

7 Nanostrukturierte Anordnung von Partikeln durch Deposition in inhomogenen elektrischen Feldern

Nach der Diskussion der Deposition von Nanopartikeln in homogenen elektrischen Feldern wird im folgenden die gezielte Deposition von Partikeln auf vorbestimmte Positionen auf dem Substrat erörtert, mit dem Ziel Verfahrensansätze zu entwickeln, die eine nanostrukturierte Anordnung der Partikel auf glatten Substratoberflächen ermöglicht. Wie am Beispiel der Wechselwirkung geladener Partikel gezeigt wurde, ist die Partikelbewegung im Nahbereich der Substratoberfläche stark von elektrischen Kräften abhängig. Daraus läßt sich ableiten, daß ein vielversprechender Ansatz zur nanostrukturierten Anordnung von Partikeln darin besteht, lokale und damit inhomogene, elektrische Felder auf dem Substrat anzuordnen, mit denen die Deposition gezielt beeinflusst werden kann. Im folgenden wird eine Möglichkeit, solche Felder zu erzeugen, vorgestellt. Das beschriebene Verfahren wurde unter dem Titel „Nano Xerography“ /52/ zum Patent angemeldet.

7.1 Erzeugung inhomogener elektrischer Felder mittels Kontaktaufladung

Während der Berührung einer Isolatoroberfläche mit einer Metalloberfläche werden aufgrund des Ausgleichs des Kontaktpotentials zwischen beiden Materialien in der Kontaktfläche gezielt Ladungen übertragen. Nach der Trennung beider Oberflächen bleibt auf der Isolatoroberfläche ein Teil der übertragenen Ladung erhalten. Die Menge der übertragenen Ladungen und das Vorzeichen hängen dabei von der Austrittsarbeit des verwendeten Metalls ab. In /53/ wird dieses Phänomen der Kontaktaufladung detailliert beschrieben. Die für die weitere Betrachtung wichtigen Ergebnisse werden hier kurz zusammengefaßt:

Die durch Kontaktaufladung erreichbare Ladungsdichte liegt im Bereich zwischen 10 bis 1000 pCmm⁻². Dies entspricht etwa 100 bis 10000 Ladungen pro Quadratmikrometer. In einer späteren Veröffentlichung /54/ wird angegeben, daß die Aufladung von Silica mit Stahl eine Ladungsdichte von 123 pC mm⁻² ergibt, was etwa 800 Ladungen pro Quadratmikrometer entspricht. Diese Ergebnisse stellen die mittlere Ladungsdichte in Bereichen dar, deren Ausdehnungen in der Größenordnung von einigen Quadratmillimetern liegen.

Jüngere Veröffentlichungen, die sich mit der Untersuchung der Kontaktaufladung mittels Kraftmikroskopie beschäftigen, erlauben Aussagen über die erreichbare Auflösung, also die minimalen Abmessungen in der Ebene, der aufgeladenen Bereiche. Aus /55/ geht hervor, daß die erreichbare Auflösung auf Siliziumoxid bei 100 nm liegt. In /56/ wird die Kontaktaufladung dünner Siliziumoxidschichten mit dem Atomkraftmikroskop und die anschließende Messung der Ladungsverteilung beschrieben. Die Untersuchungen wurden bei Normalbedin-

gungen durchgeführt. Das bedeutet, daß sich aufgrund der Luftfeuchtigkeit eine Wasserschicht auf dem Substrat befand. Es wird ein Modell vorgestellt, daß den Übergang der Ladungen vom AFM-Tip zum Substrat beschreibt. Dabei wird zwischen Ladungen unterschieden, die auf der Substratoberfläche bleiben und Ladungen, die in das Oxid eindringen. Die Eindringtiefe der Ladungen in das Oxid ist nicht genau bekannt. Aus /53/ geht jedoch hervor, daß sie bis zu 50 nm tief in das Oxid eindringen. Im Gegensatz zu den Ladungen im Oxid, sind die Ladungen innerhalb der Kontaminationsschicht mobil und führen durch Diffusion zu einer Aufweitung der geladenen Fläche. Dieser Vorgang ist nach etwa 100 s abgeschlossen. Die Abnahme der vorhandenen Ladungsmenge wurde durch wiederholte Scans mit dem AFM aufgezeichnet, indem die Kraft zwischen Tip und Ladungsfleck gemessen wurde. Die maximale Kraft am Beginn der Messung wird mit 250 pN angegeben. Die Autoren berechnen daraus eine Ladungsdichte in der Kontaktfläche von 200000 Ladungen pro Quadratmikrometer. Nach etwa 100 s stellt sich ein stabiler Zustand ein und die Kraft fällt auf ca. 25 pN ab. Dies entspricht einer Ladungsdichte von 20000 Ladungen pro Quadratmikrometer.

7.1.1 Experimentelle Bestimmung der Ladungsdichte in Linienladungen

Die Kenntnis der Ladungsdichte in den Ladungsmustern auf dem Substrat gibt wichtige Hinweise für die theoretische Untersuchung des Depositionsvorganges, da nach dem Coulombschen Gesetz die Reichweite der Kraft auf ein geladenes Partikel, direkt proportional zur Anzahl der aufgebracht Ladungen ist. Deshalb ist eine möglichst genaue Kenntnis des Ladungsvorgangs bei den verwendeten Versuchsbedingungen wichtig. Im folgenden wird die Vorgehensweise der Ladungsbestimmung beschrieben.

Bei gleitendem Kontakt zwischen einer Stahlnadel und einem Substrat fließt ein kontinuierlicher Strom, dessen Stärke von der Relativgeschwindigkeit zwischen Nadel und Substrat sowie der überstrichenen Fläche abhängt. Dieser Strom kann mit einem Femtoamperemeter gemessen werden /57/. Dazu wird das Substrat auf einem Mikrometertisch positioniert, der mit kontinuierlicher Geschwindigkeit bewegt werden kann. Der Aufbau wird vor äußeren Einflüssen durch eine geerdete Metallummantelung abgeschirmt. Eine Meßspitze, die an das Amperemeter angeschlossen ist, wird auf das Substrat aufgesetzt. Durch Verschieben des Mikrometertisches werden Ladungen in der Kontaktfläche zwischen Meßspitze und Substrat übertragen. Die Ladungsmenge wird dabei durch die Kontaktfläche bestimmt. Die Länge der Linie wird direkt am Mikrometertisch abgelesen. Die Breite der Linie wird durch Ausmessen der Spitze, die die Kontaktfläche definiert, bestimmt. Die übertragene Ladung pro Zeiteinheit entspricht dem mit dem Femtoamperemeter gemessenen Strom. Daraus folgt, daß die Ladungsdichte bei Kenntnis des Stromes, der Fläche der Linienladung sowie der Dauer der Übertragung wie folgt berechnet werden kann:

$$\text{Ladungsdichte} = \frac{\text{Strom} \cdot \text{Zeit}}{\text{Linienbreite} \cdot \text{Linienlänge}} = S_{\text{Linie}} = \frac{I[\text{C/s}] \cdot t[\text{s}]}{b[\text{mm}] \cdot l[\text{mm}]}$$

Die Division dieses Wertes durch die Elementarladung e führt dann direkt auf die Anzahl der Elementarladungen pro Flächeneinheit.

Das Ergebnis der Ladungsmessungen wird in Abbildung 7.1 exemplarisch dargestellt. In dem Diagramm ist der von der Nadel auf das Substrat geflossene Strom über der Zeit aufgetragen. Ein Vergleich mit der Kurve, bei der die Nadel ohne Berührung des Substrates bewegt wurde (helle Punkte), beweist, daß der geflossene Strom nicht durch die bewegten Teile im System induziert wurde. Bei der verwendeten Materialkombination wird das Substrat negativ aufgeladen. Das Integral der Kurve liefert die übertragene Ladungsmenge, die in diesem Fall 3246 Ladungen/ μm^2 ergibt. Dieser Wert stellt eine untere Grenze dar, da die durch Ausmessen mit dem Lichtmikroskop bestimmte Breite der Kontaktfläche von $50 \mu\text{m}$ aufgrund der Rauigkeit der Meßspitze als obere Grenze anzusehen ist. Das Ergebnis zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten und beweist, daß durch die Kontaktaufladung sehr lokal eine erhebliche Ladungsmenge auf das Substrat übertragen wird.

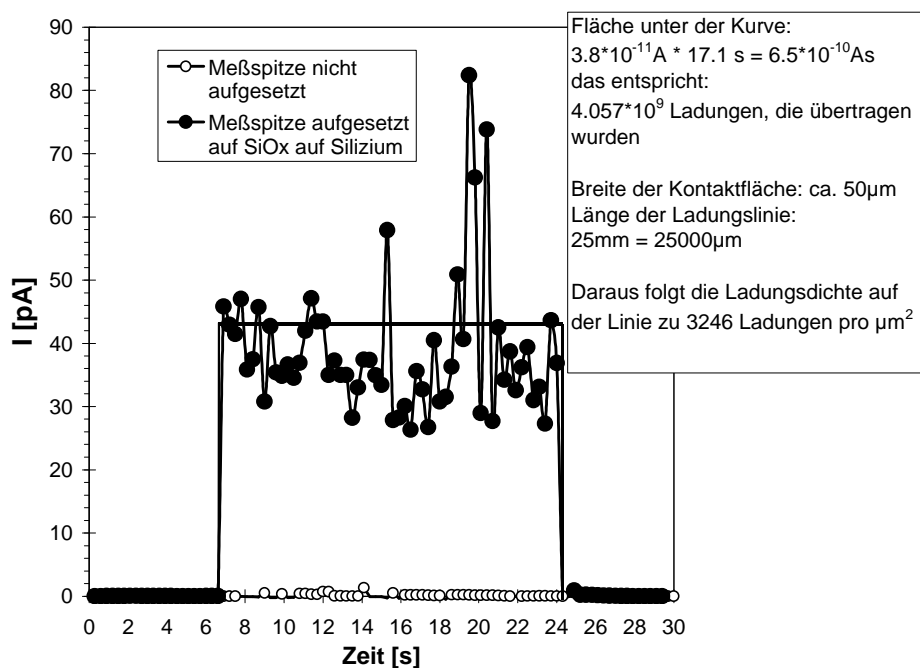


Abbildung 7.1: Bestimmung der durch Kontaktaufladung von einer Edelstahlmeßspitze auf Siliziumoxid übertragenen Ladungsmenge

7.1.2 Experimentelle Durchführung der Kontaktaufladung von Substratoberflächen

Zur Übertragung der Ladungen auf das Substrat wurden zwei Verfahren verwendet, die im folgenden kurz erläutert werden /58/.

1. Gleitender Kontakt

Linienladungen, als Ladungsmuster mit „unendlicher Ausdehnung“ in einer Raumrichtung und möglichst schmaler Ausdehnung in der anderen, eignen sich sehr gut für die Untersuchung der Deposition von Partikeln in inhomogenen Feldern, da sie einfach und gut reproduzierbar zu erzeugen sind. Die Übertragung von Linienladungen auf ein Substrat erfolgt am vorteilhaftesten mit einer Metallspitze, die über das Substrat gezogen wird. Es ist dabei wichtig, den Anpreßdruck der Spitze auf das Substrat minimal zu halten, ohne den Kontakt zu unterbrechen. Im Rahmen dieser Experimente wurden zwei Verfahren verwendet, Linienladungen auf ein Substrat zu übertragen. Zunächst wurde die Spitze einer Edelstahlpinzette über das Substrat gezogen. Eine REM-Aufnahme der Spitze ist in Abbildung 7.2 zu sehen. Durch ihre runde Form ist die Spitze sehr gut von Ladungen geeignet. Der Nachteil dieses Vorgehensweise ist, daß die Übertragung, dadurch, daß sie manuell erfolgt, keine reproduzierbaren Muster erlaubt.

