

1 Einleitung und Problemstellung

In den letzten zehn Jahren hat sich ein neues Forschungsgebiet entwickelt, das mittlerweile unter dem Begriff Nanostrukturtechnik bzw. „Nanostructure Science and Technology“ /1/ etabliert ist und die Erforschung und Entwicklung nanostrukturierter Materie bzw. Bauelemente zum Inhalt hat. Die Basis dieses weiten Forschungsgebietes ist die Erkenntnis, daß bei der Reduzierung der Abmessungen eines Werkstoffes von makroskopischen Dimensionen hin zu einzelnen Atomen ein Übergangsbereich existiert, in dem sich die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffes drastisch in Abhängigkeit von den Strukturabmessungen ändern. Die Grenze dieses Übergangsbereiches liegt etwa bei 100 Nanometer (nm), wobei 1 nm einem Millionstel eines Millimeters entspricht. Einige Beispiele für die geänderten Materialeigenschaften sind die starke Abhängigkeit des Schmelzpunktes, der Elastizität, der Härte und der Festigkeit von der Strukturgröße. Aufgrund der Tatsache, daß der Anteil der Moleküle, die sich an der Oberfläche eines Körpers befinden im Verhältnis zur Gesamtzahl der Moleküle im Inneren des Körpers drastisch zunimmt, werden beispielsweise die katalytischen Eigenschaften bestimmter Materialien und die Eigenschaften von Sensoren und Solarzellen, die aus nanostrukturierter Materie aufgebaut sind, beeinflußt.

Ein Anwendungspotential nanostrukturierter Bauelemente besteht im Bereich der Elektronik, beispielsweise in der Herstellung von Transistoren, aus denen Computer aufgebaut sind. Bei Strukturgrößen oberhalb von ca. 50 nm gehorchen die Bauelemente den Gesetzen der klassischen Physik. Die drastische Steigerung der Leistungsfähigkeit von Computern in den letzten Jahren wurde durch die Reduzierung der Abmessungen der Transistoren erzielt, die bei minimal erhöhten Produktionskosten pro Chip alle 18 Monate eine Verdopplung der Anzahl der Transistoren pro Chip erlaubte (Moore's Law). Die Fertigungsverfahren basieren auf der Übertragung der Strukturen auf Siliziumwafer mittels optischer Lithographie. Hierbei wird eine dünne Schicht Fotolack auf die Siliziumoberfläche aufgetragen und durch eine Maske, die die zu übertragende Struktur bestimmt, mit UV-Strahlen belichtet. Die belichteten Bereiche des Lackes werden unempfindlich gegenüber einem Lösungsmittel, mit dem die unbelichteten Bereiche entfernt werden. Durch ein Ätzverfahren werden die gewünschten Strukturen anschließend auf den Siliziumwafer übertragen. Da zur Belichtung UV-Strahlen verwendet werden, ist die erreichbare Auflösung durch die Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle begrenzt. Durch optische Tricks lassen sich Strukturgrößen unterhalb 100 nm erzielen, die jedoch die untere Grenze dieses Verfahrens darstellen. Eine weitere Reduzierung der Abmessungen ist daher abhängig von der Entwicklung neuer Verfahren, die eine Herstellung noch kleinerer Strukturen auf dem Wafer ermöglichen. Da ein Chip aus mehreren Millionen Transistoren aufgebaut ist, muß die Übertragung gleichzeitig also parallel erfolgen. Bei seriellen Verfahren wie z.B. der Elektronenstrahlolithographie, bei der die Belichtung des Fotolackes mit einem Elektronenstrahl erfolgt und Auflösungen unterhalb von 10 nm erreicht

werden, werden die Strukturen nacheinander „geschrieben“. Ein anderes Beispiel ist die Verwendung eines Atomkraftmikroskopes zur seriellen Übertragung von Strukturen in den Fotolack mit Hilfe einer scharfen Spitze. Hierbei werden Auflösungen bis zu 10 nm erreicht /2/, /3/. Ein vielversprechendes paralleles Verfahren zur großflächigen Übertragung von Strukturen im Größenbereich unter 100 nm ist die Nanoimprint Lithographie /4/, /5/, bei der die Strukturen mit einem Stempel in den Fotolack gepreßt werden. Die Herstellung des wiederverwendbaren Stempels erfolgt dabei mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie. Die erwähnten Verfahren gehören alle zur Familie der sogenannten „top down“ Verfahren, bei denen aus einem makroskopischen Körper Mikro- oder Nanostrukturen herausgearbeitet werden.

