

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse:

Ausgehend von der Deposition von Nanopartikeln im homogenen elektrischen Feld eines Elektrostatischen Präzipitators wurde in der vorliegenden Arbeit die Deposition von elektrisch geladenen Nanopartikeln in der Größenordnung zwischen 5 und 100 nm experimentell und theoretisch im Hinblick auf die mikroskopische Anordnung der Partikel auf einer Substratoberfläche untersucht. Ziel war dabei die Beschreibung des Transportprozesses einzelner Nanopartikel aus der zufälligen Verteilung in der Gasphase auf eine Substratoberfläche in Abhängigkeit von den Wechselwirkungen der Partikel mit ihrer Umgebung. Es wurde zum einen ihre mikroskopische Anordnung bei der Deposition im homogenen elektrischen Feld und zum anderen die nanostrukturierte Anordnung bei der Verwendung inhomogener elektrischer Felder diskutiert.

Die Analyse der Kräfte ergab, daß die Deposition in zwei Phasen eingeteilt werden kann. In der ersten Phase, in der die Deposition unbeeinflusst vom Substrat abläuft, wird die Bewegung eines Partikels durch die Gasströmung, die Coulombsche Kraft aufgrund des elektrischen Feldes sowie die zufällig gerichtete Brownsche Bewegung bestimmt. In der zweiten Phase sind die Wechselwirkungen des Partikels mit der Substratoberfläche bestimmend. Dabei wird im betrachteten System zunächst bei Abständen zur Substratoberfläche unter  $5\ \mu\text{m}$  der Einfluß der Gasströmung gegenüber der Brownschen Bewegung und der Bewegungskomponente aufgrund der Coulombschen Kraft vernachlässigbar. Bei weiter abnehmender Entfernung ( $< 200\ \text{nm}$ ) von der Substratoberfläche gewinnen die Bildkraft und schließlich die van der Waals Kraft zwischen Partikel und Substrat zunehmend an Bedeutung. Bei zunehmender Belegungsdichte steigt die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung des ankommenden Partikels mit bereits deponierten Partikeln. In diesem Fall wird die Partikelbewegung zusätzlich durch das elektrische Feld um deponierte Partikel sowie die van der Waals Kraft zwischen ankommendem Partikel und bereits deponierten Partikeln beeinflusst. Auf Basis der Analyse der Kräfte wurde eine Computersimulation entwickelt, mit der die Trajektorien von Einzelpartikeln im betrachteten System berechnet werden können. Durch geeignete Wahl des Kontrollvolumens können dabei sowohl makroskopische Aspekte (Phase 1) als auch mikroskopische Aspekte (Phase 2) der Deposition untersucht werden.

Hinsichtlich der Untersuchung von Phase 1 konnte experimentell und theoretisch nachgewiesen werden, daß der Durchmesser des Depositionsbereiches im ESP bei gegebener elektrischer Feldstärke mit steigendem Partikeldurchmesser stark zunimmt. Der Depositionsprozess hängt hierbei im wesentlichen vom Strömungsprofil, dem Durchmesser und der Ladung der Partikel sowie der elektrischen Feldstärke im ESP ab. Der Einfluß der Brownschen Bewegung hingegen ist, in Bezug auf die makroskopische Anordnung der Partikel, vernachlässigbar.

Durch die Berechnung des Konzentrationsprofils über dem Substrat konnte gezeigt werden, daß ohne elektrisches Feld nur ein vernachlässigbar geringer Anteil der Partikel in einer Höhe unter 50  $\mu\text{m}$  über das Substrat transportiert wird und eine Abscheidung alleine aufgrund der Brownschen Bewegung damit in den betrachteten Zeiträumen quasi nicht stattfindet.

Die mikroskopische Anordnung der Partikel auf dem Substrat bei Deposition im homogenen Feld wurde eingehend, sowohl experimentell als auch theoretisch, anhand einer Parameterstudie untersucht. Für die experimentelle Untersuchung wurden Testaerosole mit monodispersen Indiumpartikeln mit Partikeldurchmessern von 20 nm, 30 nm, 50 nm und 80 nm verwendet. Aus der Untersuchung folgt allgemeingültig, daß die mikroskopische Verteilung der Partikel auf dem Substrat, neben der stochastischen Komponente aufgrund der Brownschen Bewegung, stark durch die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflusst wird. Im einzelnen ergab die Variation des Partikeldurchmessers eine Zunahme der Agglomerationswahrscheinlichkeit auf dem Substrat mit zunehmendem Partikeldurchmesser, die auf die starke Zunahme der van der Waals Kraft zurückzuführen ist. Bei der Variation der Feldstärke des homogenen elektrischen Feldes im ESP wurde nur ein vernachlässigbar geringer Einfluß auf die Partikelanordnung gefunden. Das ist darauf zurückzuführen, daß deponierte Partikel, nur im Bereich von ca. einem Partikeldurchmesser einen merklichen Einfluß auf das elektrische Feld haben. In diesem Bereich ist jedoch, bei den hier betrachteten Partikelgrößen die van der Waals Kraft dominierend, so daß eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke nicht zu einer Erhöhung der Agglomerationswahrscheinlichkeit führt. Die Variation des Substratmaterials ergab eine leichte Abnahme der Agglomerationswahrscheinlichkeit mit der Zunahme der Dielektrizitätskonstanten des Substrates. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß die van der Waals Kraft sowie die Bildkraft zwischen Partikel und Substrat mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Substrates zunimmt. Durch diese Erhöhung der Kraft in Richtung des Substrates, bei konstanter anziehender Kraft zwischen ankommendem und deponiertem Partikel nimmt die Agglomerationswahrscheinlichkeit ab.

Durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Computersimulation konnte nachgewiesen werden, daß die Entfernung der Kontaminationsschicht durch eine Wärmebehandlung in hochreinem Stickstoff bewirkt, daß deponierte Partikel nach der Deposition auf Siliziumoxidsubstraten ihre Ladung behalten. Für 30 nm große Indiumpartikel konnte in sehr guter Übereinstimmung zwischen Experiment und den Ergebnissen der Computersimulation gezeigt werden, daß im Fall einfach geladener Partikel auf dem Substrat die Agglomerationswahrscheinlichkeit ankommender Partikel mit bereits deponierten Partikeln gegenüber dem Fall ungeladener Partikel auf dem Substrat abnimmt. Dennoch führen die anziehenden Partikelwechselwirkungen immer noch zu einer – verglichen mit der zufälligen Verteilung – erhöhten Agglomeratbildung. Die Untersuchung der Deposition zweifach geladener 20 nm großer Partikel ergab dahingegen eine Verringerung der Agglomeratbildung gegenüber der zufälligen Verteilung. Theoretische Untersuchungen mit der Computersimula-

tion ergaben, daß bei der Deposition vierfach geladener 30 nm großer Partikel eine Agglomeration der Partikel auf dem Substrat ausgeschlossen ist. Bei der Deposition von 10 nm großen Partikeln hingegen wird die Agglomeration bereits bei zwei Ladungen auf den Partikeln verhindert. Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte keine Nahordnung der Partikel festgestellt werden. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Partikelverteilung auf dem Substrat bei niedrigen Belegungsdichten zufällig erfolgt und Partikel-Partikel-Wechselwirkungen erst bei zunehmender Belegungsdichte Einfluß auf die Anordnung der Partikel gewinnen.

Die Untersuchungen zur Herstellung strukturierter Anordnungen von Nanopartikeln wurde am Beispiel der Deposition mit Hilfe inhomogener elektrischer Felder auf der Substratoberfläche durchgeführt. Hierfür wurden mit Hilfe der Kontaktaufladung gezielt negative Ladungen auf Siliziumsubstrate mit einer Oxidschicht definierter Dicke aufgebracht. Die experimentellen Untersuchungen ergaben, daß inhomogene elektrische Felder auf der Substratoberfläche eine nanostrukturierte Anordnung der Partikel auf dem Substrat ermöglichen. Es wurde nachgewiesen, daß mit dieser Methode bei der Deposition positiv geladener Partikel linienförmige Partikelanordnungen mit sehr scharfen Abgrenzungen und Breiten von über 100 µm bis unter 100 nm erzeugt werden können. Dabei ist es möglich, während einer Deposition Strukturen herzustellen, die sowohl Abmessungen im Mikrometerbereich als auch im Nanometerbereich enthalten. Weiterhin wurde gezeigt, daß Punkt- und Linienmuster von Ladungen mit Abmessungen bis unterhalb von 100 nm bei der Deposition exakt abgebildet werden können. Die Verwendung von negativ geladenen Partikeln ergab, daß sehr gezielt partikelfreie Zonen auf dem Substrat erzeugt werden können. Die Implementierung des elektrischen Feldes um eine Linienladung auf der Substratoberfläche in die Computersimulation ergab beim Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse eine gute Übereinstimmung. Aus den theoretischen Berechnungen läßt sich die scharfe Abgrenzung der Depositionsmuster dahingehend erklären, daß durch die Ausbildung eines Gegenfeldes neben den anziehenden Bereichen der Ladungsmuster, ein fokussierender Effekt überlagert wird, der die Partikel gezielt zu den geladenen Bereiche der Substratoberfläche führt. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß die Anwesenheit einer Kontaminationsschicht auf dem Substrat zu einer Aufweitung der Ladungsmuster führt. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß sich die Ladungsmenge auf dem Substrat nach einer vierstündigen Wärmebehandlung nach der Aufladung (in hochreinem Stickstoff, bei einer Temperatur von 300°C) nicht merklich verringert. Es kam, vermutlich durch Diffusion und eine gleichmäßigere Verteilung der Ladungsträger, jedoch zu einer Aufweitung der Depositionsmuster und innerhalb dieser Muster zu einer gleichmäßigeren Partikelverteilung.

