcher, wie sie aus Kapitel 4 bekannt sind. Das ursprünglich im Loch befindliche Material hat sich am Lochrand kumuliert und einen Wulst ausgebildet. Dieser erscheint hier etwas heller als die flächig mit Fulgid bedeckte Fläche. Die Aufnahmen aus Abb. 7-3 wurden alle mit den folgenden Aufnahmeparametern aufgenommen: $\lambda_{\text{ex,det}}=514,5\text{nm}$, $I_{\text{ex,det}}=20\mu\text{W}$, 2ms/Pixel , 256×256 Pixel.

Nach der Messung der linken Aufnahme wurde der konfokale Lichtspot per Computersteuerung zum Umschalten der Schicht über den Messbereich geführt. Als Vorlage diente der Text „3. PI UNI STG“, welcher mit folgenden Parametern geschrieben wurde: $\lambda_{\text{C}\rightarrow\text{E}}=514,5\text{nm}$, $I_{\text{C}\rightarrow\text{E}}=100\mu\text{W}$, $v\approx 2\mu\text{m/sec}$.

Im bestrahlten Bereich wurde dabei die Aufdampfschicht vom fluoreszierenden C-Isomer ins nicht fluoreszierende E-Isomer umgeschaltet. Dies wird im mittleren Teilbild als dunkle Buchstaben deutlich. Die Fluoreszenzintensität hat dort allerdings nicht wie erwartet auf praktisch Null abgenommen. Es ist ein Anteil von etwa 30% der ursprünglichen Intensität erhalten geblieben. Auch mit weiterer Bestrahlung lässt sich dieser Anteil nicht weiter messbar reduzieren. Die bestrahlten Buchstaben sind also vollständig ins E-Isomer geschaltet. Diese verbliebene Fluoreszenz wird in den Arbeiten von M. Heilig [Heil07] und M. Eggensperger [Egge07] ausführlich behandelt.

Der erreichte Schaltkontrast beträgt hier im Fluoreszenznachweis:

$$\Gamma_{\text{Fluoreszenz}} = \frac{I_{\text{C-Isomer}}}{I_{\text{E-Isomer}}} \approx \frac{140\text{kcts/s}}{40\text{kcts/s}} \approx 3,5 \quad (6.3)$$

Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt hierbei:

$$\text{SNR}_{\text{Fluoreszenz}} = \frac{I_{\text{C-Isomer}} - I_{\text{E-Isomer}}}{I_{\text{Rauschen}}} \approx \frac{100\text{kcts/s}}{18\text{kcts/s}} \approx 5,6 \quad (6.4)$$

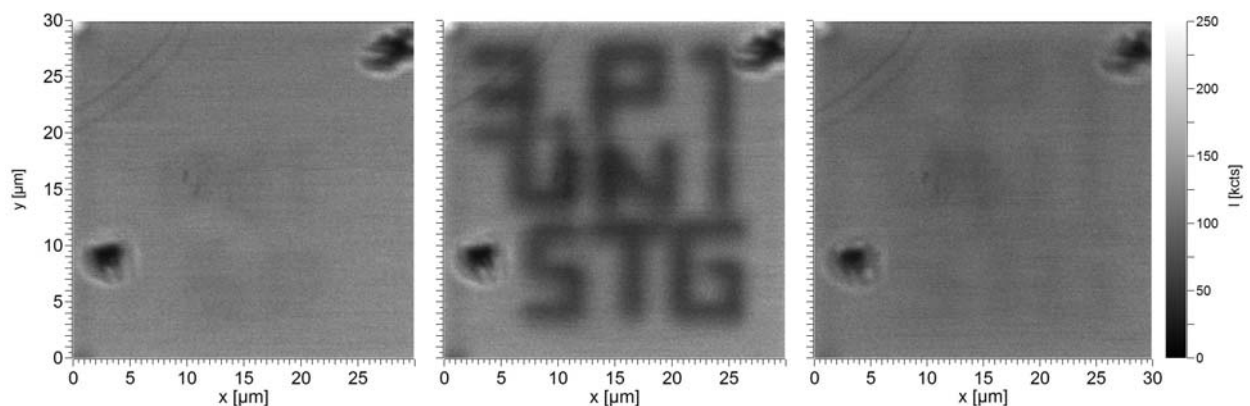


Abb. 7-3: Konfokal-Aufnahmen einer deckenden Ph-T-F-Schicht (S48, $h=20\text{nm}$). Links: Fluoreszenz der unbeschriebenen Fläche; Mitte: Geschriebene Buchstaben (ausgeschaltete Fluoreszenz); Rechts: nach UV-Bestrahlung wieder eingeschaltete Fluoreszenz

Durch flächige Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{E \rightarrow C} = 350\text{nm}$, $I_{E \rightarrow C} = 6\text{mW}$ auf 1cm^2 aufgeweitet) wurden die geschriebenen Bereiche (E-Isomer) wieder ins fluoreszierende C-Isomer geschaltet, siehe rechtes Teilbild in Abb. 7-3. Die Fluoreszenzintensität im Bildbereich hat dabei vom linken zum rechten Teilbild um etwa 10 kcts/s abgenommen.

7.2.2 Schreiben von Information in Dots und Dotmuster

Im folgenden Abschnitt werden einige Experimente zur Realisierbarkeit des Speicherns von Information in unregelmäßigen und regelmäßigen Dotmustern vorgestellt. Dabei wird, wie früher erläutert, in jedem Dot ein Bit an Information abgelegt. Um Information in den einzelnen Speicherzellen, den Dots, speichern zu können, wird ein fluoreszierender Dot (C-Isomer) als logisch „1“ und ein nicht fluoreszierender Dot (E-Isomer) als logisch „0“ definiert.

Mehrfaches Schalten eines einzelnen Dots, Nachweis per Fluoreszenz

Aus den Versuchen an deckenden Schichten ist bereits bekannt, dass der Fluoreszenznachweis im konfokalen Mikroskop geeignet ist, den isomeren Zustand lokal zu bestimmen. Hier wurde eine entnetzte Probe (S50, $h=6\text{nm}$) mit unregelmäßig angeordneten Dots im konfokalen Mikroskop untersucht. Dabei wurden folgende Messparameter verwendet: Luftobjektiv mit $NA=0,8$, $\lambda_{\text{ex,det}}=514,5\text{nm}$, $I_{\text{ex,det}}=3,6\mu\text{W}$, 256×256 Pixel mit je 1ms Integrationsdauer.

Abb. 7-4 zeigt die erhaltenen Mikroskopaufnahmen. Es ist zu erkennen, dass die einzelnen Dots gut aufgelöst werden können und je nach Dotgröße verschieden intensiv Fluoreszenz emittieren. Mit 600-1000 kcts/s ist das erhaltene Fluoreszenzsignal mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis zu detektieren (siehe Formel 6.6). Die Fluoreszenzintensität der Dots (Dot mit $d=800\text{nm}$ hat etwa 10^8 Moleküle) ist, obwohl sehr intensiv, verglichen mit den bei Einzelmolekülexperimenten mit Rodamin-Farbstoff erhaltenen Zählraten von 100-1000cts/s pro Molekül sehr schwach. Die Fluoreszenzausbeute von Ph-T-F ist also, wie aus den Vorarbeiten von K. Ulrich [Ulri91] und M. Seibold [Seib97] zu erwarten, bei Raumtemperatur sehr gering ($\ll 1\%$) aber für den Nachweis des isomeren Zustandes wegen der hohen Molekülanzahl pro Dot durchaus ausreichend.