Bei einer Verkleinerung der Strukturen unter 20 nm (je nach Material und Temperatur) wird eine Grenze erreicht, an der die Eigenschaften durch die Gesetze der Quantenphysik bestimmt werden. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Strukturgröße im Bereich der Wellenlänge der Elektronen liegt, die dadurch in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden. Das führt dazu, daß freie Elektronen in einem solchen Körper nur noch diskrete Energieniveaus annehmen können /6/. Die Ausnutzung von Quanteneffekten in elektronischen und optoelektronischen Bauelementen wird weltweit intensiv erforscht. In Quantenpunktlasern werden halbleitende Nanopartikel als Quantenpunkte verwendet, wobei die emittierte Wellenlänge vom Material und der Größe der verwendeten Partikel abhängt /7/. Das Gleiche gilt für Leuchtdioden, die z.B. durch die Verwendung von Siliziumnanopartikeln hergestellt werden können /8/. In beiden Fällen ist es wichtig, daß die Partikel monodispers sind, also eine sehr enge Größenverteilung aufweisen. Ein weiteres Forschungsgebiet ist die Entwicklung sogenannter Single Electron Devices (SED) wie z.B. von Transistoren, die mit einzelnen Elektronen arbeiten (Single Elektron Transistors (SET)). Einzelne SET wurden bereits mit einem Atomkraftmikroskop hergestellt, in dem ein 20 nm großes Indiumpartikel zwischen zwei Goldelektroden geschoben wurde. Eine Oxidschicht um das Indiumpartikel diente dabei als Tunnelbarriere /9/. Es existieren theoretische Ansätze, in denen kettenförmige Anordnungen leitender Nanopartikel, die durch eine Tunnelbarriere voneinander getrennt sind, zur Herstellung ultradichter logischer Schaltungen vorgeschlagen werden /10/. In einer anderen theoretischen Arbeit wird die Verwendung von metallischen Nanopartikeln zur Herstellung von ultradichten elektrostatischen Datenspeichern vorgeschlagen. Hierbei wird eine kleine Gruppe von Partikeln über einen Schreib-/Lesekopf mit einigen Elektronen aufgeladen, wobei die Größenverteilung der Partikel nicht von entscheidender Bedeutung ist. Es wird angegeben, daß die erreichbare Speicherdichte mit etwa 10^{11} bit/cm² etwa zwei Größenordnungen über der von magnetischen Datenspeichern liegt /11/. Neben der Anwendung in Form von Bausteinen für elektronische oder optoelektronische Bauelemente steht ein weiteres weites Feld für die Verwendung von Nanopartikeln offen. In mikro- bzw. nanoelektromechanischen Systemen (MEMS bzw. NEMS) wird mechanische Energie in elektrische oder optische Signale umgesetzt. MEMS werden heute z.B. als Sensoren zur Auslösung von Airbags in Autos eingesetzt.

Ein Ansatz für die Verwendung von NEMS sind Gassensoren, wobei die Dämpfung eines schwingenden Elements durch die Absorption einzelner Gasmoleküle aufgenommen wird /12/. Derzeit werden NEMS basierend auf Lithographieverfahren in „top down“ Verfahren hergestellt /13/, eine Verwendung von Partikeln als Bausteine ist aber durchaus vorstellbar, sobald Wege zur nanometergenauen zwei- oder dreidimensionalen Positionierung gefunden werden /14/.