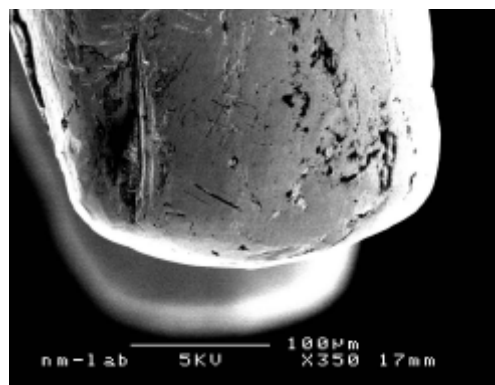


Abbildung 7.2: REM-Aufnahme der zur Kontaktaufladung verwendeten Pinzette

Aus diesem Grund wurde ein zweites Verfahren entwickelt, das in Abbildung 7.3 schematisch dargestellt wird. In diesem Fall wird die Metallspitze über ein Feder/Dämpfungssystem auf das Substrat abgesenkt, mit dem minimale Anpreßdrücke möglich sind. Das Substrat ist auf einem Kreuztisch fixiert, der über Mikrometerschrauben in x- und y-Richtung verschoben werden kann. Es können so zentimeterlange Linien mit Abständen im Mikrometerbereich nebeneinander gesetzt werden. Die für die Depositionsexperimente verwendete Metallnadel aus Edelstahl hat einen Spitzendurchmesser von ca. 10 µm und ist rechts in Abbildung 7.3 dargestellt. Das Bild zeigt, daß die Spitze nicht ideal glatt ist, sondern eine relativ raue Oberfläche aufweist. Wie die folgenden Untersuchungen zeigen werden, führt das zu einer Übertragung mehrerer Linien, die eine wesentlich geringere Breite als 10 µm aufweisen.

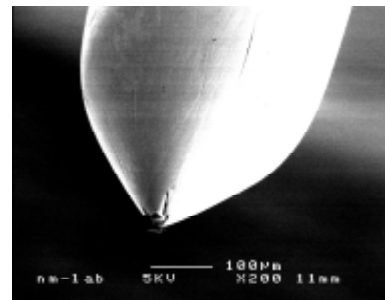
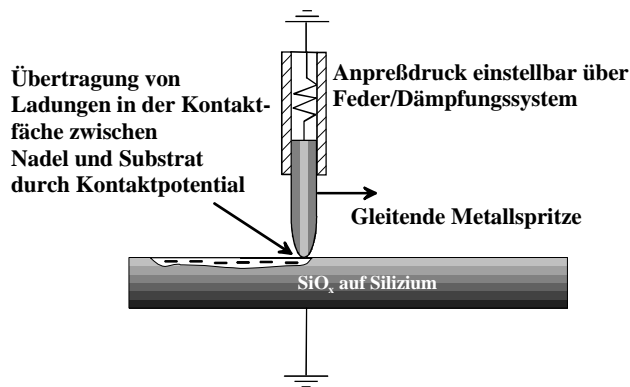


Abbildung 7.3: Prinzip der Kontaktaufladung durch eine gleitende Metallspritze (links) und REM-Aufnahmen der verwendeten Metallspritze (rechts)

Die Untersuchung der aufgeladenen Bereiche mit dem Atomkraftmikroskop hat ergeben, daß keine im Rahmen der erzielbaren Auflösung von 1 nm erkennbare Zerstörung der Substratoberfläche durch die Metallspritze hervorgerufen wird. Zur Überprüfung, ob während der Aufladung eine Abscheidung des Materials der Metallspritze auf dem Substrat erfolgt, wurde eine EDX-Analyse der Substratoberfläche nach der Aufladung durchgeführt. Diese Untersuchung ergaben für die verwendete Nadel, daß kein meßbarer Abrieb stattfindet. Bei der Verwendung von Aluminium- bzw. Kupernadeln wurde dagegen das entsprechende Metall auf dem Substrat nachgewiesen.

2. Statischer Kontakt

Eine besser definierte Kontaktfläche läßt sich durch die Verwendung strukturierter Metalloberflächen erzielen, die auf das Substrat gepreßt werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde hierfür ein Ausschnitt eines CD-Master verwendet. Ein CD-Master ist eine Nickelscheibe, die zum Pressen von Compact Discs verwendet wird. Sie weist ein charakteristisches Muster bestehend aus erhabenen Linien mit einer Länge von 1 µm und Breite von 0,2 µm und Punkten mit einem Durchmesser von 0,2 µm auf. Die Vorgehensweise dieser Art der Kontaktaufladung wird in Abbildung 7.4 veranschaulicht. Ein Kontakt zwischen Substrat und Master kommt nur in den erhabenen Bereichen zustande, wobei die Struktur als Ladungsmuster auf dem Substrat abgebildet wird.

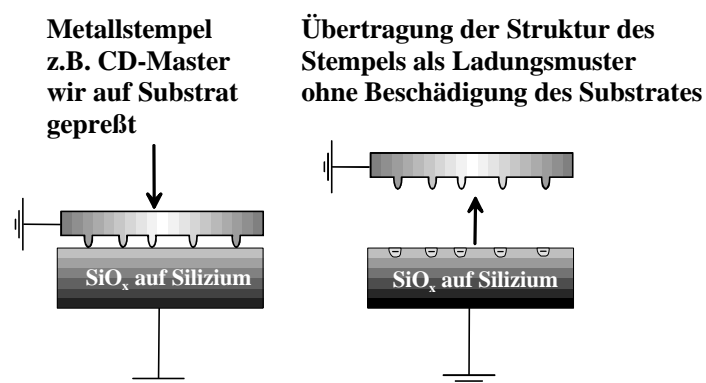


Abbildung 7.4: Prinzip der Kontaktaufladung mit einem Metallstempel

7.2 Experimentelle Untersuchung der Deposition auf aufgeladenen Siliziumoxidoberflächen

Im folgenden werden die experimentellen Befunde der Partikeldeposition auf aufgeladenen Siliziumoxidsubstraten erörtert. Die Untersuchungen zeigen, daß die Positionierung von Oberflächenladungen ein großes Spektrum an Möglichkeiten zur gezielten Deposition von Nanopartikeln eröffnet. Das Ziel dieses Kapitels ist es, den Nachweis zu führen, daß eine Positionierung von Nanopartikeln mit einer Auflösung in der Größenordnung unterhalb von 100 nm möglich ist. Nach der phänomenologischen Beschreibung der experimentellen Beobachtungen in diesem Kapitel, erfolgt im nächsten Kapitel eine Analyse der Ergebnisse mit Hilfe des Trajektorienmodells.

Bei den durchgeführten Experimenten wurde wie folgt vorgegangen. Als Testaerosol wurden 30 nm große Indiumpartikel verwendet, die entweder einfach positiv oder negativ geladen waren. Als Substrat wurde Silizium (111) mit einer Oxidschicht von 500 nm Dicke verwendet. Das Silizium war p⁺ dotiert mit einem spezifischen Widerstand von 0,01 Ωcm – 0,02 Ωcm . Unmittelbar nach der Übertragung der Ladungsmuster wurde das Substrat in die Depositionskammer überführt und die Deposition mit bzw. ohne zusätzliches äußeres elektrisches Feld gestartet. Die Aufladung der Substrate erfolgte entweder an Umgebungsluft oder nach einer Wärmebehandlung zur Entfernung der Kontaminationsschicht in der mit hochreinem Stickstoff gefüllten "glovebox". Die Depositionsdauer betrug 30 Minuten, Einzelfälle mit abweichender Depositionsdauer werden gesondert erwähnt.

Deposition auf Substraten mit Kontaminationsschicht

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 7.5 zeigen ein Ergebnis der Deposition nach manueller Aufladung einer unbehandelten Siliziumoxidoberfläche mit der Pinzettenspitze. Bei der Deposition wurde ein homogenes elektrisches Feld von -300 kV/m überlagert, und es wurden einfach positiv geladene Partikel abgeschieden. Bei diesen Versuchsbedingungen erfolgt auf den ungeladenen Bereichen des Substrates die bekannte homogene Deposition von Partikeln. Im Bereich der Linienladung bildet sich ein etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ breiter Bereich mit einer um etwa den Faktor 5 höheren Belegungsichte aus. Er ist umgeben von einer partikelfreien Zone, die bei den gegebenen Versuchsbedingungen eine Breite von ca. $30\text{ }\mu\text{m}$ aufweist (gemessen von der Kante der Partikellinie bis zum Beginn der homogenen Belegung). Die Vergrößerung zeigt, daß die Partikel innerhalb der Linie homogen verteilt sind und der Übergang zur partikelfreien Zone sehr scharf ist. Innerhalb von wenigen 100 nm steigt die Belegungsichte von null auf die mittlere Belegungsichte innerhalb der Linie an. Der Übergangsbereich von der homogenen Belegung zur partikelfreien Zone weist eine Breite von wenigen Mikrometern auf. Aus diesen Ergebnissen läßt sich ableiten, daß die Linienladung negativ geladen ist und

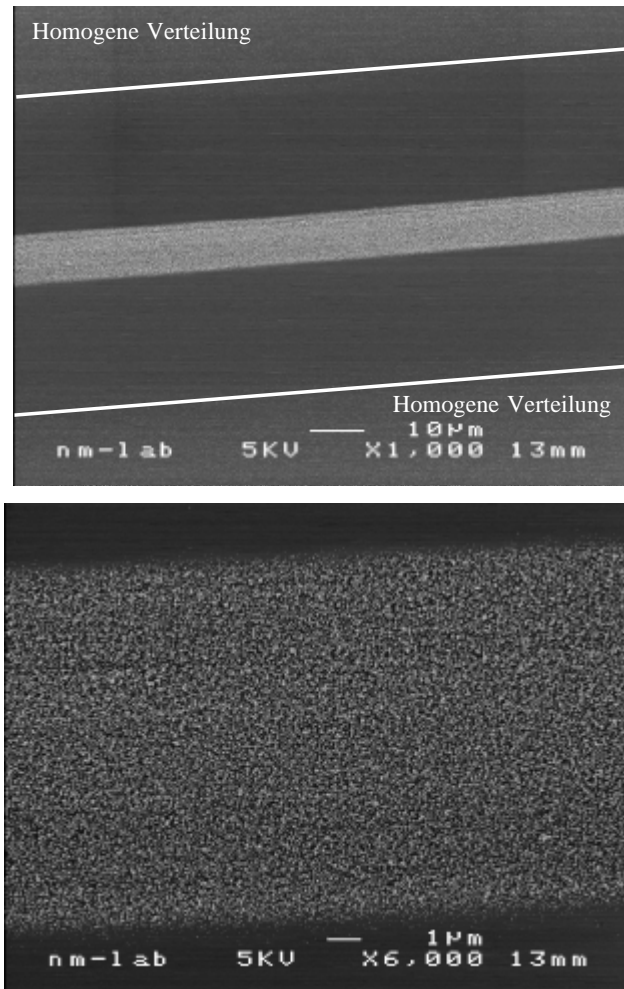


Abbildung 7.5: Deposition von Indiumpartikeln mit $d_p = 30 \text{ nm}$ und $q = +1$ auf Linienladung auf unbehandeltem Substrat und bei äußerem elektrischen Feld von -300 kV/m

die Ladungsdichte ausreicht, um bei Anwesenheit eines zusätzlichen äußeren elektrischen Feldes vermehrt Partikel anzuziehen. Versuche unter sonst gleichen Bedingungen mit unterschiedlichen elektrischen Feldstärken haben gezeigt, daß die Breite der partikelfreien Zone stark vom äußeren Feld abhängt und (erwartungsgemäß) mit abnehmender Feldstärke zunimmt. Hierauf wird auch im folgenden Kapitel nochmals eingegangen.