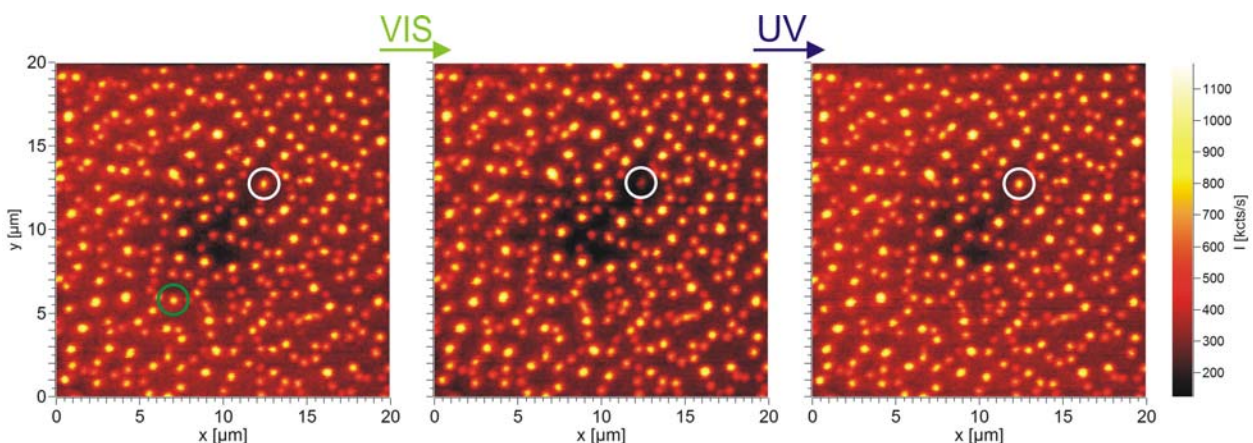


Abb. 7-4: Konfokal-Aufnahmen von Ph-T-F-Dots (S50, $h=6\text{nm}$). Der weiß umrandete Dot wurde einzeln durch Vis-Bestrahlung mit $514,5\text{nm}$ ausgeschaltet und anschließend durch flächige UV-Bestrahlung mit 350nm wieder eingeschaltet

Die Intensität der Fluoreszenz ist intensiv genug, um das Emissionsspektrum eines einzelnen Dots zu messen. Für den in Abb. 7-4 grün markierten Dot wurde die Emission mit dem „Imagin

Spectrograph 300i“ der Firma Acton Research und dem daran angebrachten LN/CCD-Detektor (Princeton Instruments) gemessen, siehe linkes Teilbild in Abb. 7-5. Dazu wurde dieser 10 Sekunden lang mit $\lambda_{\text{ex,det}}=514,5\text{nm}$ bestrahlt ($I_{\text{ex,det}}=3,6\mu\text{W}$). Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 640nm.

Zum „1“ \rightarrow „0“ Umschalten eines Dots (siehe weiß markierten Dot in Abb. 7-4) wurde dieser mit dem auch zum Auslesen verwendeten Laser 90 Sekunden lang mit $3,6\mu\text{W}$ im konfokalen Mikroskop lokal bestrahlt. Die Fluoreszenzintensität des bestrahlten Dots reduzierte sich dabei auf etwa 1/3-1/4 der ursprünglichen Zählrate. Wie bereits bei der ebenen Schicht, lässt sich die Fluoreszenz nicht komplett zum Erlöschen bringen. Durch großflächige Bestrahlung mit 350nm Laserlicht (120sec, 6mW aufgeweitet auf $d=8\text{mm}$) lässt sich die Fluoreszenz des ausgeschalteten Dots wieder erhalten ($0\rightarrow 1$).

Der erhaltene Schaltkontrast beträgt bei dem einzelnen Dot:

$$\Gamma_{\text{Fluoreszenz}} = \frac{I_{C\text{-Isomer}}}{I_{E\text{-Isomer}}} = \frac{I_{"1"}}$$

(6.5)

Dies ist vergleichbar mit dem per Fluoreszenz detektierten Schaltkontrast der deckenden Fulgidschicht. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei den Dots etwa doppelt so hoch wie bei der deckenden Schicht:

$$\text{SNR}_{\text{Fluoreszenz}} = \frac{I_{C\text{-Isomer}} - I_{E\text{-Isomer}}}{I_{\text{Rauschen}}} \approx \frac{500\text{kcts/s}}{50\text{kcts/s}} \approx 10$$

(6.6)

Um das mehrfache Speichern von Information in einem Dot zu demonstrieren, wurde dieser 5 Zyklen ($1\rightarrow 0\rightarrow 1$) umgeschaltet. Im Verlauf dieser Zyklen nimmt die maximale Fluoreszenzintensität um etwa 40% ab.

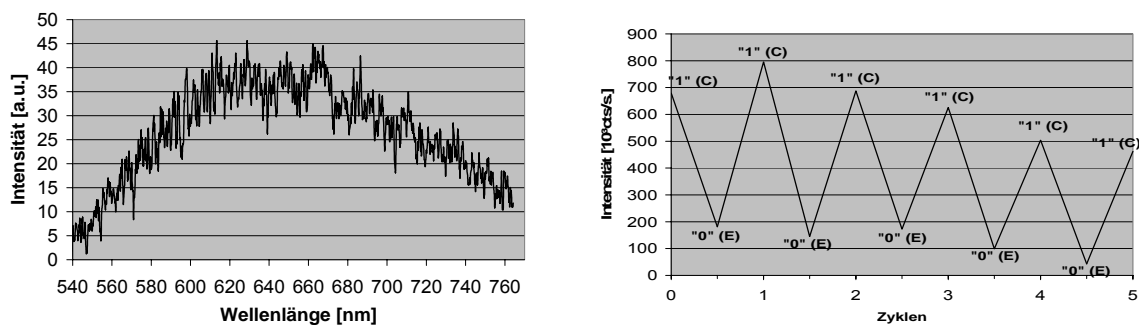


Abb. 7-5: Links: Fluoreszenzspektrum des grün markierten Dots aus der linken Aufnahme von Abb. 7-4; rechts: Intensität des weiß markierten Dots über 5 Schaltzyklen

Test des Fluoreszenznachweises am regelmäßigen Dotmuster

An regelmäßig angeordneten Lochdots wurde in Zusammenarbeit mit M. Heilig zunächst im konfokalen und im Nahfeldmikroskop getestet, ob die gleichförmigen und dicht gepackten Lochdots auch im Fluoreszenznachweis aufgelöst und gleichförmig abgebildet werden. Regelmäßige Dotmuster mit $d=420\text{nm}$, $D=800\text{nm}$ lassen sich im konfokalen Mikroskop gut abbilden. Jeder Lochdot ist deutlich von den angrenzenden Nachbardots zu trennen, siehe linke Aufnahme in Abb. 7-6. Die Dotzwischenräume zeigen nur etwa 10% der Intensität der Dots. Die Messpa-

parameter dieser Aufnahme sind: Objektiv mit $NA=0,7$, $\lambda_{ex,det}=514,5nm$, $I_{ex,det}=20\mu W$, 200×200 Punkte mit je 1ms Integrationsdauer. Die Fluoreszenzintensität der Dots ist über alle Dots sehr gleichförmig, was die gleichmäßige Füllung der Lochvertiefungen des Musters mit dem Füllgrad $F \approx 0,5$ (S95, $h=10nm$) gut wiedergibt. Der Vergleich mit Aufdampfschichten verschiedener Schichtdicke zeigt, dass die Fluoreszenzintensität ungefähr linear mit dem Füllgrad skaliert.

Dichter gepackte Dotmuster lassen sich mit dem vorhandenen Objektiv ($NA=0,7$) nicht im konfokalen Mikroskop auflösen und die Verwendung von Olimmersionsobjektiven ist wegen des dicken ($0,5mm$) Substrats nicht möglich. Unter Verwendung der optischen Nahfeldmikroskopie lassen sich jedoch die dichteren Dotmuster auflösen, siehe rechte Aufnahme in Abb. 7-6 (Dotmuster mit $d=200nm$, $D=400nm$). Auch hierbei wird die sehr gleichförmige Lochfüllung (hier $F \sim 1$) im optischen Bild gut wiedergegeben. Messparameter der Nahfeld-Aufnahme sind: Nahweisobjektiv $NA=0,7$, $\lambda_{ex,det}=514,5nm$, $I_{ex,det}=100\mu W$ in der SNOM-Faser, Transmission der Spitze: $T \approx 10^{-3}$, 400×400 Punkte mit je 10ms Integrationsdauer.

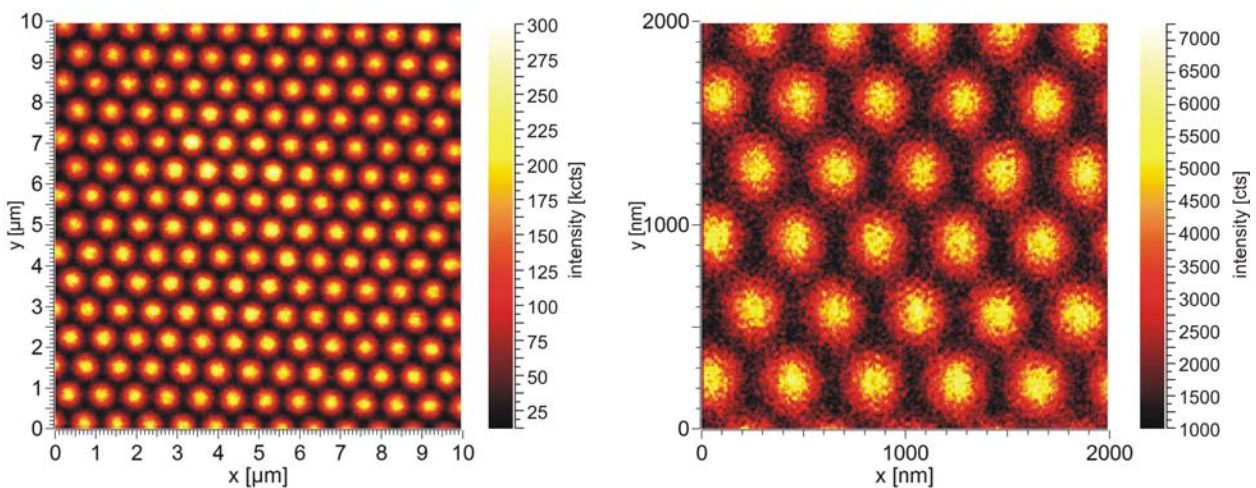


Abb. 7-6: Links: Konfokal-Aufnahme des periodischen Dotmusters $d=420nm$, $D=800nm$, rechts: SNOM-Aufnahme des periodischen Dotmusters $d=200nm$, $D=400nm$.