Wie die angegebenen Beispiele zeigen existiert eine Vielzahl von Ansätzen zur Herstellung nanostrukturierter Bauteile, in denen Nanopartikel als Bausteine zum Aufbau von Nanostrukturen oder zum Einbau in diese Strukturen Verwendung finden. In vielen Fällen wird dabei an die Partikel die Anforderung gestellt, daß sie hochrein und monodispers sind. Desweiteren ist eine meistens zweidimensionale Anordnung oder Positionierung der Partikel nötig. Die gewünschten Anordnungen, die in Abbildung 1.1 zusammenfassend dargestellt werden, ergeben sich aus den angestrebten Anwendungen. Es werden zum einen, wie in Abbildung 1.1a gezeigt, Schichten von Nanopartikeln z.B. für die Untersuchung von Sensoreigenschaften benötigt, die Abmessungen in der Größenordnung von einigen 100 nm bis hin zu wenigen Mikrometern haben und aus einer scharf begrenzten Ansammlung zusammenhängender Partikel bestehen. Eine Kontaktierung mit Elektroden ist erforderlich. Abbildung 1.1b stellt den Übergang vom Mikrometerbereich zum Nanometerbereich dar. In diesem Fall werden elektrisch leitende Strukturen gewünscht, die eine Kontaktierung einzelner Nanopartikel ermöglichen, z.B. für die Untersuchung der Coulomb-Blockade oder zur Herstellung elektronischer Schaltkreise mit Nanometerabmessungen. Für die Stromversorgung moderner Bauelemente werden Leiterbahnen benötigt, die schmäler als 100 nm sind (Abbildung 1.1c). Für die Herstellung logischer Schaltkreise werden monodisperse Partikel, die in definierten Abständen angeordnet sind benötigt (Abbildung 1.1d). Speicherelemente für Datenspeicher können aus Gruppen von Nanopartikeln aufgebaut werden (Abbildung 1.1 e). Abbildung 1.1f veranschaulicht die Anordnung von Gruppen von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe. Die Partikelgröße innerhalb einer Gruppe muß dabei einer sehr engen Größenverteilung unterliegen. Eine solche Anordnung ist bei Verwendung von photo- oder elektrolumineszierenden Partikeln zum Einsatz in Quantenpunktlasern oder hochauflösenden Bildschirmen denkbar. Jede Partikelgröße stellt dabei eine bestimmte Wellenlänge dar.

Es existiert eine Vielzahl von Methoden zur Herstellung und Deposition von Nanopartikeln, die sich grob wie folgt einteilen lassen in

- naßchemische Verfahren, die die Herstellung von Partikeln als Kolloide in der Flüssigphase zum Ziel haben,
- epitaktische Verfahren, bei denen ein Kristallwachstum direkt auf einer Substratoberfläche erfolgt,
- und verschiedene Arten der Gasphasensynthese von Partikeln.