Der Grenzfall ist die Deposition von Partikeln auf Linienladungen ohne zusätzliches elektrisches Feld. Abbildung 7.6 zeigt das Ergebnis der Deposition für diesen Fall. Die Partikellinie ist wiederum scharf begrenzt. Innerhalb dieser Grenzen sind die Partikel gleichmäßig über die Breite der Linie verteilt. Außerhalb der Grenzen befinden sich in diesem Fall keine Partikel. Mit ca. $5 \mu\text{m}$ ist die Linie deutlich schmäler als bei der Deposition mit 300 kV/m . Die Ursache hierfür wird anhand der Ergebnisse von Trajektorienrechnungen im folgenden Kapitel erörtert. An dieser Stelle läßt sich aus diesem Experiment lediglich ableiten, daß das durch die Linienladungen erzeugte elektrische Feld ausreicht, um Partikel aus der Gasphase anzuziehen und innerhalb eines definierten Bereiches abzuschneiden.

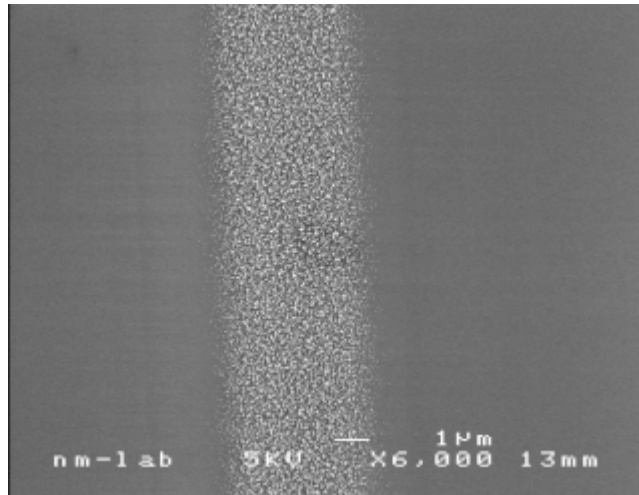


Abbildung 7.6: Deposition von Indiumpartikeln mit $d_p = 30$ nm und $q = +1$ auf Linienladung ohne zusätzliches äußeres elektrisches Feld

Das Ergebnis der Deposition von **negativ** geladenen Partikeln in einem **positiven** elektrischen Feld im ESP von 300 kV/m, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, ist in Abbildung 7.7 dargestellt. In diesem Fall bildet sich aufgrund der Abstoßung durch die **negativen** Ladungen auf der Substratoberfläche eine etwa 10 μm breite partikelfreie Zone. Hierbei fällt auf, daß der Übergangsbereich, dieser Zone zur ungestörten homogenen Belegung sehr scharf ist und sich der Übergang innerhalb weniger 100 nm vollzieht. Aus diesem Experiment folgt, daß es möglich ist durch abstoßende elektrische Ladungen auf der Substratoberfläche definierte Bereiche zu erzeugen, in denen eine Deposition vollständig verhindert wird (mögliche Anwendung bei entsprechender Reduzierung der Breite der partikelfreien Zonen: Optische Filter, Bragg-Gitter).

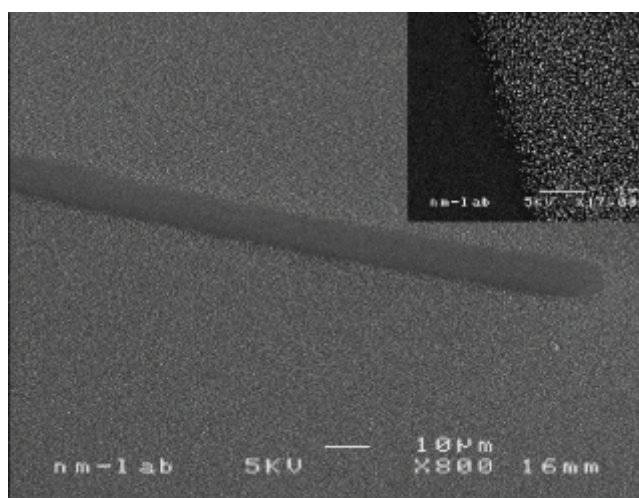


Abbildung 7.7: Deposition von Indiumpartikeln mit $d_p = 30$ nm und $q = -1$ auf Linienladung bei zusätzlichem äußerem elektrischen Feld von 300 kV/m

In Abbildung 7.8 sind Depositionsmuster dargestellt, die nach der Abscheidung einfach positiv geladener Partikel auf einem „Gitter“ von Linienladungen entstanden. Hierbei wurde die in Abbildung 7.3 gezeigte Nadel von Hand über das Substrat gezogen. Die Depositionsspannung betrug in diesem Fall -50 kV/m , die Depositionsdauer betrug 60 min. Bei diesen Versuchsbedingungen ist die Wirkung der Linienladungen auf dem Substrat so groß, daß im Bereich des Gitters keine Deposition von Partikeln zwischen den Linien erfolgt. Die Deposition ist hier scharf auf die aufgeladenen Bereich des Substrates beschränkt. Außerhalb des Gitters

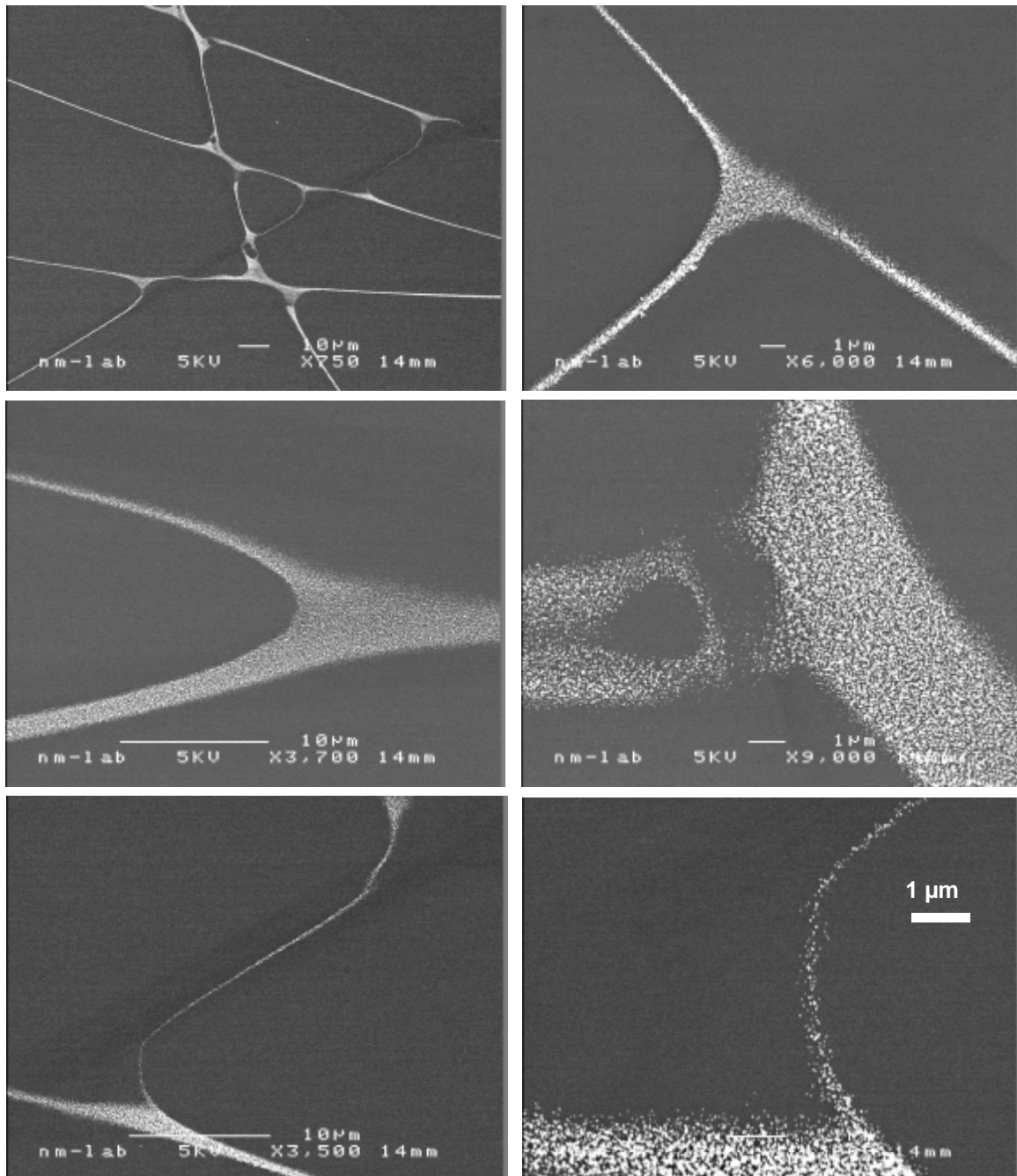


Abbildung 7.8: Deposition von Indiumpartikeln mit $d_p = 30 \text{ nm}$ und $q = +1$ auf einem Gitter von Linienladungen bei zusätzlichem äußerem elektrischen Feld von -50 kV/m

erfolgt in einiger Entfernung ($>200\ \mu\text{m}$) wiederum die homogene Deposition von Partikeln. Die REM-Aufnahmen belegen, daß es möglich ist komplexe Strukturen herzustellen, die aus Linien mit Breiten zwischen unter $100\ \text{nm}$ bis mehreren Mikrometern aufgebaut sind. Die Partikel sind dabei innerhalb der Grenzen der Linien homogen verteilt.