Programmgesteuertes Schreiben von Information in regelmäßig angeordnete Dots

Die regelmäßige Anordnung der Dots ermöglicht die Berechnung der Positionen aller Dots, wenn die Position eines Dots und die Orientierung des Musters bekannt sind. Dies ist für jegliche Datenspeicherung unbedingt notwendig

Mit Hilfe einer von M. Heilig realisierten Computersteuerung [Heil07] ist es möglich, jeden beliebigen Dot gezielt anzufahren, für die gewünschte Dauer zu bestrahlen und Information zu speichern. Zur Demonstration dieser Möglichkeit wurde anlässlich der Tagung NFO9 (2006 in Lausanne) der Schriftzug „NFO9“ mit dem konfokalen Mikroskop in das Dotmuster ($d=420nm$, $D=800nm$) geschrieben, siehe Abb. 7-7. Jeder Dot des Buchstabenmusters wurde dazu 30 Sekunden lang mit $I_{C \rightarrow E}=40\mu W$ Laserlicht ($\lambda_{C \rightarrow E}=514,5nm$) durch das Objektiv des konfokalen Mikroskops bestrahlt und so die Fluoreszenz ausgeschaltet ($1 \rightarrow 0$). Das dem Buchstabenmuster entsprechende Bit-Array ist in Abb. 7-7 rechts dargestellt.

Es zeigt sich, dass einzelne Dots in dichter Packung umgeschaltet werden können, ohne dass die direkten Nachbardots auch ausgeschaltet werden. Der erreichte Schaltkontrast beträgt hier im regelmäßigen Muster:

$$\Gamma_{\text{Fluoreszenz}} = \frac{I_{\text{C-Isomer}}}{I_{\text{E-Isomer}}} = \frac{I_{n1^n}}{I_{n0^n}} \approx \frac{260 \text{ kcts/s}}{65 \text{ kcts/s}} \approx 4 \quad (6.7)$$

Dieser Kontrast ist vergleichbar mit den Schaltkontrasten der Speicherexperimente in deckender Schicht und einzelnen Dots auf ebenem Substrat. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist, wie bei den anderen Dots, etwa doppelt so hoch wie bei der deckenden Schicht:

$$\text{SNR}_{\text{Fluoreszenz}} = \frac{I_{\text{C-Isomer}} - I_{\text{E-Isomer}}}{I_{\text{Rauschen}}} \approx \frac{195 \text{ kcts/s}}{20 \text{ kcts/s}} \approx 10 \quad (6.8)$$

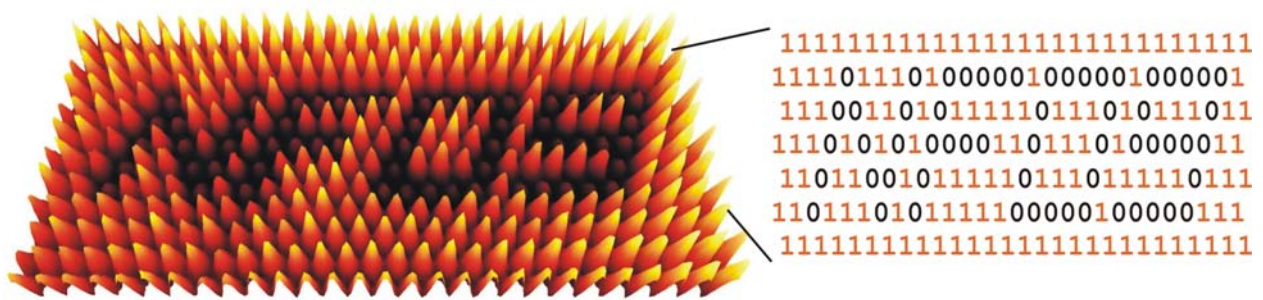


Abb. 7-7: Gespeichertes Textmuster im periodischen Dotmuster $d=420\text{nm}$, $D=800\text{nm}$. Erstellt anlässlich der Tagung NFO9. Bildausschnitt: $22 \times 7,5 \mu\text{m}$ ($340 \times 150 \text{pixel}$), Farbskala entspricht 30kcts/s - 340kcts/s

7.2.3 Vorexperiment mit einem stärker fluoreszierenden Fulgid (BN-I-F)

Die Anzahl der Moleküle in Lochdots skaliert bei Füllgraden $F=1$ quadratisch mit dem Durchmesser der Löcher. Da zum gezielten Umschalten und zum Auslesen eines Dots der gesamte Dot beleuchtet wird, nimmt die Intensität der zum Nachweis des Speicherzustands verwandten Fluoreszenz dieser Dots ebenfalls quadratisch mit dem Lochdurchmesser ab. Dies hat zur Folge, dass mit Erhöhung der Flächenanzahldichte bei den dichter gepackten Mustern kleinerer Dots der Nachweis des Speicherzustands zunehmend schwieriger wird. Es sind also photochrome Substanzen mit höherer Fluoreszenzausbeute notwendig.

Y. Yokoyama aus Japan hat einige Fulgide speziell mit erhöhter Fluoreszenzausbeute hergestellt [Yoko00]. BN-I-F, welches in dieser Arbeit zur Verfügung stand, hat bei Anregung um 470nm eine Fluoreszenzausbeute von 1%. Gemäß Vergleichsuntersuchungen in Polymermatrix durch M. Eggenberger [Egge07] emittiert BN-I-F damit etwa 100-mal so intensiv wie Ph-T-F.

Auch BN-I-F emittiert bei Raumtemperatur im C-Isomer, hat aber wie Ph-T-F eine geringe Rest-Emission nach Umschalten ins E-Isomer. Diese ist aber in PMMA nur etwa 5% so intensiv wie die Emission im C-Isomer [Egge07]. Der zu erwartende Schaltkontrast zwischen Zustand „1“ (C-Isomer) und Zustand „0“ (E-Isomer) sollte also bei $\Gamma_{\text{Fluoreszenz}} \approx 20$ liegen.

Neben der Fluoreszenzausbeute ist ein weiterer wichtiger Faktor für die Einsatztauglichkeit in Speichersystemen die Anzahl der erreichbaren Umschaltzyklen (siehe Kapitel 2.2). In Kapitel

7.2.2 wurde bei einem Ph-T-F-Dot beobachtet, dass nach 5 Umschaltzyklen die Fluoreszenzintensität um 40% abgenommen hat.

Für BN-I-F wurde das wiederholte Umschalten im Lösungsansatz getestet. Dazu wurde in einer 1mm dicken Küvette BN-I-F in Toluol mit einer Konzentration von $c=7,6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ angesetzt. Dies entspricht etwa einer optischen Dichte von $OD=0,5$ bei $\lambda=470\text{nm}$. Zum Umschalten $1 \rightarrow 0$ wurde die Küvette von 3 LEDs mit $\lambda_{C \rightarrow E}=470\text{nm}$ Emission (B3B-447 IX, je 20mA) 8 Sekunden lang bestrahlt und zum Umschalten $0 \rightarrow 1$ wurden 3 LEDs mit $\lambda_{E \rightarrow C}=385\text{nm}$ Emission (LED385-4, je 20mA) für 2 Sekunden auf die Probe gerichtet.

Zum Auslesen des Molekülzustands wurden die $\lambda_{\text{det,ex}}=470\text{nm}$ -LEDs mit 2mA betrieben. Das Fluoreszenzlicht wurde mit einem Longpass-500nm-Filter (Optic Techn. 6442) vom Anregungslicht abgetrennt und mit einem Photomultiplier (EMI 9816) als Strom detektiert (Mittelung über 1s).