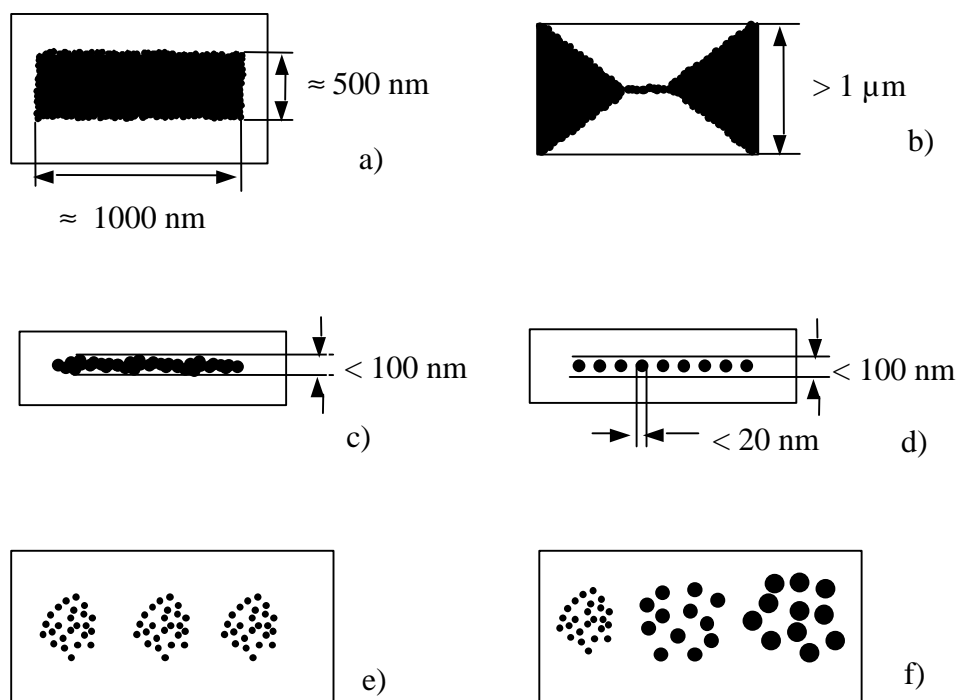


Abbildung 1.1: Beispiele für Anordnungen von Nanopartikeln

Bei der **naßchemischen** Synthese von Nanopartikeln wachsen die Partikel in der Flüssigphase, wobei die Partikel durch die Zugabe von Liganden, die eine Schutzhülle um die Partikel bilden, stabilisiert werden. Durch die Wahl geeigneter Syntheseparameter ist eine Variation der Partikelgröße möglich. Die Einstellung einer bestimmten Partikelgröße erfolgt dabei jedoch empirisch und die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Partikeln eines bestimmten Materials und einer bestimmten Größe ist mit großem Aufwand verbunden. Ein weiterer Nachteil von naßchemischen Verfahren ist, daß die Flüssigphase grundsätzlich Verunreinigungen aufweist, die den hohen Anforderungen an die Reinheit, die insbesondere bei der Herstellung elektronischer Schaltkreise erforderlich ist, oft nicht genügen. Der Vorteil kolloidaler Systeme liegt in der Vermeidung von Agglomeration der Partikel durch die Ligandenhülle, die einen direkten Kontakt der Partikel untereinander verhindert. Dadurch ist eine großflächige zwei- und dreidimensional geordnete Deposition der Partikel möglich /15/. Durch eine geeignete Wahl der Liganden kann zudem der Abstand zwischen den Partikeln eingestellt werden /16/. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung von Nanopartikeln mit DNA-Molekülen, die zu einer dreidimensionalen, gitterförmigen Anordnung der Partikel führt /17/. Die gezielte zweidimensionale Anordnung von monodispersen $5\ \mu\text{m}$ SiO_2 -Partikeln aus der Flüssigphase wird durch eine gezielte Aufladung von CaTiO_3 -Substraten mit einem Ga^+ -Ionenstrahl erreicht. Dabei werden Punkt- und Linienmuster mit einer Auflösung im Bereich um $10\ \mu\text{m}$ hergestellt /18/. Die zwei- und dreidimensionale Anordnung von $100\ \text{nm}$ Latexpartikeln in dichtester Kugelpackung mit zum Teil sehr komplexen Strukturen kann durch die Ausnutzung von Kapillarkräften erreicht werden. Hierfür wird ein Stempel, der die gewünschte Struktur in Form von Kanälen enthält auf eine glatte Substratoberfläche gepreßt.

Ein Tropfen der suspendierten Latexpartikel wird neben dem Stempel plaziert. Durch Kapillarkräfte füllen sich die Kanäle des Stempels mit der Suspension. Während der langsamen Verdampfung des Lösungsmittels erfolgt die Anordnung der Partikel in dichtester Kugelpackung. Die erreichte Auflösung liegt bei ca. 1 μm , wobei die Anordnungen der Kugeln eine nahezu defektfreie Gitterstruktur aufweisen /19/.

Ein Beispiel für die Herstellung von Nanokristallen mit einem **epitaktischen** Verfahren ist das Wachstum von Stranski-Krastanow Inseln. Hierbei wird ein Halbleiter, z.B. InAs, mittels Epitaxie auf eine glatte Halbleiteroberfläche mit einer kleineren Gitterkonstante, z.B. InP, aufgebracht. In diesem Fall entstehen Spannungen an der Grenze zwischen den beiden Schichten, die dadurch ausgeglichen werden, daß sich das obere Material zu Inseln zusammenzieht. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß bei geeigneten Bedingungen hochreine Einkristalle mit einer sehr engen Größenverteilung entstehen, die Quanteneffekte aufweisen. Die Anordnung der Inseln und die Manipulation der Größe über die Depositionsbedingungen ist Gegenstand intensiver Untersuchungen /20/, /21/. Derzeit wird daran geforscht, das Inselwachstum an bestimmten Stellen auf dem Substrat hervorzurufen.

Es existiert eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln in der **Gasphase**. Bei allen Verfahren entsteht durch eine Gasphasenreaktion oder Verdampfen eines Ausgangsmaterials mit anschließender Kondensation oder Sublimation partikuläre Materie, die in einem Trägergas dispergiert ist. Das Stoffsystem wird dann als Aerosol bezeichnet. Durch geeignete Prozessführung ist es möglich, hochreine, einkristalline Nanopartikel mit den gewünschten Stoffeigenschaften herzustellen. Diese sind neben dem Partikelmaterial, die Partikelgröße sowie die Größenverteilung. Hierbei ist es wesentlich, daß die Partikel monodispers sind, also eine sehr enge Größenverteilung mit einer Standardabweichung von möglichst unter ± 5 Prozent aufweisen, da die Materialeigenschaften durch die Partikelgröße eingestellt werden können und eine breitere Größenverteilung zu einer Verwischung des Effektes führen würde. Der optimale Partikelgrößenbereich für die Untersuchung von Sensoreigenschaften, Quantisierungseffekten, geänderten mechanischen Eigenschaften, sowie optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Partikel liegt zwischen 5 nm und 50 nm /22/. Ein bislang ungelöstes Problem, daß in der Literatur bislang nur unzureichend behandelt wurde, ist die Deposition von Nanopartikeln aus der Gasphase mit dem Ziel, nanostrukturierte Anordnungen herzustellen. Eine Methode wird beschrieben, bei der monodisperse Goldpartikel durch Verdampfen von Gold in Helium und anschließende Kondensation hergestellt werden. Die Nanopartikel werden jedoch vor der Deposition in die Flüssigphase überführt /23/. Durch die Wahl geeigneter Liganden und eine spezielle chemische Oberflächenbehandlung des Substrates (GaAs) ist es mittlerweile gelungen, nanostrukturierte Anordnungen dieser Goldpartikel (Durchmesser 5 nm) herzustellen. Die Partikel sind dabei in einer Monolage in hexagonal dichtester Kugelpackung angeordnet, wobei der mittlere Partikelabstand durch die Liganden