Für die folgenden Experimente wurde die Metallspitze in das in Abbildung 7.3 beschriebene Gerät zur Übertragung der Linienladungen auf das Substrat eingebaut. Es wurden parallele Linien im Abstand von ca. $50\ \mu\text{m}$ auf das Substrat übertragen. Die übrigen Versuchsbedingungen waren die gleichen wie im vorangegangenen Experiment. Abbildung 7.9 zeigt, daß die Partikel in parallelen Linien abgeschieden werden, wobei zwischen den Linien keine Deposition erfolgt. Desweiteren geht aus den REM-Aufnahmen hervor, daß die Übertragung der Linienladungen noch nicht optimal erfolgt. Einige Linien weisen über mehrere Millimeter eine sehr gleichmäßige Breite und eine homogene Partikelverteilung innerhalb scharfer Grenzen auf. Andere jedoch weisen periodisch wiederkehrende Strukturen auf. Wiederum andere sind periodisch unterbrochen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Nadel aufgrund der noch nicht optimalen Feder/Dämpfer Abstimmung bei zu geringem Anpreßdruck anfängt

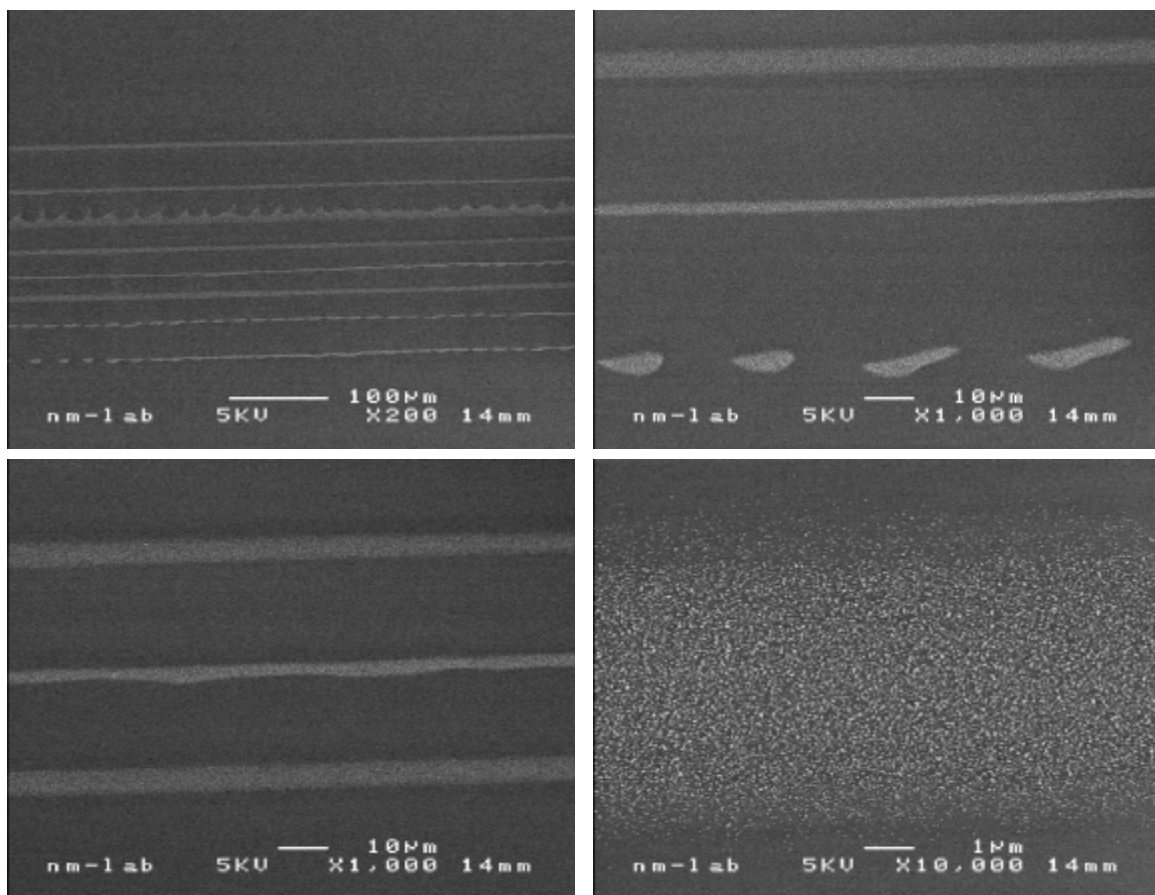


Abbildung 7.9: Deposition von Indiumpartikeln mit $d_p = 30\ \text{nm}$ und $q = +1$ auf parallele Linienladungen bei zusätzlichem äußerem elektrischen Feld von $-50\ \text{kV/m}$

zu schwingen, bzw. zu hüpfen. Die „Rattermarken“ führen zu Ladungsinselfen, die eine sehr lokale Deposition von Partikeln bewirken.

Die bis hierhin beschriebenen Experimente zur gezielten Deposition wurden mit Substraten durchgeführt, deren Kontaminationsschicht nicht entfernt wurde. Als allgemeingültiges, charakteristisches Merkmal für die hierbei erzielten Depositionsmuster kann festgehalten werden, daß die Partikel innerhalb relativ scharfer Grenzen (Übergangsbereich 1 µm und kleiner) homogen verteilt sind.

Deposition auf Substraten ohne Kontaminationsschicht

Im folgenden werden Experimente beschrieben, bei denen die Aufladung der Substrate innerhalb der „glovebox“ in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde. Vor der Aufladung wurde das Substrat jeweils einer Wärmebehandlung zur Entfernung der Kontaminationsschicht (3 h bei 300°C) unterzogen.

Das Ergebnis nach der Deposition von einfach positiv geladenen Partikeln auf einer Linienladung bei einer Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes von -300 kV/m ist in Abbildung 7.10 zu sehen. Die Depositionsdauer betrug 15 Minuten. Der Vergleich mit Abbildung 7.5 zeigt einen deutlichen Unterschied. Statt einer homogenen Linie treten auf dem wärmebehandelten Substrat (bei gleichem Ladungsvorgang) mehrere parallel verlaufende Linien auf. Die Bildfolge zeigt den Bereich der Linienladung an unterschiedlichen Stellen, die jeweils mehrere 100 µm auseinander liegen. Die beiden äußeren Partikellinien sind durchgehend belegt und liegen über die gesamte Strecke etwa 10 µm auseinander. In der oberen linken Aufnahme in Abbildung 7.10 ist die Grenze zwischen partikelfreier Zone und homogener Belegung eingezeichnet. Die als dunkle Flecken zu erkennenden Punkte auf dem Substrat markieren den Beginn des homogenen Bereiches. Es fällt auf, daß die Breite der partikelfreien Zone wie auch in Abbildung 7.5 etwa 30 µm beträgt. Daraus folgt, daß der Einflußbereich der Linienladung in beiden Fällen etwa gleich groß ist, was darauf schließen läßt, daß die übertragene Ladungsmenge auf dem unbehandelten und dem wärmebehandelten Substrat etwa gleich groß sind. Ein Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Depositionsmuster besteht darin, daß auf dem unbehandelten Substrat neben den Ladungen, die sich im Siliziumoxid befinden und damit ortsgebunden sind, auch Ladungsträger in der Kontaminationsschicht existieren, die mobil sind. Die Grenzen des aufgeladenen Bereiches werden dabei durch die Ladungen im Siliziumoxid definiert, die für die Ladungen in der Kontaminationsschicht eine Potentialschwelle darstellen. Innerhalb dieser Grenzen verteilen sich die Ladungsträger homogen in der Kontaminationsschicht.

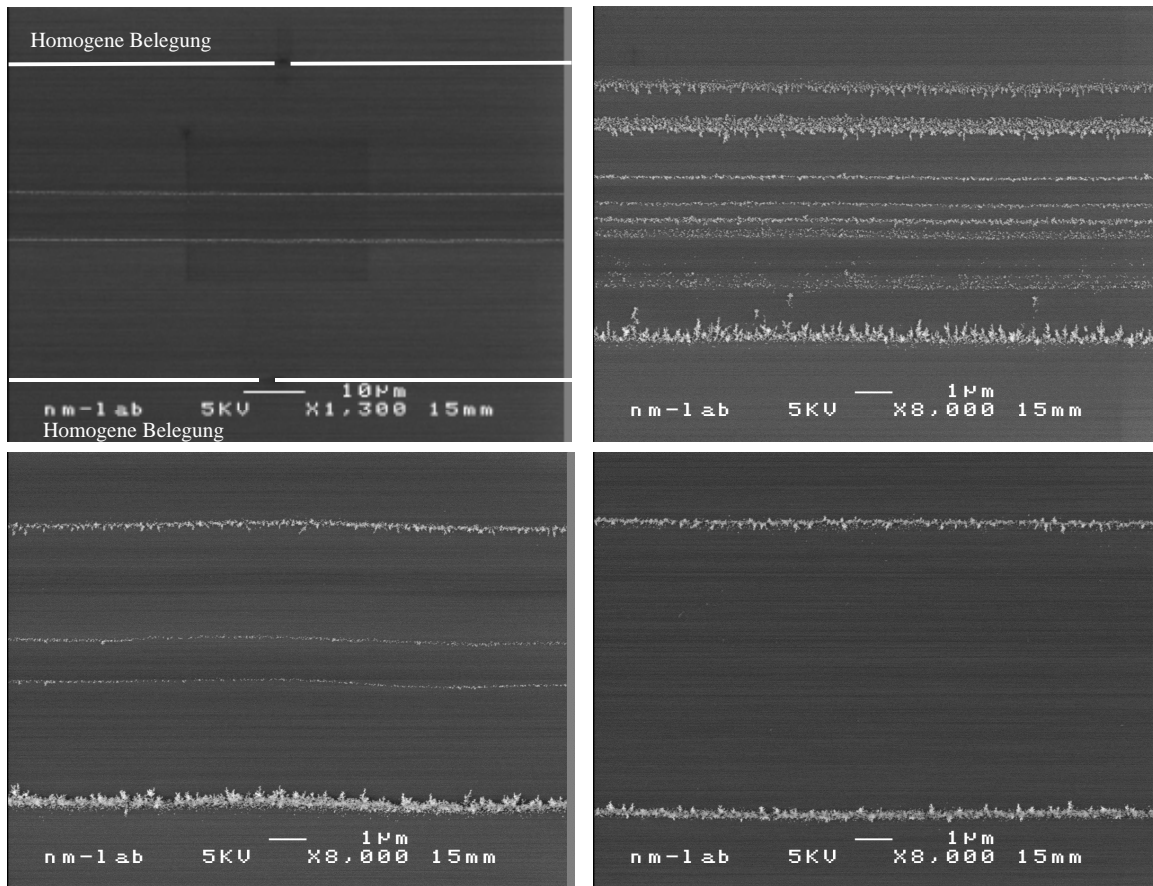


Abbildung 7.10: Deposition von Indiumpartikeln mit $d_p = 30$ nm und $q = +1$ auf Linienladung auf wärmebehandeltem Substrat und bei äußerem elektrischen Feld von -300 kV/m

Wärmebehandlung NACH der Aufladung

Die folgenden Ergebnisse wurden erzielt nach der Übertragung paralleler Linienladungen mit Abständen von $100\ \mu\text{m}$ bzw. $50\ \mu\text{m}$ auf ein wärmebehandeltes Substrat. Zur Überprüfung, wie stabil die Ladungen auf dem Substrat sind, wurde das Substrat nach der Übertragung der Linienladungen in der Stickstoffatmosphäre für 4 Stunden auf 300°C erwärmt. Anschließend erfolgte die Deposition von einfach positiv geladenen 30 nm großen Partikeln bei -300 kV/m. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 7.11 zeigen, daß die Belegung in parallelen Linien erfolgt, wobei die Partikelverteilung in den Linien sehr homogen ist. Die Breite der Linien variiert. Tendenziell sind sie, verglichen mit den vorangegangenen Experimenten, jedoch deutlich breiter. Der Übergangsbereich der Partikellinie zur partikelfreien Zone liegt in einer Größenordnung von unter 500 nm. Der Abstand zwischen Partikellinie und den Bereichen homogener Deposition, liegt wiederum bei ca. $30\ \mu\text{m}$. Das führt dazu, daß zwischen den ca. $20\ \mu\text{m}$ breiten Linien in der REM-Aufnahme (Abbildung 7.11 unten rechts) keine Partikel zu finden sind.