Die Fluoreszenz der BN-I-F-Lösung wurde über 10000 Umschaltzyklen $1 \rightarrow 0 \rightarrow 1$ verfolgt. Ein-tausend dieser Zyklen sind in Abb. 7-8 dargestellt. Da die Emission der Leuchtdioden spektral sehr weit reicht, wird trotz des Kantenfilters auch ohne Fluoreszenz der Probe ein gewisser Intensitätswert gemessen (Untergrund). Die Amplitude A des Schaltsignals ($A=I_1-I_0$) nimmt über die dargestellten 1000 Zyklen nur sehr gering ab (etwa 5%). Selbst nach 10000 Zyklen ist die Amplitude noch bei etwa 75% des ursprünglichen Wertes.

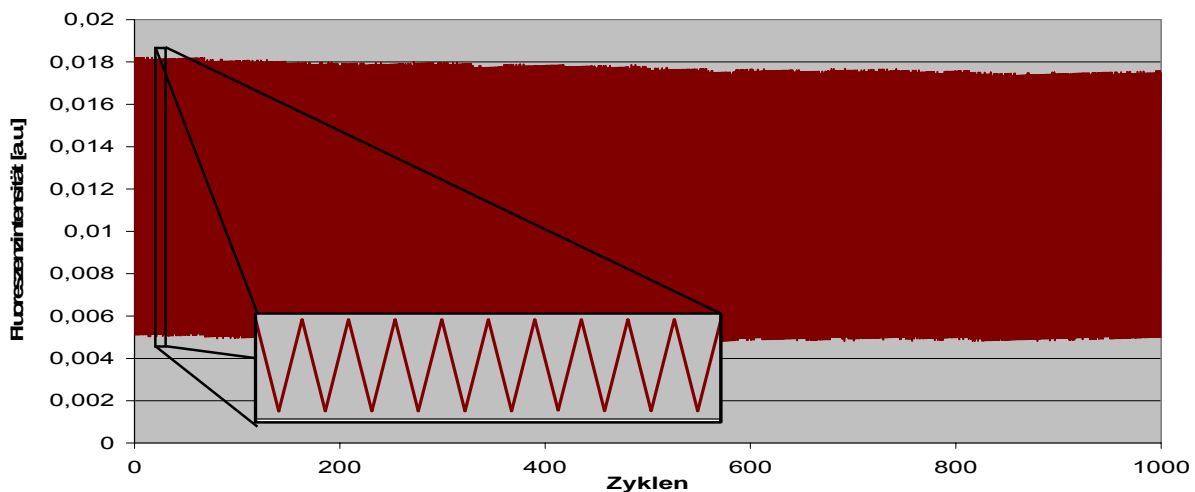


Abb. 7-8: Fluoreszenzintensität von BN-I-F in Toluol angeregt mit LEDs ($\lambda_{\text{ex,det}}=470\text{nm}$), 1000 Schaltzyklen $1 \rightarrow 0 \rightarrow 1$. Ausschnitt: 10 Zyklen zur besseren Sichtbarkeit herausgegriffen

7.2.4 Zusammenfassung

Sowohl an deckenden Schichten als auch an unregelmäßig bzw. periodisch angeordneten Dotstrukturen wurde das Speichern und Lesen von Information demonstriert. An Dotstrukturen wurde mehrfaches Speichern und Löschen eines Bits gezeigt.

Durch die Verwendung der Fluoreszenzemission des C-Isomers zum Nachweis des isomeren Zustands wird sowohl bei deckenden Schichten, als auch bei Dotstrukturen ein wesentlich höherer Schaltkontrast erzielt als beim Nachweis per Absorption.

Das für die Herstellung der meisten Aufdampfschichten verwendete Ph-T-F emittiert jedoch in fester Phase wider Erwarten auch im E-Isomer Fluoreszenz. Dies reduziert den für C-Fluoreszenz erwarteten optimalen 1/0-Schaltkontrast auf einen Wert von $\Gamma_{\text{Fluoreszenz}} \approx 3,5$. Auch nimmt die Fluoreszenzemission der Dots nach einigen Schaltzyklen bereits deutlich ab. Durch die Verwendung von Schutzbeschichtungen (z.B. PPX) auf den Dot-Mustern könnte sich die Stabilität deutlich verbessern lassen. Dabei wären Dotmuster mit Füllgrad $F=1$ am besten geeignet, da diese eine ebene und glatte Beschichtung zulassen.

Auf der Suche nach besser geeigneten photochromen Substanzen mit stärkerer Fluoreszenz und besserem 1/0-Kontrast wurden einige Testexperimente mit BN-I-F von Y. Yokoyama [Yoko00] unternommen. Dabei wurde in Lösung eine hohe Reversibilität des Schaltvorgangs nachgewiesen (>10000 Zyklen). Auch der Schaltkontrast ist mit $\Gamma_{\text{Fluoreszenz}} > 20$ [Egge07] deutlich besser. Ausführliche Untersuchungen zum Fluoreszenzverhalten von Fulgiden finden sich in der kürzlich abgeschlossenen Arbeit von M. Eggersperger [Egge07].

7.3 Verwendete Symbole und Abkürzungen

Allgemeines

Symbol	Einheit	Bedeutung
x,y	[m]	Koordinatenachsen in der Probenebene
z	[m]	Koordinatenachse senkrecht zur Probenebene
O	[m ²]	Oberfläche
V	[m ³]	Volumen

Substrate und Substanzen

Abkürzung	Bedeutung
Si	Silizium
SiO ₂	Silizium-Oxid (Oxidschicht auf Silizium-Substrat)
GaAs	Gallium-Arsenid
NaCl	Natriumchlorid
PS	Polystyrol
PMMA	Polymethylmethacrylat
XL11-XL32	Strukturierte Quarzglas-Substrate, hergestellt von der Firma XLith GmbH in Ulm
SaM3, V2aN1, V2aN2	Strukturierte Silizium-Substrate, hergestellt von der Gruppe Sauer (Uni Ulm)
BN-I-F	Binaphtol condensed Indolyl-Fulgid
F-F	Furyl-Fulgid
F-Ad-F	Furyl-Adamantyliden-Fulgid
F-DCP-F	Furyl-Dicyclopropyl-Fulgid
Ph-T-F	Phenyl-Thiophen-Fulgid
T-F	Thiophen-Fulgid
C	C-Isomer, z.B. Ph-T-F _C
E	E-Isomer
Z	Z-Isomer

Oberflächenbenetzung und –Entnetzung, Aufdampfschichten

Symbol	Einheit	Bedeutung
Θ	[°]	Gleichgewichtskontaktwinkel nach Young
A	[°]	Kontaktwinkel an einer konvexen Kante
σ _{lv}	[J/m ²]	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Dampf
σ _{sv}	[J/m ²]	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Dampf
σ _{sl}	[J/m ²]	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit
A _{lv}	[m ²]	Größe der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf
A _{sl}	[m ²]	Größe der benetzten Grenzfläche
l	-	Flüssigkeit (<i>liquid</i>)
s	-	Substrat (<i>substrate</i>)

Symbol	Einheit	Bedeutung
v	-	Dampf/Vakuum (<i>vapor</i>)
S	[J/m ²]	Spreitkoeffizient
$\Phi(h)$	[J/m ²]	Effektives Grenzflächenpotential
G	[J]	Gibb'sche freie Energie
A	[J]	Hamaker-Konstante (Van der Waals-Wechselwirkung)
H	[m]	Dicke des Flüssigkeitsfilms bzw. der aufgedampften Schicht
h_{eq}	[m]	Gleichgewichtsfilmstärke (Minimum des eff. Grenzflächenpotentials)
P	[bar]	Druck, hier Laplace-Druck einer gekrümmten Oberfläche
R_1, R_2	[m]	Hauptkrümmungsradien einer gekrümmten Oberfläche
T	[°K] oder [°C]	Temperatur
T_g	[°K]	Temperatur des Glasübergangs
K^{-1}	[m]	Kapillarlänge
λ_s	[m]	Spinodale Wellenlänge
N	[1/m ²]	Anzahldichte der Aufreißstellen bei der Entzersetzung
t_R	[s]	Rupture time
\bar{D}	[m]	Mittlerer Lochabstand
H	[Pa s]	Viskosität
F U χ	-	Minkowski-Maße
$F_{K,tr}/l$	[N/m]	Kapillarkraft pro Länge der Kontaktlinie, die auf der trockenen Seite des Wulstes angreift
$F_{K,nass}/l$	[N/m]	Kapillarkraft pro Länge der Kontaktlinie, die auf der nassen Seite des Wulstes angreift
v_{Loch}	[m/s]	Wachstumsgeschwindigkeit des Lochdurchmessers
v_{Wulst}	[m/s]	Bewegungsgeschwindigkeit eines Wulstes
w	[m]	Wulstbreite
A_{Wulst}	[m ²]	Querschnittsfläche des Wulstes
b	[m]	Sliplänge
Ca	-	Kapillarzahl
r	[m]	Dotradius (Substratebene)
d	[m]	Dotdurchmesser (Substratebene)