### **Ausblick**

Aus der Erkenntnis, daß Nanopartikel durch lokale Kraftfelder sehr gezielt an bestimmten Plätzen auf dem Substrat abgeschieden werden können, ergibt sich eine Vielzahl weiterführender Fragestellungen. Ein Ansatzpunkt ist die experimentelle Untersuchung der Deposition

höher geladener Partikel unter der Bedingung, daß deponierte Partikel ihre Ladung auf einer neutralen Substratoberfläche behalten. Hier stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen sich durch die Ausbildung des Gegenfeldes aufgrund der deponierten Ladungen eine Sättigung einstellt, die die Belegungsichte begrenzt. In einem nächsten Schritt wäre die Deposition dieser Partikel auf großflächig homogen aufgeladenen Substratoberflächen zu untersuchen. Durch die Wahl einer geeigneten Parameterkombination aus Partikeldurchmesser und -ladung, Oberflächenladung des Substrates und eines äußeren homogenen elektrischen Feldes sollte die Herstellung von Beschichtungen unterhalb einer Monolage möglich sein, die eine definierte Abstandsverteilung der Partikel untereinander aufweisen. Aufgrund der Brownschen Bewegung werden die Abstände, solange die Partikel nicht auf genau definierte Positionen auf dem Substrat geführt werden, einer (Gauß-) Verteilung unterliegen.

Hinsichtlich der Deposition mit Hilfe inhomogener elektrischer Felder auf der Substratoberfläche wird derzeit an einer Optimierung des Ladungsprozesses gearbeitet. Der Ansatzpunkt hierbei ist die Verwendung flexibler Stempel der in /59/ beschrieben wird. Hier wird gezeigt, daß die großflächige Übertragung von Ladungsmustern auf Siliziumsubstrate, die mit einer dünnen PMMA-Schicht versehen sind, bei der Verwendung eines vergoldeten PMMA-Stempels, an dem Spannungsimpulse angelegt werden, möglich ist. Weiterhin steht die Untersuchung des Einflusses der Dicke der Oxidschicht an. Erste Rechnungen haben gezeigt, daß mit abnehmender Oxidschichtdicke einerseits die Reichweite des elektrischen Feldes abnimmt, andererseits jedoch die fokussierende Wirkung verstärkt wird.

Hinsichtlich einer konkreten Anwendung des Verfahrens zur gezielten Deposition sind Untersuchungen durchzuführen, inwieweit Partikellinien mit Nanometerauflösung durch geeignete Sinterschritte zu „Nanodrähten“ veredelt werden können. Hierbei ist zu verhindern, daß durch zu hohe Sintertemperaturen ein Aufschmelzen der Partikel erfolgt, was, wie erste Versuche gezeigt haben, durch die Minimierung der Oberfläche einzelner Aggregate zu einer Tropfenbildung auf dem Substrat führt.

Ein weiterer Aspekt ergibt sich durch den Einfluß der Wärmebehandlung des Substrates nach der Aufladung. Die Experimente haben gegenüber der Deposition im homogenen elektrischen Feld eine deutlich gleichmäßigere Verteilung der Partikel auf den Ladungslinien gezeigt. Dieser Effekt läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit zur Herstellung sehr gleichmäßiger Schichten mit definierten Abmessungen, z.B. für Sensorapplikationen, anwenden. Weiteres Anwendungspotential besteht in der Ausnutzung des Effektes der partikelfreien Zonen. Aufgrund der sehr scharfen Abgrenzung der Partikellinien ist die Herstellung von optischen Filtern oder Bragg-Gittern denkbar, die durch alternierende Partikellinien und partikelfreie Zonen mit Breiten in der Größenordnung zwischen 400 und 600 nm hergestellt werden können.

Hinsichtlich der Computersimulation sind Erweiterungen in folgende Richtung entweder bereits vorbereitet oder mit geringem Aufwand möglich. Die Untersuchung der Deposition bei niedrigen Temperaturen und / oder Drücken erscheint hinsichtlich einer weiteren Minimierung des Einflusses der Brownschen Bewegung sinnvoll. Durch eine geeignete Zusammenfassung bereits deponierter Partikel zu Ensembles ist eine Berechnung des Schichtenwachstums möglich. Desweiteren ist die Untersuchung der Deposition magnetischer Nanopartikel durch den Einbau eines zusätzlichen Kraftterms möglich.