bestimmt wird. Die Herstellung eines ohmschen Kontaktes zu diesen Anordnungen wurde ebenfalls realisiert /24/. Eine Arbeit beschreibt die linienförmige Anordnung von 150 nm Kupferpartikeln, wobei keine Größenverteilung angegeben wird. Die Partikel bilden sich bei der Deposition von Kupferatomen von einer Sputterquelle an den Kanten von Fotolackstreifen, die vor der Deposition auf eine Siliziumoberfläche aufgebracht wurden. Nach dem Ablösen der Fotolackstreifen bleiben die Kupferpartikel liegen /25/. Die Deposition von einfach geladenen monodispersen PbS-Partikeln im elektrischen Feld eines Elektrostatischen Präzipitators wird in /26/ beschrieben. Es konnte gezeigt werden, daß die Deposition durch die Verwendung von Fotolackmasken beeinflußt werden kann. In die Maske wurden Streifen mit einer Breite von 600 nm geätzt. Da auf dem nichtleitenden Fotolack deponierte Partikel ihre Ladung behalten, bildet sich ein elektrisches Feld, daß eine Deposition weiterer Partikel auf dem Fotolack verhindert und eine erhöhte Deposition im Bereich der Streifen bewirkt. In der gleichen Arbeit wird gezeigt, daß die Deposition durch Mikroelektroden auf dem Substrat, zwischen denen ein elektrisches Feld angelegt wird, beeinflußt werden kann. Allerdings wurde keine strukturierte Deposition der Partikel im Sinne der in Abbildung 1.1 gezeigten Beispiele erzielt. Eine theoretische Arbeit /27/ beschreibt die Untersuchung der Deposition elektrisch geladener Partikel auf Substraten mit Hilfe inhomogener elektrischer Felder. Hintergrund der Studie ist die Optimierung von Lackierprozessen, wie sie z.B. in der Automobilindustrie Anwendung finden. Dabi wird anhand von Trajektorienrechnungen, die das Strömungsfeld über dem Substrat sowie Coulomb- und Bildkräfte berücksichtigen, gezeigt, daß eine gezielte Deposition elektrisch geladener Partikel möglich ist.

Ziel dieser Arbeit ist die experimentelle und theoretische Untersuchung der Deposition von monodispersen Nanopartikeln in der Größenordnung zwischen 5 und 100 nm vor dem Hintergrund der Herstellung von Nanostrukturen, wie sie in Abbildung 1.1 vorgestellt werden. Hierfür ist die Überführung der Partikel aus der zufälligen dreidimensionalen Verteilung in der Gasphase in eine geordnete zweidimensionale Anordnung auf einer Substratoberfläche zu beschreiben. Dies bedingt eine genaue Kenntnis der Transportprozesse in der Gasphase, die durch das Strömungsfeld und die zufällig gerichtete Brownsche Bewegung bestimmt werden. Desweiteren ist der Einfluß homogener und inhomogener elektrischer Felder auf die Partikeltrajektorien zu untersuchen. Darüber hinaus sind im Nahbereich der Substratoberfläche die Wechselwirkungen der Partikel mit der Substratoberfläche sowie mit bereits deponierten Partikeln und ihr Einfluß auf die Partikelbewegung darzustellen. Die Beschreibung des Depositionsmechanismus einzelner Nanopartikel eröffnet dann die Möglichkeit Wege aufzuzeigen, die eine nanometergenaue Anordnung von Partikeln in der Form gestatten, daß eine Nutzung der spezifischen physikalischen Eigenschaften ohne Umweg über die Flüssigphase ermöglicht wird.