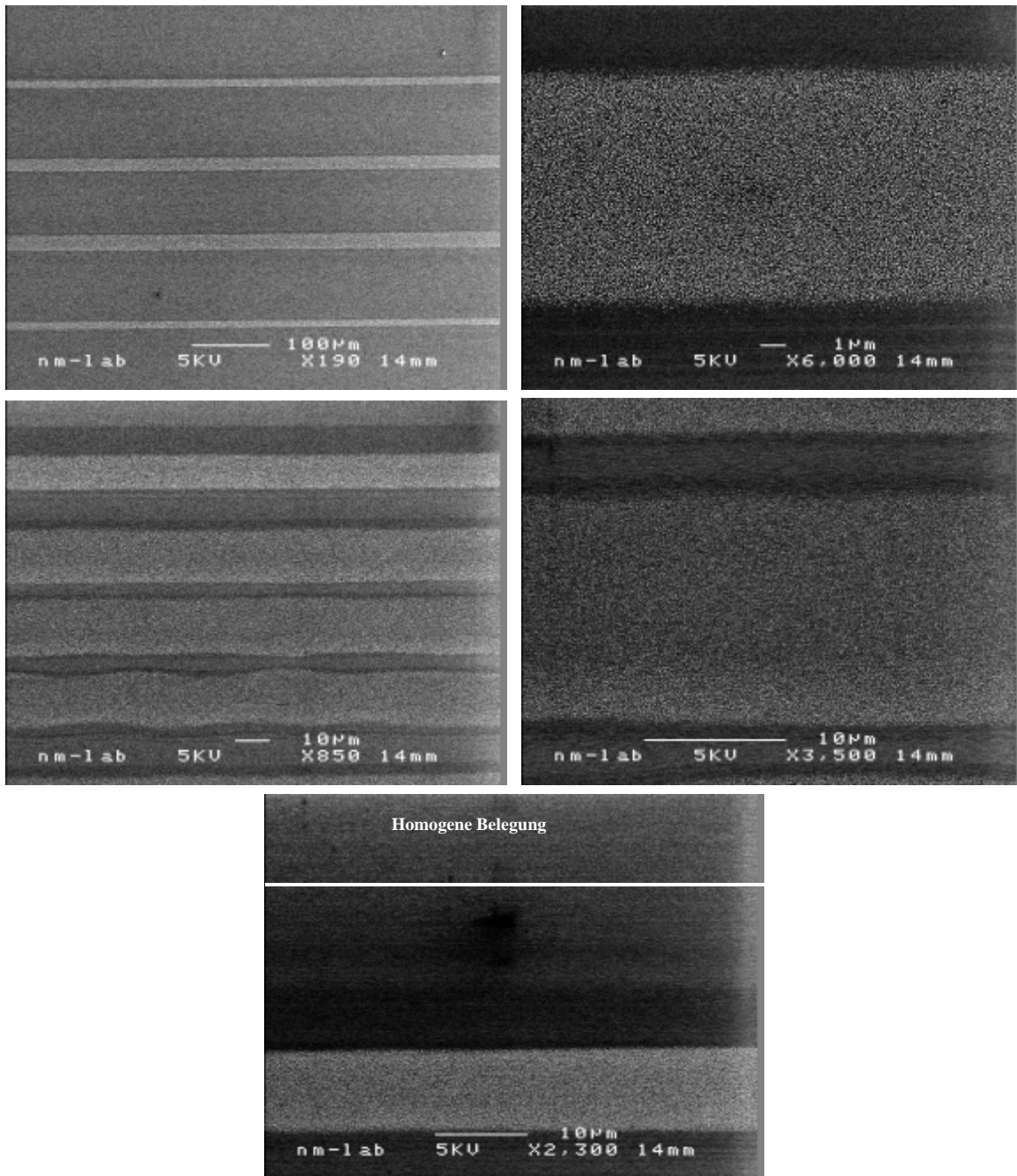


Abbildung 7.11: Deposition von Indiumpartikeln mit $d_p = 30$ nm und $q = +1$ auf Linienladung auf wärmebehandeltem Substrat und bei äußerem elektrischen Feld von -300 kV/m. Zwischen Aufladung und Deposition: Wärmebehandlung: 4h bei 300°C

Die äußerst homogene Verteilung der Partikel ist darauf zurückzuführen, daß durch die vierstündige Wärmebehandlung nach der Aufladung eine Umordnung der Ladungen erfolgte, die auch zu einer Aufweitung der Linienladungen führte. Hierin liegt ein großes Potential den Prozeß zu optimieren, da die Ladungsverteilung innerhalb der Ladungsmuster einen großen Einfluß auf die Partikelverteilung nach der Deposition hat.

Inseln von Oberflächenladungen

Wie bereits erwähnt, werden bei bestimmten Versuchsbedingungen durch „Rattern“ der Metallspitze „Ladungsinseln“ auf das Substrat übertragen. Abbildung 7.12 zeigt, daß, diese Inseln sehr exakt abgebildet werden. In diesem Fall erfolgte die Deposition auf einem vor der Aufladung wärmebehandeltem Substrat, ohne zusätzliches äußeres elektrisches Feld. Die große Ähnlichkeit der drei dargestellten Inseln hinsichtlich ihrer Form und der Belegungsdichte belegt, daß die Deposition der Partikel sehr gezielt erfolgt. Außerhalb des Einzugsbereiches der Ladungsinseln erfolgt keine Deposition.

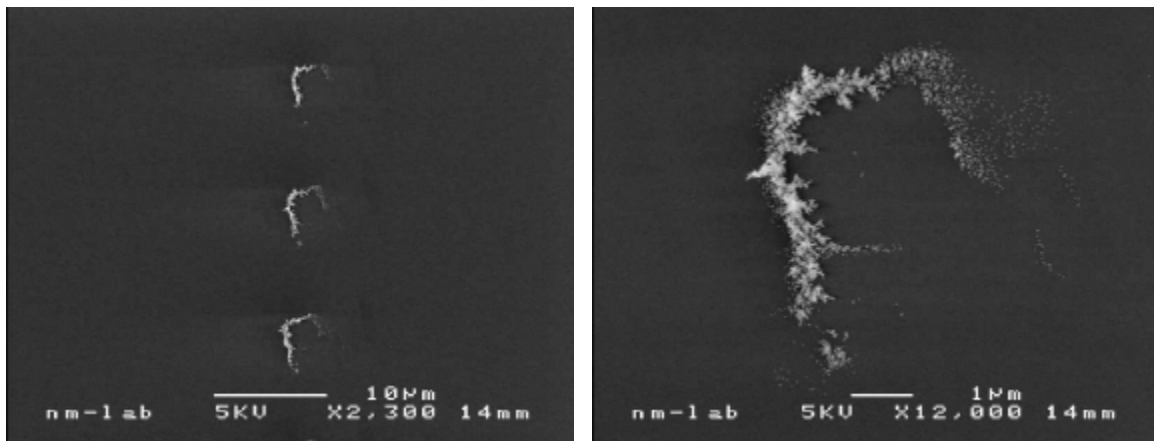


Abbildung 7.12: Deposition auf Ladungsinseln

Ein weiteres Beispiel für die sehr gezielte Übertragung von Oberflächenladungen ist die Verwendung des CD-Masters als Stempel. Abbildung 7.13 zeigt die Depositionsmuster nach der Aufladung eines unbehandelten Substrates und anschließender Deposition bei -300 kV/m. Die REM-Aufnahmen zeigen, daß die Partikel in Inseln abgeschieden werden. Über eine relativ große Fläche von einigen 100 μm Kantenlänge wurde das Muster vollständig übertragen. Durch die Kontaminationsschicht erfolgte jedoch eine Aufweitung der Ladungsinseln.

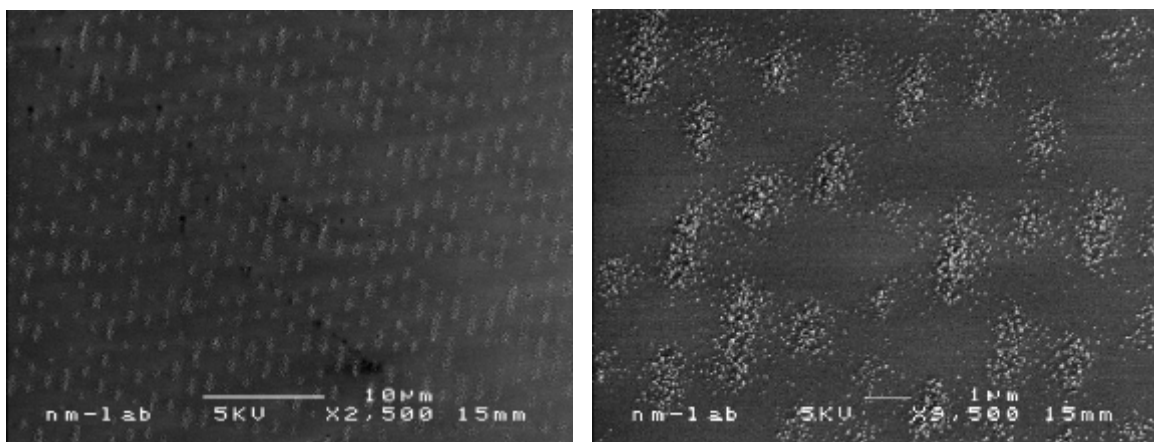


Abbildung 7.13: Depositionsmuster nach Übertragung von Ladungsinseln mit dem CD-Master auf Substrat mit Kontaminationsschicht. Deposition von 30 nm großen Partikeln mit $q = +1$ bei -300 kV/m