Strukturierte Substrate

Symbol	Einheit	Bedeutung
D	[m]	Strukturperiode
d	[m]	Loch-/Pfortendurchmesser, Graben-/Stegbreite
$h_{\text{Ätz}}$	[m]	Geätzte Tiefe
h_{Dot}	[m]	Strukturhöhe über der Substratfläche bzw. Unterfüllungstiefe
F	-	Füllgrad von Vertiefungen
V_{Loch}	[m ³]	Volumen eines geätzten Loches

Symbol	Einheit	Bedeutung
V_{Dot}	[m ³]	Volumen eines Dots bzw. einer Materialsammlung in einer Vertiefung
p_{Graben}	[bar]	Laplace-Druck im mit Material gefüllten Graben / an der Kreuzung
p_{Kreuzung}		
D	[cm ² /s]	Diffusionskonstante

Optik und Speicherexperimente

Symbol	Einheit	Bedeutung
Λ	[nm]	Optische Wellenlänge
NA	-	Numerische Apertur
$\Gamma_{\text{Transmission}}$	-	Schaltkontrast bei Transmissions-Nachweis
$\Gamma_{\text{Fluoreszenz}}$	-	Schaltkontrast bei Fluoreszenz-Nachweis
SNR	-	Signal-Rausch-Verhältnis
$\lambda_{C \rightarrow E}$	[nm]	Schaltwellenlänge für die Reaktion C → E
$\lambda_{E \rightarrow C}$	[nm]	Schaltwellenlänge für die Reaktion E → C
$\lambda_{\text{ex,det}}$	[nm]	Anregungswellenlänge zum Schaltnachweis
$I_{C \rightarrow E}$	[W]	Eingestrahle Leistung für die Reaktion C → E
$I_{E \rightarrow C}$	[W]	Eingestrahle Leistung für die Reaktion E → C
$I_{\text{ex,det}}$	[W]	Eingestrahle Leistung zum Schaltnachweis

Literaturverzeichnis

- [Atas95] Y. Atassi, J.A. Delaire, K. Nakatani: *Coupling between photochromism and second-harmonic generation in spiropyran- and spirooxazine-doped polymer films*, J. Phys. Chem. 99, 16320-16326 (1995).
- [Bart96] N.C. Bartelt, W. Theis, R.M. Tromp: *Ostwald ripening of two-dimensional islands on Si(001)*, Phys. Rev. B 54 (16), 11741-11751 (1996).
- [Bate90] F.S. Bates: *Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment*, Annual Rev. Phys. Chem. 41, 525-557 (1990).
- [Beck03] J. Becker, G. Grün, R. Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K.R. Mecke, R. Blossey: *Complex Dewetting Scenarios Captured by Thin-Film Models*, Nat. Mat. 2, 59-63 (2003).
- [Binn86] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber: *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. 56, 930-933 (1986).
- [Birg90] R.R. Birge: *Photophysics and molecular electronic applications of the rhodopsins*, Annu. Rev. Phys. Chem. 41, 683-733 (1990).
- [Bisc96] J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus, and P. Leiderer: *Dewetting Modes of Thin Metallic Films: Nucleation of Holes and Spinodal Dewetting*, Phys. Rev. Lett. 77(8), 1536-1539 (1996).
- [Brak05] K. Brakke: *The Surface Evolver V2.26 (Aug. 2005)*, Software. Download unter: <http://www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/evolver/evolver.html> (2005).
- [Brin02] M. Brinkmann, R. Lipowski: *Wetting morphologies on substrates with striped surface domains*, J. Appl. Phys. 92 (8), 4296-4306 (2002).
- [Brin04] M. Brinkmann, R. Blossey: *Blobs, channels and "cigars": Morphologies of liquids at a step*, Eur. Phys. J. E 14, 79-89 (2004).
- [Broc90] F. Brochard Wyart, J. Daillant: *Drying of solids wetted by thin liquid films*, Can. J. Phys. 68, 1084-1088 (1990).
- [Broc92] F. Brochard-Wyart, C. Redon: *Dynamics of liquid rim instabilities*, Langmuir 8, 2324-2329. (1992)
- [Broc94] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, H. Hervert, C. Redon: *Wetting and Slippage of Polymer Melts on Semi-ideal Surfaces*, Langmuir 10, 1566-1572 (1994).
- [Chak67] B.K. Chakraverty: *Grain size distribution in thin films – I. Conservative systems*, J. Phys. Chem. Solids, 28, 2401-2412 (1967)
- [DeHo91] R.T. DeHoff: *A Geometrically General Theory of Diffusion Controlled Coarsening*, Acta Metall. Mater. 39 (10), 2349-2360 (1991).
- [Diet05] S. Dietrich, M.N. Popescu, M. Rauscher: *Wetting on structured substrates*, J. Phys.: Condens. Matter 17, S577-S593 (2005).

- [Duer89] H. Dürr: *Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie: 1,5-Elektrocyclisierung von heteroanalogen Pentadienyl-Anionen als Basis eines neuartigen Systems*, Angew. Chem. 101, 427-445 (1989).
- [Egge07] M. Eggensperger: *Energierelaxation fluoreszierender Fulgide*, Diplomarbeit 3. Phys. Institut Universität Stuttgart (2007).
- [Fetz05] R. Fetzner, K. Jacobs, A. Münch, B. Wagner, T.P. Witelski: *New Slip Regimes and the Shape of Dewetting Thin Liquid Films*, Phys. Rev. Lett. 95, 127801 (2005).
- [Fetz06] R. Fetzner, M. Rauscher, A. Münch, B.A. Wagner, K. Jacobs: *Slip-controlled thin film dynamics*, Europhys. Lett. 75, 638-645 (2006).
- [Gau99] H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, R. Lipowski: *Liquid morphologies on structured surfaces: From microchannels to microchips*, Science 283, 46-49 (1999).
- [Gibb06] J.W. Gibbs, "Scientific Papers" Vol.1, 326 (1906). Dover Reprint, Dover, New York (1961).
- [Gier05] A.L. Giermann, C.V. Thompson: *Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles*, Appl. Phys. Lett. 86, 121903 (2005).
- [Glaz92] A.P. Glaze, H.G. Heller, J. Whittall: *Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 7. (E)-Adamantylidene-[1-(2,5-dimethyl-3-furyl)ethylidene]succinic anhydride and derivatives: model photochromic compounds for optical recording media*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 591-594 (1992).
- [Gobr74] H. Gobrecht (Hrsg.) *Bergmann-Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik Band III*, de Gruyter, 6. Aufl. (1974).
- [Gree03] P.F. Green, V. Ganesan: *Dewetting of Polymeric Films: Unresolved Issues*, Eur. Phys. J. E 12, 449-454 (2003).
- [Gugl90] R. Guglielmetti: *4n+2 Systems: Spiropyrans*. In H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Hrsg.): *Photochromism - Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 314-466 (1990).
- [Hama96] M. Hamano, M. Irie: *Rewritable near-field optical recording on photochromic thin films*, Jpn. J. Appl. Phys. 35(3), 1764-1767 (1996).
- [Hand97] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port, H.C. Wolf: *Dynamics of the Cyclization Reaction in Photochromic Furyl Fulgides*, J. Phys. Chem. 101, 502-506 (1997).
- [Heil07] M. Heilig, Doktorarbeit in Vorbereitung, 3. Phys. Institut Universität Stuttgart (2007).
- [Hell81] H.G. Heller, S. Oliver: *Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 1. Rearrangement reactions of (E)- α -3-furylethylidene(isopropylidene)succinic anhydride*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 197-201 (1981).
- [Hell83] H.G. Heller: *Organic fatigue-resistant photochromic imaging materials*, IEEE Proc. 130(5), 209-211 (1983).
- [Henn98] M. Hennrich: *Kurzzeitspektroskopie an Fulgiden in fester Umgebung*, Diplomarbeit 3. Phys. Institut Universität Stuttgart (1998).