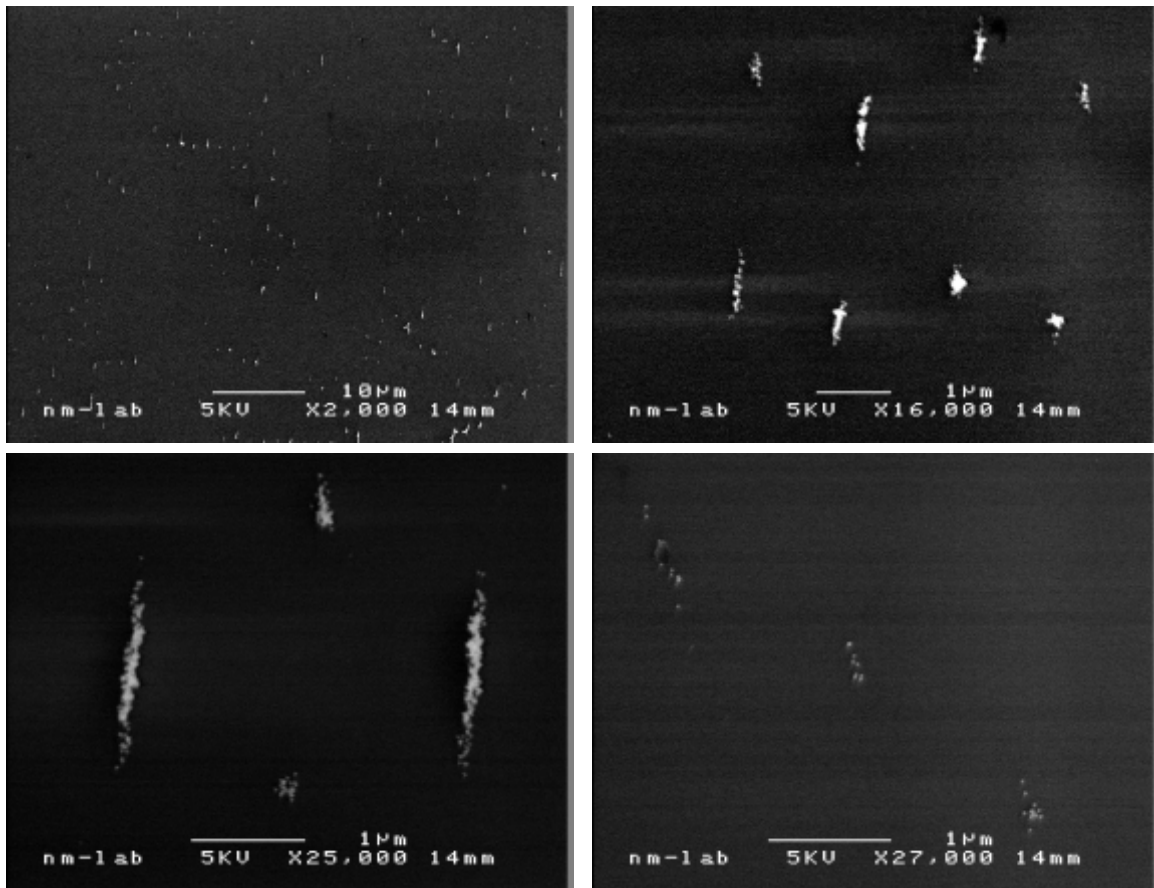


Abbildung 7.14: Depositionsmuster nach Übertragung von Ladungsinseln mit dem CD-Master auf Substrat ohne Kontaminationsschicht. Deposition von 30 nm großen Partikeln mit $q = +1$ bei -300 kV/m

In Abbildung 7.14 ist das Versuchsergebnis für gleiche Versuchsbedingungen bei Verwendung eines wärmebehandelten Substrates dargestellt. Die REM-Aufnahme oben links zeigt, daß die Übertragung des Musters nicht so vollständig erfolgte, wie im Fall des unbehandelten Substrates. Die übertragenen Inseln entsprechen in ihren Abmessungen den Mustern des verwendeten Stempels. Auf diese Weise sind Anordnungen von Partikeln entstanden mit einer Auflösung, die knapp unter 100 nm liegt.

Einige Beispiele der Deposition von Partikeln in Linien mit 100 nm Auflösung

Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen einige Beispiele dafür, daß die Deposition von Nanopartikeln in Linien mit einer Auflösung von 100 nm und kleiner möglich ist. Abbildung 7.15 zeigt Partikellinien, die sich nach der Deposition von einfach positiv geladene 30 nm großen Partikeln auf Linienladungen und einem zusätzlichen elektrischen Feld mit einer Feldstärke von -50 kV/m auf einem Substrat mit Kontaminationsschicht gebildet haben. Das linke Bild zeigt Linien mit einer Breite zwischen 100 nm und 250 nm . Die Variation der Belegungsdichte der einzelnen Linien ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf unterschiedliche Ladungsdichten zurückzuführen. Im rechten Bild sind einzelne Partikel zu sehen die aufgereiht auf einer Linie liegen. Die Abweichung von dieser Linie liegt dabei unter 50 nm .

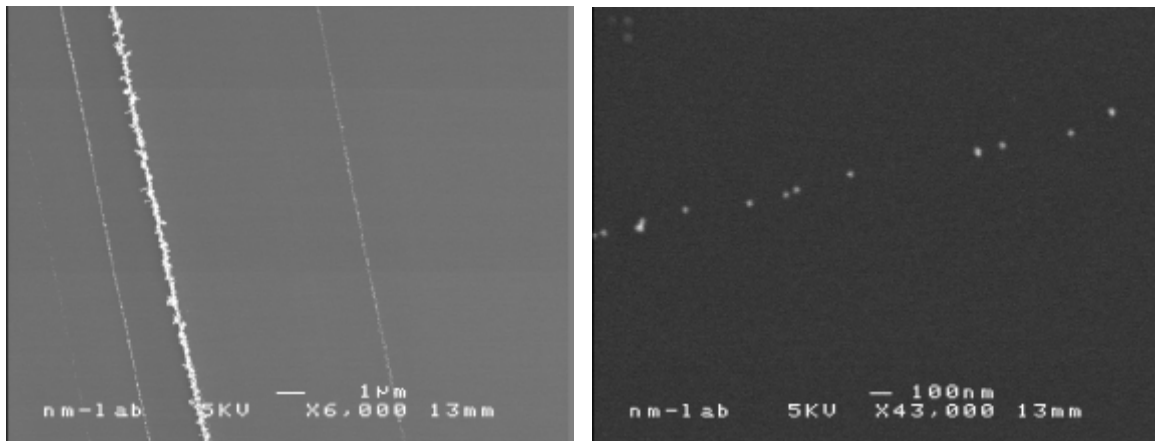


Abbildung 7.15: Deposition auf Substrat mit Kontaminationsschicht bei -50 kV/m

Abbildung 7.16 zeigt Linien, die sich auf einem Substrat gebildet haben, das vor der Aufladung wärmebehandelt wurde. Die Deposition erfolgte ohne zusätzliches elektrisches Feld. Es fällt auf, daß die Partikelverteilung über die Breite der Linien gleichmäßig ist und die Linien sehr scharf abgegrenzt sind. Es gibt keinen Übergangsbereich, in denen die Depositionswahrscheinlichkeit langsam auf null abnimmt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß das Feld über den Linienladung eine fokussierende Wirkung hat. Hierauf wird im nächsten Kapitel nochmals eingegangen.

Die bislang beschriebenen Experimente wurden mit Substraten durchgeführt, die eine Oxiddicke von 500 nm aufwiesen. Abbildung 7.17 zeigt Ergebnisse, die mit Silizium (100), das $n+$ dotiert war und einen spezifischen Widerstand von $0,01 \text{ } \Omega\text{cm} - 0,02 \text{ } \Omega\text{cm}$ aufwies. In diesem Fall betrug die Oxiddicke 50 nm . Das Substrat wurde vor der Aufladung wärmebehandelt. Die Deposition erfolgte bei -300 kV/m über einen Zeitraum von 20 Minuten. Die linke REM-Aufnahme zeigt sechs parallel verlaufende Partikellinien, deren Breite zwischen einem Partikeldurchmesser von 30 nm und ca. 200 nm variiert. Das Bild rechts zeigt zwei im Abstand von $1 \text{ } \mu\text{m}$ parallel verlaufene Linien aus Einzelpartikeln. Am rechten Rand des Bil

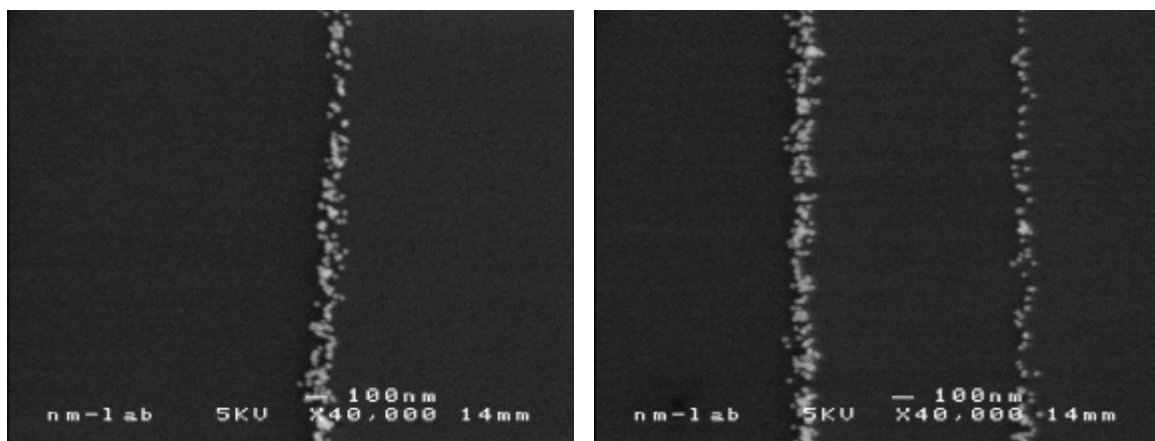
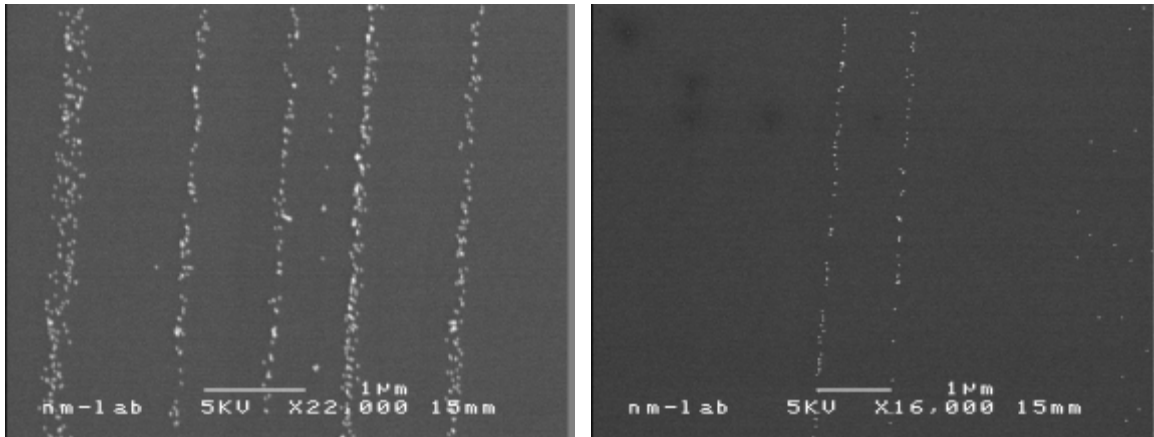


Abbildung 7.16: Deposition auf Substrat ohne Kontaminationsschicht, ohne äußeres elektrisches Feld



**Abbildung 7.17: Deposition auf Substrat ohne Kontaminationsschicht bei -300 kV/m .
Oxiddicke: 50 nm**

des ist der Beginn der homogenen Belegung zu sehen. Der Abstand zur äußeren der beiden Linien beträgt etwas weniger als $3 \mu\text{m}$. Dies zeigt, dass die Partikeltrajektorien in diesem Bereich durch die Ladungen im Substrat dominiert werden.