- [Herm98] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, S. Schlagowski: *Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films*, Science 282, 916-919 (1998).
- [Herm01] S. Herminghaus, K. Jacobs, R. Seemann: *The Glass Transition of Thin Polymer Films: Some Questions, and a Possible Answer*, Eur. Phys. J. E 5, 531-538 (2001).
- [Herm02] S. Herminghaus, R. Seemann, K. Jacobs: *Generic Morphologies of Viscoelastic Dewetting Fronts*, Phys. Rev. Lett. 89 (5), 056101 (2002).
- [Herm03] S. Herminhaus, K. Jacobs, R. Seemann: *Viscoelastic Dynamics of Polymer Thin Films and Surfaces*, Eur. Phys. J. E 12, 101-110 (2003).
- [Hige83] D. Higelin, H. Sixl: *Spectroscopic studies of the photochromism of N-salicylidene-aniline mixed crystals and glasses*, Chem. Phys. 77, 391-395 (1983).
- [Hirs50] Y. Hirshberg: *Photochromie dans la serie de la bianthrone*, Compt. Rend. Acad. Sci. 231, 903 (1950).
- [Hirs56] Y. Hirshberg: *Reversible Formation and eradication of colors by irradiation at low temperatures. A photochemical memory model*, J. Am. Chem. Soc. 78, 2304-2312 (1956).
- [Houg80] D.B. Hough, L.R. White: *The calculation of hamaker constants from lifshitz theory with applications to wetting phenomena*, Adv. Coll. Intf. Sci. 14, 3-41 (1980).
- [Irie88] M. Irie, M. Mohri: *Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives*, J. Org. Chem. 53, 803-808 (1988).
- [Irie00] M. Irie (Editor): *Photochromism: Memories and Switches*, Chem. Rev. 100 (5), Spezialausgabe über Photochrome (2000).
- [Isra92] J. Israelachvili: *Intermolecular & Surface Forces*, 2. Auflage, Kapitel 11, Academic Press Limited London (1992).
- [Jaco00] K. Jacobs, R. Seemann, K. Mecke: *Dynamics of Structure Formation in Thin Liquid Films: A Special Spatial Analysis*, Kapitel aus *Lecture Notes in Physics*, Vol. 554, 72-90, Springer Berlin, New York (2000).
- [Jaco98a] K. Jacobs, S. Herminghaus, K.R. Mecke: *Thin Liquid Polymer Films Rupture via Defects*, Langmuir 14, 965-969 (1998).
- [Jaco98b] K. Jacobs, R. Seemann, G. Schatz, S. Herminghaus: *Growth of Holes in Liquid Films with Partial Slippage*, Langmuir 14, 4961-4963 (1998).
- [Jaco99] K. Jacobs, S. Herminghaus: *Strukturbildung in dünnen Filmen*, Phys. Blätter 55 (12), 35-40 (1999).
- [Kane88] A.Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki, R. Matsushima: *Photochemical fatigue resistances and thermal stabilities of heterocyclic fulgides in PMMA film*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61(10), 3569-3573 (1988).
- [Karg01] K. Kargupta, A. Sharma: *Templating of Thin Films Induced by Dewetting on Patterned Surfaces*, Phys. Rev. Lett. 86 (20), 4536-4539 (2001).

- [Kedd94] J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory: *Size-Dependant Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films*, Europhys. Lett. 27 (1), 59-64 (1994).
- [Kell03] G. Kellermann, A.F. Craievich, *Isothermal aggregation of Bi atoms embedded in a soda borate glass: Coarsening of liquid nanodroplets and atomic diffusion*, Phys. Rev. B. 67, 085404 (2003)
- [Kim03] Y.S. Kim, H.H. Lee: *Selective Dewetting for General Purpose Patterning*, Adv. Mater. 15 (4), 332-334 (2003).
- [Kim04] S.H. Kim, M.J. Misner, T.P. Russell: *Solvent-Induced Ordering in Thin Film Diblock Copolymer/Homopolymer Mixtures*, Adv. Mater. 16 (23-24), 2119-2123 (2004).
- [Kira04] S. Kiravittaya, H. Heidemeyer, O.G. Schmidt: *Growth of three-dimensional quantum dot crystals on patterned GaAs (0 0 1) substrates*, Physica E 23, 253-259 (2004).
- [Klin98] T. Klingler: *Optisches Schalten von Fulgiden in UHV-Aufdampfschichten*, Diplomarbeit, 3. Phys. Institut, Universität Stuttgart (1998).
- [Land91] L.D. Landau, E.M. Lifshitz: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 6 Hydrodynamik*, 5., überarb. Aufl., Berlin, Akademie-Verlag (1991).
- [Lang02] D. Langbein: *Capillary Surfaces*, 1. Auflage, Kapitel 7, 149-177, Springer Berlin (2002).
- [Laug05] E. Lauga, M.P. Brenner, H. A. Stone: *Microfluidics: The No-Slip Boundary Condition*, arXiv:cond-mat/0501557 v3 (2005), oder: Kapitel 15 aus: *Springer Handbook of Experimental Fluid Dynamics*, Ed. J.Foss, C. Tropea, A. Yarin, Springer, New-York (2007)
- [Lehm93] V. Lehmann: *The physics of macropore formation in low doped n-type silicon*, J. Electrochem. Soc. 140(10), 2836-2843 (1993).
- [Leno86] C. Lenoble, R.S. Becker: *Photophysics, photochemistry, and kinetics of photochromic fulgides*, J. Phys. Chem. 90, 2651-2654 (1986).
- [Lenz98] P. Lenz, R. Lipowski: *Morphological Transitions of Wetting Layers on Structured Surfaces*, Phys. Rev. Lett. 80 (9), 1920-1923 (1998).
- [Lenz99] P. Lenz: *Wetting phenomena on structured surfaces*, Adv. Mater. 11(18), 1531-1534 (1999).
- [Leon02] M. Leonhardt: *UHV-Aufdampfschichten von PTCDA: Korrelation von optischer Spektroskopie und Schichtaufbau*, Doktorarbeit 3. Phys. Inst. Uni Stuttgart (2002).
- [Li94] H.-Y.S. Li, D. Psaltis: *Three-dimensional holographic disks*, Appl. Opt. 33(17), 3764-3774 (1994).
- [Lian99] Y. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis: *Solvent and ring substitution effect on the photochromic behavior of fluorescent 2-indolyfulgide derivatives*, J. Photochem. Photobiol. A 125, 79-84 (1999).
- [Lifs61] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov: *The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions*, J. Phys. Chem. Solids 19 (1/2), 35-50 (1961).

- [Lipo01] R. Lipowski: *Structured Surfaces and morphological wetting transitions*, Intf. Sci. 9, 105-115 (2001).
- [Mack00] O. Mack: *Aufwachsverhalten und optische Eigenschaften von Fulgid-Aufdampfschichten*, Diplomarbeit 3. Phys. Inst. Uni Stuttgart (2000).
- [Mage00] O. Mager: *Nahfeldoptische Untersuchungen zum lokalen Schaltverhalten photochromer Fulgide*, Doktorarbeit, 3. Phys. Institut, Universität Stuttgart (2000).
- [Mard87] M. Marder: *Correlations and Ostwald Ripening*, Phys. Rev. A, 36, 858 (1987).
- [Mats94] F. Matsui, H. Taniguchi, Y. Yokoyama, K. Sugiyama, Y. Kurita: *Application of photochromic 5-dimethylaminoindolylfulgide to photon-mode erasable optical memory media with non-destructive readout ability based on wavelength dependance of bleaching quantum yield*, Chem. Lett. 23(10), 1869-1872 (1994).
- [Mats03] K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair, T. Takagahara: *Near-Field Optical Mapping of Exciton Wave Functions in a GaAs Quantum Dot*, Phys. Rev. Lett. 91(17), 177401 (2003).
- [Meck94] K. Mecke, T. Buchert, H. Wagner: *Robust morphological measures for large-scale structure in the universe*, Astron. Astrophys. 288, 697-704 (1994).
- [Meck05] K. Mecke, M. Rauscher: *On thermal fluctuations in thin film flow*, J. Phys.: Cond. Matter 17, S3515-S3522 (2005).
- [Meer76] E. ter Meer: *Über Dinitroverbindungen der Fettreihe*, Annal. Chem. 181, 1-21 (1876).
- [Mitl93] V.S. Mitlin: *Dewetting of Solid Surface: Analogy with Spinodal Decomposition*, J. Coll. Intf. Sci. 156, 491-497 (1993).
- [Muen04] A. Münch: *Fingering Instability in Dewetting Films Induced by Slippage*, Matheon, <https://www.math.tu-berlin.de/~docserv/doc.cgi?id=151&format=pdf> (2004)
- [Muen05] A. Münch, B. Wagner, T.P. Witelski: *Lubrication models with small to large slip lengths*, J. Engin. Math. 53(3-4), 359-383 (2005).
- [Mues95] H.-J. Müschenborn, U.P. Wild: *Holographic image storage and molecular computing using spectral hole-burning*, Optoelectr. 10(3), 311 (1995).
- [Neto05] C. Neto, D.R. Evans, E. Bonaccorso, H.-J. Butt, V.S.J. Craig: *Boundary Slip in Newtonian Liquids: A Review of Experimental Studies*, Rep. Prog. Phys. 68, 2859-2897 (2005).
- [Oliv77] J.F. Oliver, C. Huh, S.G. Mason: *Resistance to Spreading of Liquids by Sharp Edges*, J. Coll. Intf. Sci. 59 (3), 568-581 (1977).
- [Onda05] T. Ondarcuhu, A. Piednoir: *Pinning of a contact line on nanometric steps during the dewetting of a terraced substrate*, Nanoletters 5 (9), 1744-1750 (2005).
- [Ostw00] W. Ostwald: *Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksibleroxyds und die Oberflächenspannung fester Körper*, Z. Phys. Chem. 34, 495-503 (1900).