Dendritenbildung

Abbildung 7.18 zeigt zwei Beispiele für Dendriten, die durch die Deposition von Nanopartikeln auf Oberflächenladungen gewachsen sind. In beiden Fällen erfolgte die Deposition ohne äußeres elektrisches Feld. Die Depositionsdauer betrug im rechten Bild 90 min . und im linken Bild 30 min . Die enorm große Zahl an Partikeln, die im linken Bild auf einer Fläche von weniger als $1 \mu\text{m}^2$ deponiert wurde, veranschaulicht die große Ladungsmenge, die durch die Kontaktaufladung auf das Substrat übertragen wird.

Aus den durchgeführten experimentellen Untersuchungen folgt, dass eine Deposition von Nanopartikeln mit einer Auflösung von 100 nm mit Hilfe von Oberflächenladungen möglich ist. Für die Verwendung des Prozesses ist von Bedeutung, dass die Ladungen im Substrat

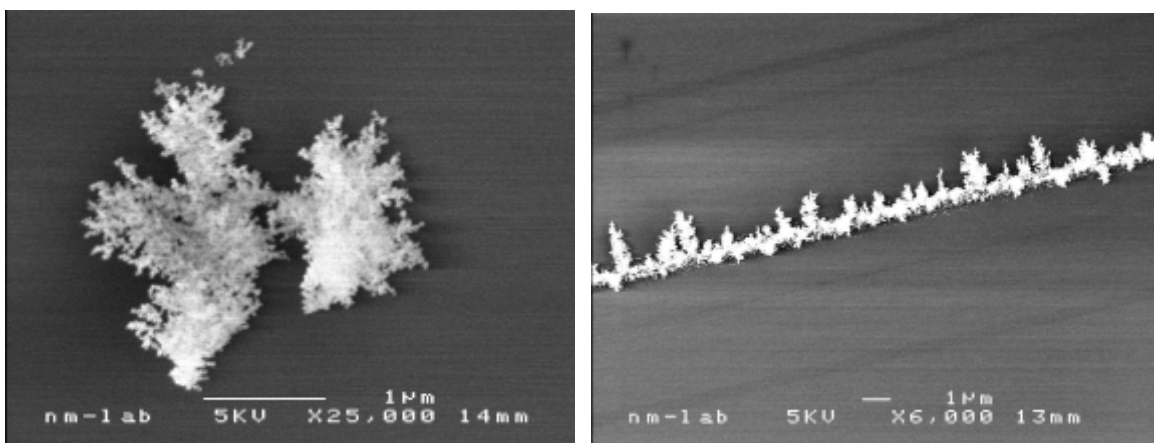


Abbildung 7.18: Dendritenwachstum alleine aufgrund von Oberflächenladungen, Deposition ohne äußeres elektrische Feld

stabil sind und im Rahmen der Untersuchungen keine Entladung der Substrate im Zeitraum von bis zu fünf Stunden beobachtet wurde. Es ist dabei zu beachten, dass die Substrate entweder direkt nach der Aufladung in die Stickstoffatmosphäre der „glovebox“ überführt oder bereits dort aufgeladen wurden. Eine Möglichkeit zur gezielten Entladung der Substrate besteht in der Verwendung eines ionisierten Gasstromes, der über das Substrat geleitet wird /28/. Durch eine anschließende erneute Übertragung von Ladungsmustern auf das Substrat können nacheinander Partikel mit unterschiedlichen Eigenschaften (beispielsweise Material, Größe...) abgeschieden werden. Hierfür ist allerdings eine Weiterentwicklung des Prozesses der Kontaktaufladung nötig.

7.3 Theoretische Betrachtung der Deposition – Wechselwirkungen mit Oberflächenladungen

Das Studium der experimentellen Ergebnisse unter Berücksichtigung der gegebenen Versuchsparameter läßt eine Vielzahl von Rückschlüssen auf den Depositionsmechanismus bei Anwesenheit von Oberflächenladungen auf der Substratoberfläche zu. Eines der Hauptmerkmale ist die äußerst scharfe laterale Begrenzung der Depositionsmuster, die sich nicht alleine durch eine attraktive Wechselwirkung zwischen Partikel- und Oberflächenladungen erklären läßt. Die beobachteten Depositionsmuster lassen den Schluß zu, daß das elektrische Feld um die Ladungen eine fokussierende Wirkung auf die Partikeltrajektorien hat. Der Nachweis dieser Vermutung läßt sich mit Hilfe des Trajektorienmodells erbringen. Hierfür wurde das elektrische Feld um linienförmige Oberflächenladungen mit Hilfe von QuickField® simuliert und entsprechend der Vorgehensweise beim Strömungsfeld in der Computersimulation zur Berechnung der Partikeltrajektorien berücksichtigt.

Berechnung des elektrischen Feldes um eine linienförmige Oberflächenladung

Die Skizze in Abbildung 7.19 veranschaulicht das verwendete Modell zur Berechnung des elektrischen Feldes. Die verwendeten Substrate weisen eine Gesamtdicke von etwa 500 µm

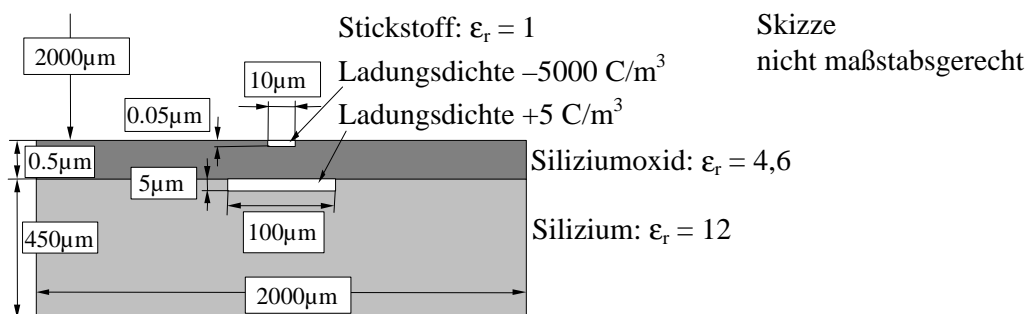


Abbildung 7.19: Schematische Darstellung des Schnitts durch ein Substrat mit einer Oberflächenladung

auf. Die Oxiddicke beträgt $0,5 \mu\text{m}$. Als Dielektrizitätskonstanten wurden die Werte für Stickstoff mit 1,0, für Siliziumoxid mit 4,6 und für Silizium mit 12,0 eingesetzt. Da ein Großteil der beobachteten Partikellinien eine Breite von ca. $10 \mu\text{m}$ aufweist, wurde die Breite der Ladungslinie mit $10 \mu\text{m}$ angenommen. Die folgenden Annahmen stellen eine grobe Abschätzung dar. Weiterhin wurde entsprechend /53/ angenommen, daß die Ladungen bis zu 50 nm tief in das Substrat eindringen. Wird der in der Messung der übertragenen Ladungsmenge (Abbildung 7.1) bestimmte Wert von $4,057 \cdot 10^9$ geflossenen Ladungen in eine Raumladungsdichte in einem Quader mit einer Querschnittsfläche von $0,5 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ und einer Länge von 25 mm umgerechnet, ergibt sich ein Wert von 5199 C/m^3 . Für die Berechnung des elektrischen Feldes wurde ein Wert von 5000 C/m^3 eingesetzt.

Da die Siliziumschicht eine recht große Leitfähigkeit aufweist, ist davon auszugehen, daß im Silizium mobile Ladungsträger durch die große Ladungsmenge in der Oxidschicht angezogen (p-dotiert) oder abgestoßen werden (n-dotiert). Daraus folgt, daß sich unterhalb der Linienladung ein Bereich befindet, der positiv geladen ist. Hinsichtlich der Form und Ausdehnung dieses Bereiches wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen durchgeführt. Es wird für die Berechnung des elektrischen Feldes über dem Substrat jedoch angenommen, daß die Ausdehnung dieses Bereiches groß ist gegenüber der Linienladung im Oxid. Desweiteren wird angenommen, daß die Ladungsmenge in diesem Bereich in etwa der Ladungsmenge in der Linienladung entspricht. Für die Berechnung wurde deshalb ein Quader mit einer Querschnittsfläche von $5 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ angenommen, der eine Raumladungsdichte von 5 C/m^3 aufweist. Das elektrische Feld wurde in einem Bereich mit einer Breite von $2000 \mu\text{m}$ und einer Höhe von $2000 \mu\text{m}$ über dem Substrat berechnet. Als Randbedingungen wurde jeweils das Potential an der oberen und unteren Begrenzung auf null gesetzt. Dies entspricht dann dem elektrischen Feld um die Linienladung, wenn kein zusätzliches äußeres elektrisches Feld überlagert wird.

Das berechnete elektrische Feld ist in Abbildung 7.20 in einem Bereich bis $150 \mu\text{m}$ über dem Substrat schematisch dargestellt. Es sind die Äquipotentiallinien eingezeichnet und exemplarisch einige Pfeile, die die Richtung der Kraft auf ein positiv geladenes Partikel anzeigen. In Abbildung 7.21 ist der Betrag der elektrischen Feldstärke in z-Richtung logarithmisch über der Höhe z über dem Substrat aufgetragen. Im Bereich oberhalb der horizontalen Linie ist die Feldstärke des homogenen elektrischen Feldes im ESP ausreichend hoch, um eine hundertprozentige Abscheidung von einfach geladenen 30 nm großen Partikeln zu bewirken. Der Verlauf der Äquipotentiallinien in Abbildung 7.20 (die Kraft auf ein Partikel wirkt jeweils senkrecht zu diesen Linien) veranschaulicht, warum die Abscheidung der Partikel so selektiv auf den Linienladungen erfolgt. Durch die Bildung eines Gegenfeldes im Silizium bildet sich ein Dipolfeld, daß dazu führt, daß rechts und links von der Linienladung eine Kraft wirkt, die vom Substrat weg gerichtet ist. Daraus ergibt sich eine „verbotene Zone“ in die keine Partikel

hingelangen. Die fokussierende Wirkung des Feldes ergibt sich zusätzlich dadurch, daß Partikel von dieser verbotenen Zone weg zur Linienladung hin geführt werden und dieser Effekt um so stärker wird, je näher sich das Partikel an der Linienladung befindet.