- [Ostw97] W. Ostwald: *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*, Z. Phys. Chem. 22, 289-330 (1897).
- [Park59] C.A. Parker: *Photoreduction of methylene blue. Some preliminary experiments by flash photolysis*, J. Phys. Chem. 63, 26-30 (1959).
- [Part89] D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis: *Three-dimensional optical storage memory*, Science 245, 843-845 (1989).
- [Pohl84] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz: *Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$* , Appl. Phys. Lett. 44(7), 651-653 (1984).
- [Port05] H. Port, P. Gärtner, M. Hennrich, I. Ramsteiner, T. Schöck: *Ultrafast Photochromic Reactions of Fulgide Photoswitches*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 430, 15–21 (2005).
- [Rams00] I. Ramsteiner: *Transiente Absorption zum optischen Schalten intramolekularer Transferprozesse*, Diplomarbeit, 3. Phys. Institut, Universität Stuttgart (2000).
- [Rams01] I.B. Ramsteiner, A. Hartschuh, H. Port: *Relaxation pathways and fs dynamics in a photoswitchable intramolecular D->A energy transfer system*, Chem Phys. Lett. 343, 83-90 (2001).
- [Rath00] S. Rath: *Optische Nahfeldmikroskopie an organischen photochromen Schichten*, Diplomarbeit 3. Phys. Inst. Uni Stuttgart (2000).
- [Rau90] H. Rau: *Azo compounds*. In H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Hrsg.): *Photochromism - Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 165-192 (1990).
- [Ray178] Lord Rayleigh: *On the Instability of Jets*, Proc. Lond. Math. Soc. 10, 4-13 (1878).
- [Rehs01] N. Rehse, C. Wang, M. Hund, M. Geoghegan, R. Magerle, G. Krausch: *Stability of thin polymer films on a corrugated substrate*, Eur. Phys. J. E 4, 69-76 (2001).
- [Reit01] G. Reiter, A. Sharma: *Auto-Optimization of Dewetting Rates by Rim Instabilities in Slipping Polymer Films*, Phys. Rev. Lett. 87 (16), 166103 (2001).
- [Reit92] G. Reiter: *Dewetting of Thin Polymer Films*, Phys. Rev. Lett. 68 (1), 75-78 (1992).
- [Reit93] G. Reiter: *Unstable Thin Polymer Films: Rupture and Dewetting Process*, Langmuir 9, 1344-1351 (1993)
- [Rejm99] K. Rejmer, S. Dietrich, M. Napiórkowski: *Filling transition for a wedge*, Phys. Rev. E 60 (4), 4027- 4042 (1999).
- [Rodu06] E. Roduner: *Nanosopic Materials*, Cambridge RSC Publishing, Kapitel 9 (2006)
- [Ross71] D.L. Ross: *Photochromic indigoids. III: A photochromic element based on the cis-trans photoisomerization of a thioindigo dye*, Appl. Opt. 10, 571-576 (1971).
- [Ruck74] E. Ruckenstein, R.K. Jain: *Spontaneous Rupture of Thin Liquid Films*, J. Chem. Soc: Farad. Trans. II 270, 132-147 (1974)
- [Salt73] J. Saltiel, J.D'Agostino, E.D. Megarity, J. Metts, K.R. Neuberger, M. Wrighton, O.C. Zafiriou: *The cis-Trans photoisomerization of Olefins*, Org. Photochem. 3, 1-113 (1973).
- [Saue06] D. Sauer: *Kontrolliertes Entnetzen organischer molekularer Schichten*, Diplomarbeit, 3. Phys. Institut, Uni Stuttgart (2006).

- [Saue59] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 155, 206-222 (1959).
- [Scha02] C. Schäfle: *Morphologie, Verdampfung und Kondensation von Flüssigkeiten auf benetzungsstrukturierten Oberflächen*, Doktorarbeit, Fachbereich Physik, Universität Konstanz (2002).
- [Schm00] O.G. Schmidt, N.Y. Jin-Phillipp, C. Lange, U. Denker, K. Eberl, R. Schreiner, H. Gräbeldinger, H. Schweizer: *Long-range ordered lines of self-assembled Ge islands on a flat Si (001) surface*, *Appl. Phys. Lett.* 77, 4139-4141 (2000).
- [Seem01a] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs: *Dewetting Patterns and Molecular Forces: A Reconciliation*, *Phys. Rev. Lett.* 86 (24), 5534-5537 (2001).
- [Seem01b] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs: *Shape of a Liquid Front upon Dewetting*, *Phys. Rev. Lett.* 87 (19), 196101 (2001).
- [Seem01c] R. Seemann, K. Jacobs, R. Blossey: *Polystyrene Nanodroplets*, *J. Phys.: Cond. Matt.* 13, 4915-4923 (2001).
- [Seem01d] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs: *Gaining Control of Pattern Formation of Dewetting Liquid Films*, *J. Phys. Cond. Matt* 13, 4925-4938 (2001).
- [Seem04] R. Seemann, E.J. Kramer, F.F. Lange: *Patterning of Polymers: Precise Channel Stamping by Optimizing Wetting Properties*, *New J. Phys.* 6, 111 (2004).
- [Seem05] R. Seemann, M. Brinkmann, E.J. Kramer, F.F. Lange, R. Lipowski: *Wetting morphologies at microstructured surfaces*, *PNAS* 102 (6), 1848-1852 (2005).
- [Seem05a] R. Seemann, S. Herminghaus, C. Neto, S. Schlagowski, D. Podzimek, R. Konrad, H. Mantz, K. Jacobs: *Dynamics and Structure Formation in Thin Polymer Melt Films*, *J. Phys.: Cond. Matt.* 17, S267-S290 (2005).
- [Sega01] R.A. Segalman, H. Yokoyama, E.J. Kramer: *Graphoepitaxy of Spherical Domain Block Copolymer Films*, *Adv. Mater.* 13(15), 1152-1155 (2001).
- [Seib94] M. Seibold: *Optisches Schalten von Fulgiden in fester Matrix und in Schichten*, Diplomarbeit 3. Phys. Inst. Uni Stuttgart (1994).
- [Seib96] M. Seibold, H. Port: *Mid-infrared Recognition of the Reversible Photoswitching of Fulgides*, *Chem. Phys. Lett.* 252, 135-140 (1996).
- [Seib97] M. Seibold: *Spektroskopische Untersuchungen zur Anwendung photochromer Fulgide als optische Schalter und Speicher*, Doktorarbeit, 3. Phys. Institut, Universität Stuttgart (1997).
- [Seki87] K. Sekimoto, R. Oguma, K. Kawasaki: *Morphological stability analysis of partial wetting*, *Ann. Phys.* 176, 359-392 (1987).
- [Seul94] M. Seul, N.Y. Morgan, C. Sire: *Domain coarsening in a two-dimensional binary mixture: growth dynamics and spatial correlations*, *Phys. Rev. Lett.* 73(17), 2284-2287 (1994).
- [Shar96] A. Sharma, G. Reiter: *Instability of Thin Polymer Films on Coated Substrates: Rupture, Dewetting, and Drop Formation*, *J. Coll. Intf. Sci.* 178, 383-399 (1996).

- [Shar98] A. Sharma, R. Khanna: *Pattern Formation in Unstable Thin Liquid Films*, Phys. Rev. Lett. 81 (16), 3463-3466 (1998).
- [Sido03] A. Sidorenko, I. Tokarev, S. Minko, M. Stamm: *Ordered Reactive Nanomembranes/Nanotemplates from Thin Films of Block Copolymer Supramolecular Assembly*, J. Am. Chem. Soc. 125, 12211-12216 (2003).
- [Stob06] H. Stobbe: *Die Farbe der Fulgide und anderer ungesättigter Verbindungen*, Annal. Chem. 349, 333-371 (1906).
- [Stoe99] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht, U.P. Wild: *High-Quality near-field optical probes by tube etching*, Appl. Phys. Lett. 75(2), 160-162 (1999).
- [Stra01] M. Strauß: *Nanostrukturierte Dünnschichten photochromer Moleküle*, Diplomarbeit, 3. Phys. Institut, Universität Stuttgart (2001).
- [Syng28] E. H. Syng: *Suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region*, Phil. Mag. 6, 356-362 (1928).
- [Tama96] J. Tamayo, R. Garcia: *Deformation, Contact, Time and Phase Contrast in Tapping mode Scanning Force Microscopy*, Langmuir 12, 4430-4435 (1996).
- [Thie01a] U. Thiele, M.G. Velarde, K. Neuffer: *Dewetting: Film Rupture by Nucleation in the Spinodal Regime*, Phys. Rev. Lett. 87 (1), 016104 (2001).
- [Thie01b] U. Thiele, M.G. Velarde, K. Neuffer, Y. Pomeau: *Film Rupture in the diffuse interface model coupled to hydrodynamics*, Phys. Rev. E 64, 031602 (2001).
- [Thie03] U. Thiele: *Open Questions and Promising new Fields in Dewetting*, Eur. Phys. J. E 12, 409-416 (2003).
- [Uchi95] S. Uchida, S. Yamada, Y. Yokoyama, Y. Kurita: *Steric effects of substituents on the photochromism of indolylfulgides*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 68, 1677-1682 (1995).
- [Ulri88] K. Ulrich: *Kinetik der Photochromie des Thiophenfulgids*, Diplomarbeit 3. Phys. Inst. Universität Stuttgart (1988).
- [Ulri91] K. Ulrich: *Optische Spektroskopie photochromer Fulgide, Modellverbindungen für molekulare Schalter*, Dissertation 3. Phys. Inst. Uni Stuttgart (1991).
- [Vale01] A. Valencia, M. Brinkmann, R. Lipowski: *Liquid Bridges in Chemically Structured Slit Pores*. Langmuir 17, 3390-3399 (2001).
- [Vrij66] A. Vrij: *Possible Mechanism for the Spontaneous Rupture of Thin, Free Liquid Films*, Disc. Farad. Soc. 42, 23-33 (1966)
- [Wagn61] C. Wagner: *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen*, Z. Elektrochem. 65 (7/8), 581-591 (1961).
- [Wehr05] R.B. Wehrspohn, H.S. Kitzerow: *Poren mit Potenzial, Geordnete poröse Nanostrukturen und ihre Anwendungen*, Phys. Journ. 4, 35-40 (2005).
- [Wynb76] P. Wynblatt, N.A. Gjostein: *Particle growth in model supported metal catalysts – I. theory und II. Comparism of experiment with theory*, Acta Metall. 24, 1165-1182 (1976).

- [Yana99] T. Yanagisawa, T. Nomoto, H. Kuribayashi, S. Ohsawa: *Analysis of the crosstalk in a high density optical disc system*, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 1742-1743 (1999).
- [Yoko90] Y. Yokoyama, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi, Y. Kurita: *Steric effect of alkylidene groups of furylfulgides on the photochromic behavior*, Chem. Lett. 19(2), 263-264 (1990).
- [Yoko00] Y. Yokoyama: *Fulgides for Memories and Switches*, Chem. Rev. 100, 1717-1739 (2000).

Curriculum vitae

Name: Stephan Rath

geboren: am 4.11.1974 in Stuttgart-Bad Cannstatt

Eltern: Ulf Rath und Gabriele Rath, geb. Chmiel

Familienstand: verheiratet mit Christine Rath, geb. Galz

Schulbildung: 1981-1985 Grundschule Ditzingen

1985-1994 Gymnasium Ditzingen

Mai 1994 Abitur

Studium: 10/1994-7/2000 Physik Studium an der Universität Stuttgart

7/2000 Diplom

Thema der Diplomarbeit am 3. Physikalischen Institut (Prof. Dr. J. Wrachtrup):
“Optische Nahfeldmikroskopie an organischen photochromen Schichten“

Dissertation: 9/2000-7/2007 Wissenschaftlicher Angestellter der Universität Stuttgart;
Doktorarbeit am 3. Physikalischen Institut (Prof. Dr. J. Wrachtrup)

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

- S. Rath, O. Mager, T. Klingler, H. Port: *Nano-Optical reversible switching of organic photochromes*, J. Micr. 203 (2), 182-187 (2001).
- S. Rath, O. Mager, M. Heilig, M. Strauss, O. Mack, H. Port: *Scanning near-field optical microscopy investigations on local optical switching of self-organized photochromic nanostructures*, J. Lumin. 94-95, 157-161 (2001).
- S. Rath, M. Heilig, E. Al-Khalisy, T. Klingler, H. Port: *Fluorescence and X-ray detected reversible switching of photochromic nanostructures*, J. Lumin. 108 (1-4), 401-405 (2004).
- S. Rath, H. Port: *Dewetting of Thin UHV-deposited Organic Films*, Chem. Phys. Lett. 421, 152-156 (2006).
- S. Rath, H. Port: *Controlled Fabrication of Molecular Nano-Dot Patterns*, J. Phys: Conf. Series, 61, 977-981 (2007).
- H. Port, S. Rath, M. Heilig, P. Gaertner: *Regular Molecular Nanodot Patterns for RW-Data Storage in the Optical Near-Field*, J. Micr., in Druck (2007).

Posterpräsentationen

- "Nano-optical reversible switching of organic photochromes", 6th international conference on near field optics and related techniques (NFO-6), Enschede, Niederlande (9/2000)
- "SNOM-investigations on local optical switching of self-organized photochromic nanostructures", 13th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC), Lyon, Frankreich (7/2001)
- "Absorption and Fluorescence Mapping of Photochromic Films by Scanning Near-Field and Confocal Optical Microscopy", Frühjahrstagung der DPG, Dresden (3/2003)
- "Spectroscopy and Photoswitching of Single Photochromic Nanostructures" 4th International Symposium on Photochromism, Arcachon, Frankreich (9/2004)
- "Spectroscopy and Photoswitching of Single Photochromic Nanostructures" Frühjahrstagung der DPG, Berlin (3/2005)

Vorträge

- "Regular Nano-dot Patterns by Dewetting of Thin Organic Films", Frühjahrstagung der DPG, Dresden (3/2006)

- "Controlled Fabrication of Molecular Nano-dot Patterns"
International Conference on Nanoscience and Technology (ICN&T), Basel, Schweiz
(8/2006)
- "Controlled Fabrication of Molecular Nano-dot Patterns",
Frühjahrstagung der DPG, Regensburg (3/2007)
- "Photochromic Nanostructures in Periodic Patterns for High Density Optical Data Storage",
16th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC),
Segovia, Spanien (6/2007)

Danksagung

Zum Schluß möchte ich ganz herzlich all denen danken, die mir während meiner Arbeit mit Rat und Tat zur Seite standen und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. J. Wrachtrup für die Aufnahme am 3. Physikalischen Institut und die Möglichkeit zur Promotion.
- Prof. Dr. P. Michler für die Übernahme des Mitberichts und Herrn Prof. Dr. G. Mahler für den Prüfungsvorsitz.
- Dr. H. Port. für die Betreuung der Arbeit und die zahlreichen und hilfreichen Diskussionen.
- Den Mitstreitern in unserer Gruppe Peter, Mark, Dirk, Michael, Eugenio, Thomas, Gunnar und Emad für das gute Laborklima.
- Allen übrigen Institutsmitgliedern, insbesondere auch den Werkstätten für die konstruktive Zusammenarbeit.
- Gerhard für zahlreiche mittägliche Diskussionen und die Unterstützung bei den Arbeiten im Reinraum des MPI.
- Dr. Markus Rauscher (MPI FKF) für die Unterstützung bei Fragen der Morphologieanalyse und der Ermittlung eines Diffusionsmodells.
- Boris Breidenbach (Uni Erlangen, Gruppe Mecke) für die Bestimmung der Minkowski- maße unserer Filmaufreisspositionen.
- Prof. Dr. Karin Jacobs, Dr. Renate Fetzer und Hubert Mantz für Diskussionen und Erklärung der Mysterien des Slippage.
- Prof. Dr. Rolf Sauer (Ulm) und Prof. Dr. Harry Heinzelmann (CSEM, Neuchatel) für die Herstellung von strukturierten Substraten.
- Meinen Eltern für die Unterstützung und Ermutigungen zu jeder Zeit.
- Meiner Frau Christine für die Kraft, diese Arbeit durchzustehen.