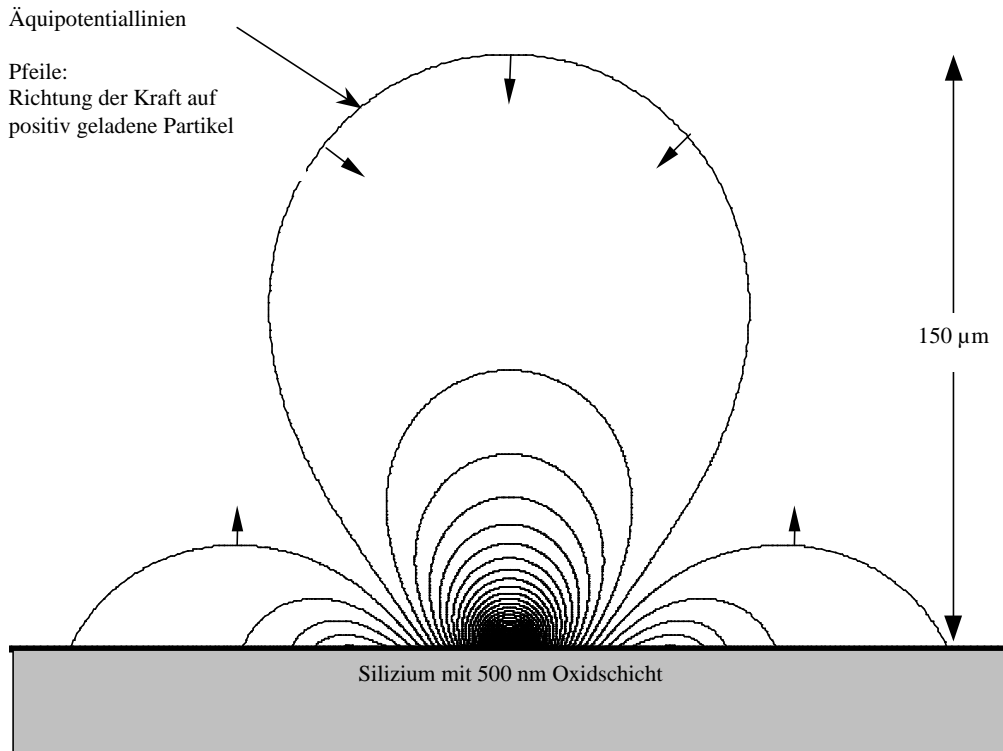


Abbildung 7.20: Das elektrische Feld um eine 10 µm breite Linienladung auf dem Substrat

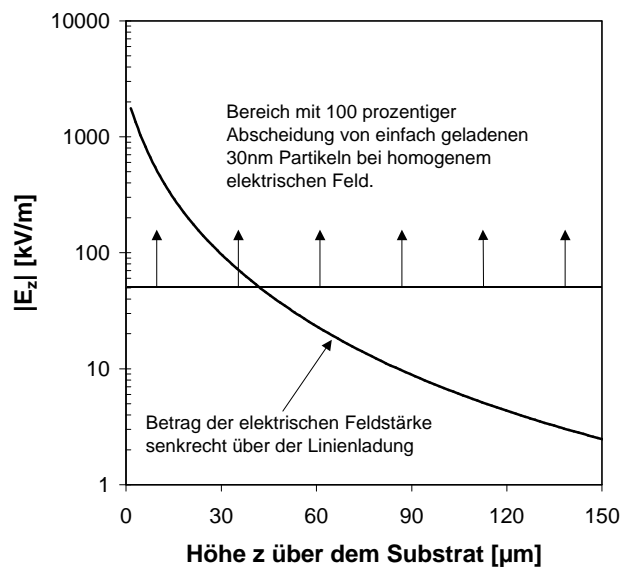


Abbildung 7.21: Betrag der elektrischen Feldstärke senkrecht über der Linienladung in Abhängigkeit von der Höhe z über dem Substrat

Berechnung der Partikeldeposition unter Berücksichtigung des elektrischen Feldes der Linienladung

Die Werte der elektrischen Feldstärke in y - und z -Richtung des in Abbildung 7.20 dargestellten Feldes wurden als Matrix in die Computersimulation implementiert. Anschließend wurden in der bekannten Weise Trajektorienrechnungen durchgeführt. Hierbei wurde neben dem elektrischen Feld aufgrund der Linienladung auch das Strömungsfeld berücksichtigt. Zudem wurden die Brownsche Bewegung und die Wechselwirkungen der Partikel mit dem Substrat und bereits deponierten Partikeln berücksichtigt. Die Linienladung wurde für diese Berechnungen unmittelbar neben dem Staupunkt angeordnet und verlief parallel zur x -Achse. Die Partikel starteten gleichverteilt aus einer Startebene mit einer Kantenlänge von $2\ \mu\text{m}$ in x -Richtung und $300\ \mu\text{m}$ in y -Richtung. Die Starthöhe betrug $150\ \mu\text{m}$. Es wurden bei diesen Randbedingungen Berechnungen bei unterschiedlichen Feldstärken des homogenen Feldes durchgeführt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 7.22 in Form der Deposi

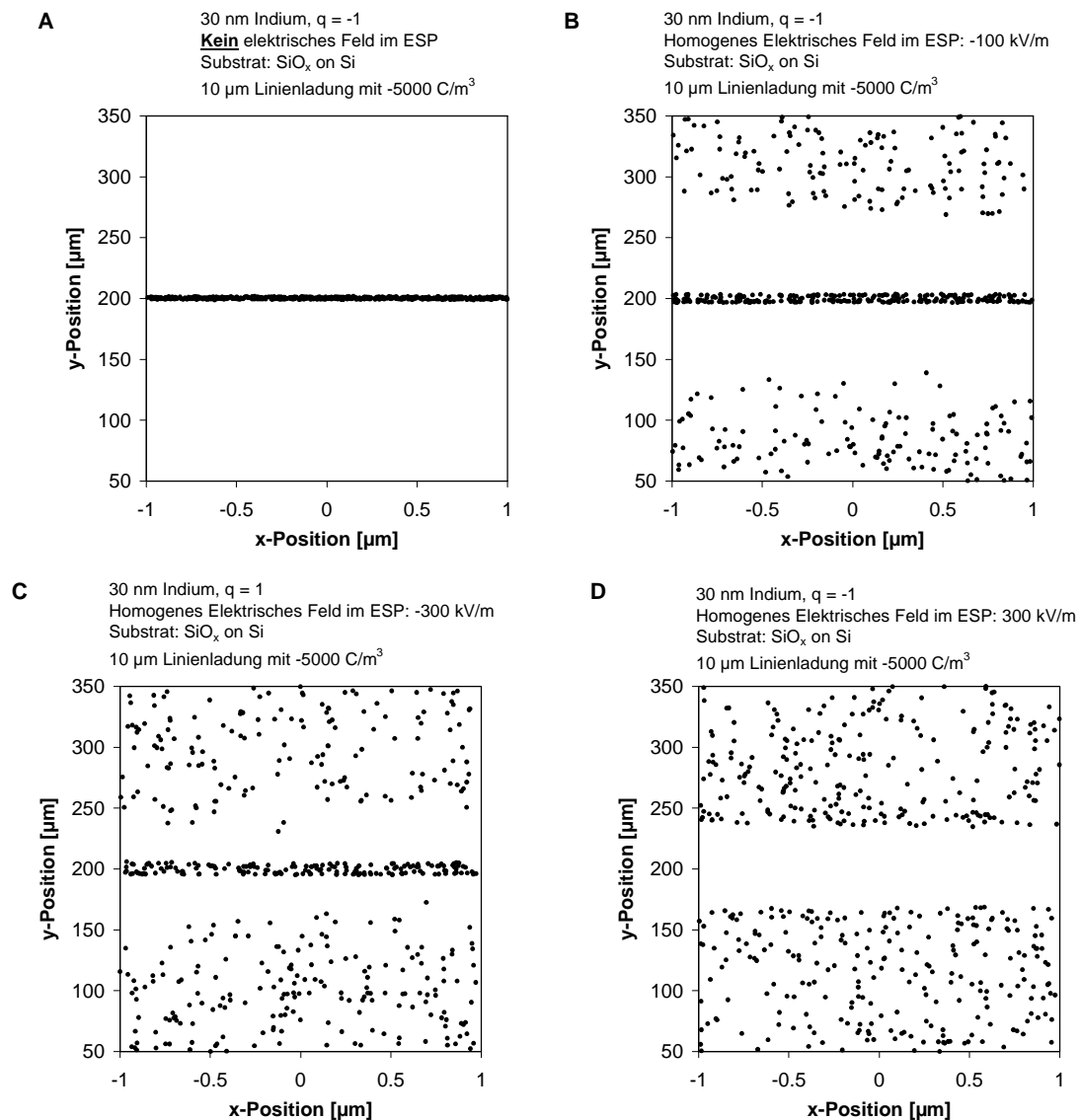


Abbildung 7.22: Schematische Darstellung der Ergebnisse der Trajektorienrechnungen bei Anwesenheit einer $10\ \mu\text{m}$ breiten Linienladung

tionsmuster dargestellt. Im Fall der Deposition ohne äußeres elektrisches Feld in Diagramm A ergibt sich eine scharf begrenzte Partikellinie mit einer Breite von $10\ \mu\text{m}$. Außerhalb dieser Linie erfolgt keine Deposition. Wird nun ein äußeres elektrisches Feld überlagert, in Diagramm B und C am Beispiel von $-100\ \text{kV/m}$ und $-300\ \text{kV/m}$ dargestellt, bildet sich eine partikelfreie Zone aus, in deren Mitte sich eine Partikellinie bildet, deren Breite mit zunehmender elektrischer Feldstärke des äußeren Feldes zunimmt. Dieser Effekt wurde auch im Experiment beobachtet und kann dadurch erklärt werden, daß sich der Bereich des anziehenden elektrischen Feldes um die Linienladung durch das zusätzliche äußere Feld aufweitet. In Diagramm D ist der Fall dargestellt, daß negativ geladene Partikel in einem positiven homogenen elektrischen Feld deponiert wurden. Hier ergibt sich eine etwa $80\ \mu\text{m}$ breite partikelfreie Zone. Dieser Wert ist größer als der experimentelle Wert, was darauf schließen läßt, daß die Linienladung schmaler war.

Abbildung 7.23 zeigt einen Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte der Breite der partikelfreien Zone um $10\ \mu\text{m}$ breite Linienladungen. Hierfür wurde die Breite dieser Zone für elektrische Feldstärken zwischen $-25\ \text{kV/m}$ und $-300\ \text{kV/m}$ experimentell bestimmt. Die entsprechenden theoretischen Werte wurden in der oben beschriebenen Weise mit dem Trajektorienmodell ermittelt. In dem Diagramm ist die Breite der partikelfreien Zone über der elektrischen Feldstärke des homogenen Feldes aufgetragen. Die theoretischen und experimentellen Werte stimmen relativ gut über ein. Das Ergebnis zeigt einerseits, daß das Modell zur Berechnung des elektrischen Feldes eine gute Näherung darstellt und zum anderen, daß die Übertragung der Linienladungen, trotz der notwendigen Optimierungen, eine recht gute Reproduzierbarkeit aufweist.

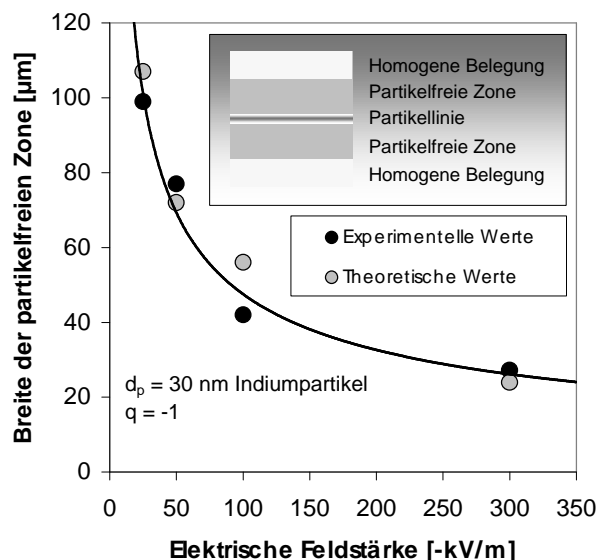


Abbildung 7.23: Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Breite der partikelfreien Zone in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke