

Mit Kapillarkräften zu Nanostrukturen

Wie man die Selbstorganisation von Kolloidkügelchen für die Submikrometer-Lithographie nutzen kann

Frank Burmeister, Johannes Boneberg, Paul Leiderer

Nanostrukturen sind zurzeit in aller Munde, da man von ihnen neuartige physikalische und chemische Eigenschaften erwartet. Zur Erzeugung solcher Strukturen mit Größen von wenigen hundert Nanometern und darunter werden ganz unterschiedliche Lithographieverfahren eingesetzt. Dabei sind meist aufwändige Apparaturen notwendig, um größere nanostrukturierte Bereiche zu erhalten. Im Folgenden stellen wir einen alternativen, technisch einfachen Ansatz vor, bei dem ein durch Kapillarkräfte induzierter, selbstorganisierter Prozess für die Herstellung von Nanostrukturen ausgenutzt wird.

Schon in den Physik-Grundkursvorlesungen lernt man, den Anstieg einer Flüssigkeitssäule innerhalb einer gut benetzbaren Kapillare als Folge der Oberflächenspannung zu verstehen. Weniger bekannt sind dagegen die Auswirkungen dieser Kapillarkräfte auf bewegliche mikroskopische Systeme, wie sie z. B. innerhalb einer wässrigen Dispersion kleiner, kugelförmiger Polystyrolpartikel vorliegen. Diese üblicherweise als „Kolloid“ bezeichnete Dispersion lässt sich mit chemischen Methoden einfach herstellen. Monodisperse Partikel (d. h. Partikel mit einer scharfen Größenverteilung) sind in den Größen von einigen 10 nm bis zu einigen 10 μm verfügbar. Sie bilden die Grundlage für einen ebenso einfachen wie raffinierten Nanostrukturierungsprozess, der zuerst von Fischer et al. [1] und von Deckman et al. [2] vorgestellt wurde.

Zunächst muss man das Kolloid auf ein geeignetes Substrat aufbringen, sodass sich ein dünner Flüssigkeitsfilm ausbilden kann. Beim Verdunsten der Flüssigkeit nimmt die Filmdicke immer mehr ab, bis schließlich die auf dem Substrat aufsitzenden Partikel aus der Wasseroberfläche herausragen (Abb. 1). Die damit einhergehende Deformation bzw. Krümmung der Wasseroberfläche „kostet“ aufgrund der Oberflächenspannung Energie. Das

Gesamtsystem kann nun seine Energie dadurch minimieren, dass benachbarte Partikel zusammenrücken. Mit anderen Worten: Benachbarte Partikel erfahren eine attraktive Kraft, deren Größe sich durch Integration der Laplace-Gleichung berechnen lässt [3]. Innerhalb bestimmter Näherungen ergibt sich eine $1/R$ -Abhängigkeit der als „lateral capillary forces“ bezeichneten Kapillarkraft, wobei R den Abstand der Partikel angibt. Gerade bei sehr kleinen Partikeln (Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$) dominiert diese Kraft die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und ist deutlich größer als die ebenfalls vorhandenen van-der-Waals- und elektrostatischen Kräfte. Die Gravitationskraft spielt auf dieser Größenskala keine Rolle.

Diese attraktive Wechselwirkung führt nun zu hexagonal geordneten Keimen. Die für ein nachfolgendes Wachstum des zweidimensionalen Kristalls notwendige Partikelzufuhr wird wiederum durch Kapillarität verursacht: Einerseits wirkt der zwischen jeweils drei Partikeln befindliche Hohlraum effektiv wie eine sehr enge Kapillare und führt zu einem Anstieg des mittleren Flüssigkeitsspiegels innerhalb eines bereits existierenden Keimes. Andererseits findet man im Bereich der Partikel eine erhöhte Verdunstungsrate. Das für beide Effekte notwendige Wasser muss aus der Umgebung des Keimes nachströmen und führt dabei weitere Partikel an diesen heran. Diese Partikel lagern sich nun an den bestehenden Keim an und tragen so zu dessen Wachstum bei (Abb. 2).

Eine einfache experimentelle Realisierung dieses Prozesses wurde z. B. von Micheletto et al. beschrieben [4]. Nach einer gründlichen Vorreinigung der Substrate werden diese leicht geneigt auf eine heizbare Unterlage montiert und mit einem Kolloid benetzt. Das Dispersionsmedium verdunstet nun kontrolliert über einen Zeitraum von mehreren Stunden innerhalb eines geschlossenen Volumens. Die Neigung des Substrats um wenige Grad

bewirkt dabei, dass der Dispersionsstropfen am oberen Ende dünner ist und dort zuerst verdunstet, worauf ein gerichtetes Kristallwachstum einsetzt. Auf diese Weise können im Idealfall bis zu cm^2 -große, zweidimensionale Kristalle entstehen [5]. In unseren Experimenten lassen sich mit Partikeln bis

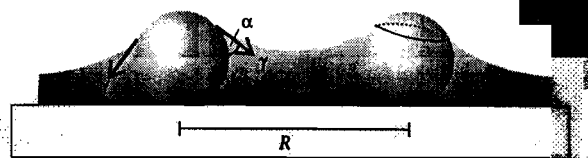


Abb. 1:

Kleine Kügelchen in einer wässrigen Dispersion ziehen sich an, wenn Kapillarkräfte eine attraktive Kraft bewirken. Die Kraft hängt vom Kontaktwinkel Wasser/Partikel α , der Oberflächenspannung γ und dem Abstand der Partikel R ab. So entsteht eine geordnete Monolage aus Kolloidpartikeln, die sich als Maske für die Nanolithographie nutzen lässt.

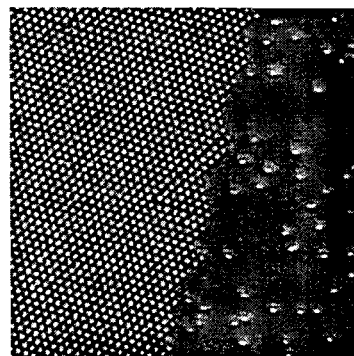


Abb. 2:

2D-Kristallwachstum von Kolloidpartikeln. Oben: Mikroskop-Aufnahme von 1,7 μm großen Partikeln während der Anlagerung an einen bestehenden Kristall. Unten ist das Prinzip skizziert.

zu 110 nm Durchmesser Masken mit größeren geordneten Bereichen erstellen.

Dieser für sich schon interessante Prozess der selbstorganisierten Strukturbildung kann nun ausgenutzt werden, um von den 2D-Kris-

Dr. Frank Burmeister, Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, Wöhlerstr. 11-13, D-79108 Freiburg; Priv.-Doz. Dr. Johannes Boneberg, Prof. Dr. Paul Leiderer, Fachbereich Physik, Universität Konstanz, 78457 Konstanz

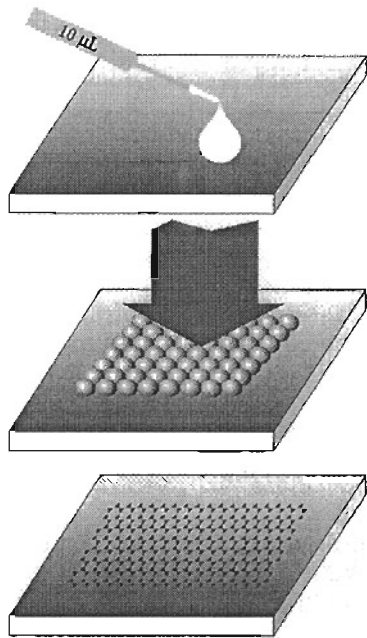


Abb. 3: Prinzipskizze zur Lithographie mit kolloidalen Monolagen: Nach dem Aufpipettieren des Kolloids (oben) wird die getrocknete Partikelmonolage bedampft (Mitte). Nach dem Entfernen der Partikel bleiben regelmäßige, in einem Bienenwabemuster angeordnete, dreieckförmige Strukturen auf dem Substrat zurück (unten).

tallen ausgehend kleine Strukturen auf Oberflächen herzustellen. Die Größe der so erzeugten Strukturen hängt dabei im Wesentlichen nur von der Größe der Ausgangspartikel ab und kann durch Variation der Partikelgröße von einigen μm bis in den nm-Bereich variiert werden. Dazu verwendet man den 2D-Kristall als Maske für nachfolgende Prozesse, wie z. B. Vakuumdeposition diverser Materialien oder Ionenätzen. Bei der Vakuumdeposition gelangt z. B. das Aufdampfmateriale nur unterhalb der Öffnungen des Kristalls auf das Substrat, während es in den restlichen Bereichen auf die Maske, also die Partikel deponiert wird. Nach Entfernen der Maske entstehen auf diese Weise die in Abb. 3 skizzierten, dreieckförmigen Strukturen, die in einem regelmäßigen Bienenwabemuster angeordnet sind.

Derartige Strukturen lassen sich aus nahezu beliebigen Materialien auf beliebigen Substraten erzeugen. Die Freiheit in der Wahl des Substrates scheint zunächst verwunderlich, weil zur Erzeugung einer Kolloidmonolage ein gut benetzbares Substrat verwendet werden muss. Man kann diese Masken aber durch eine Umkehrung der „Langmuir-Blodgett-Technik“ auch auf hydrophobe Substrate übertragen [6]: Dazu wird die auf einem Glassubstrat hergestellte Maske langsam in eine Flüssigkeit eingetaucht. Wiederum sind Kapillarkräfte dafür verantwortlich, dass die Maske von der Glasoberfläche abgehoben wird

und frei auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmt. Von dort kann sie mit beliebigen anderen Substraten aufgenommen werden.

Die Größe der Dreieckstrukturen wird vom Radius r der Partikel bestimmt und kann demnach bis hinunter zu wenigen zehn Nanometern verändert werden. Abbildung 4a zeigt ein mit einem Rasterkraftmikroskop aufgenommenes Bild einer so hergestellten Struktur. Ihre Höhe lässt sich von einigen Atomlagen bis zum Partikelradius variieren, sodass auch Strukturen mit einem Aspektverhältnis größer als 1 erzeugt werden können, wie in Abb. 4b am Beispiel einer Elektronenmikroskop-Aufnahme von Ag-Spitzen gezeigt. Damit ist die erzielbare Vielfalt an Strukturen aber noch nicht ausgeschöpft. Da die zur Strukturierung verwendeten Engstellen in der Maske einen Abstand r zur Substratoberfläche haben, kann man einen weiteren Freiheitsgrad, nämlich den Aufdampfwinkel, ausnutzen. Dazu wird die Probe bezüglich der Achse Aufdampfquelle-Substrat verkippt und

das Substrat während des Aufdampfens rotiert. Für den hier gewählten Winkel von 40 Grad ergeben sich Ringstrukturen, die durch dünne Stege miteinander verbunden sind (Abb. 4c). Eine andere Art von Modifikation erreicht man durch Tempern der zunächst dreieckigen Strukturen. So erhält man auf einem mit Metall schlecht benetzbaren Substrat (z. B. Au auf Graphit) nach einem Temperprozess im Ofen aus jedem Dreieck einen facettierten Kristallit [5, 7]. Alternativ kann man das Metall mit einem Nanosekunden-Laserpuls kurzzeitig verflüssigen. Durch den ablaufenden Entnetzungsprozess entsteht aus jedem Metalldreieck zunächst eine flüssige Metallkugel, die dann aufgrund der mit Nanosekundenpulsen verbundenen hohen Abkühlrate „eingefroren“ wird (Abb. 4d).

Wie vergleicht sich die Kolloidmonolagen-Lithographie mit anderen Nanostrukturierungstechniken, mit denen man in den Bereich deutlich unter hundert Nanometer vordringen kann? Der Hauptvorteil ist

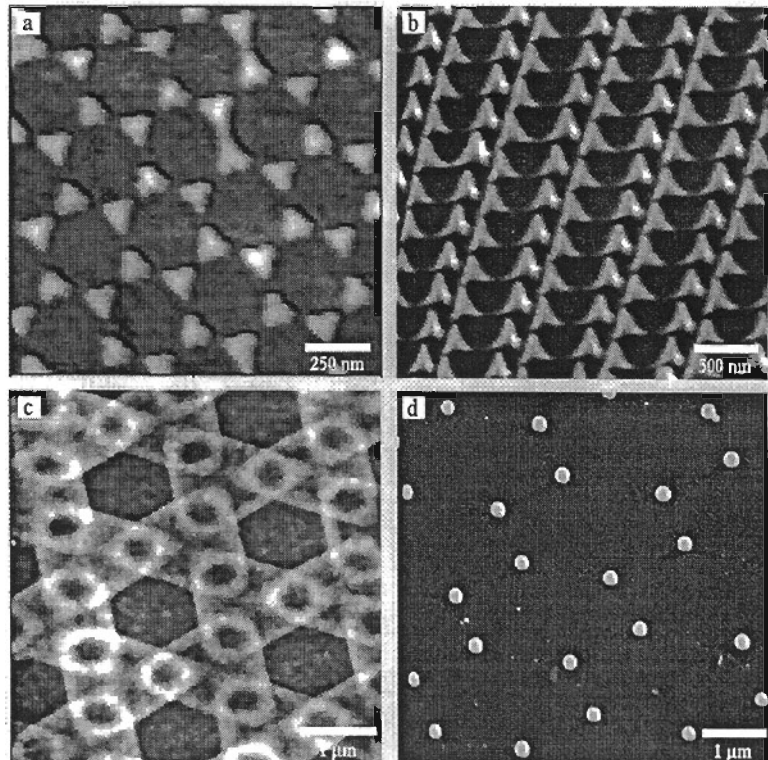


Abb. 4:

► a) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme von dreieckigen Au-Nanostrukturen auf einem Glassubstrat, erzeugt mit 300 nm großen Kolloidpartikeln.
 ► b) Elektronenmikroskop-Aufnahme von Silberspitzen auf Silizium unter schrägem Betrachtungswinkel. Der Partikeldurchmesser betrug 800 nm.

► c) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme von Goldstrukturen, erzeugt durch schräges Bedampfen einer Kolloidmaske unter einem Winkel von 40°. Der Partikeldurchmesser betrug 1,7 μm .
 ► d) Elektronenmikroskop-Aufnahme von Goldkugeln auf Graphit, die durch ns-Laserannealing erzeugt wurden.

der durch die Selbstorganisation gegebene geringe technische Aufwand und damit auch die geringen Kosten. Dieser Vorteil wird allerdings durch eine im Vergleich zu anderen Techniken (wie z. B. Elektronenstrahlolithographie) schlechtere Fernordnung erkauft. Durch die an mehreren Orten einsetzende Nukleation wachsen verschiedene Kristallite gleichzeitig und es entstehen Korngrenzen. Im weiteren Eintrocknungsprozess bilden sich Spannungsrisse. Aufgrund dieser Defekte wird die langreichweitige Ordnung der kleinen Strukturen gestört. Man wird diese Technik daher einerseits vor allem dort einsetzen, wo einzelne Nanostrukturen zu untersuchen sind (wie in der Rastersondenmikroskopie), andererseits aber auch für großflächige Nanostrukturen, bei denen die Eigenschaften von den kleinen Strukturen und deren Nahordnung dominiert sind und die Fernordnung keine entscheidende Rolle spielt. Zwei Beispiele seien herausgegriffen:

► Der Ferromagnetismus von kleinen Partikeln verschwindet mit schrumpfender Teilchengröße, die Strukturen werden superparamagnetisch und sind damit nicht mehr in gewohnter Weise als Bits für die Speicherung nutzbar. Mit den hier

beschriebenen Nanostrukturen wird zurzeit untersucht, wie dieser Übergang von Größe und Gestalt der Nanopartikel abhängt, und wie sich kooperative Phänomene wie die magnetische Kopplung der Bits untereinander auswirken.

► Auch die optischen Eigenschaften von Nanostrukturen sind bemerkenswert, und zwar sowohl von einzelnen Partikeln (z. B. Plasmonresonanzen kleiner metallischer Teilchen, die zu intensiven Farben führen) als auch von regelmäßig angeordneten Strukturen, wie sie in der diffraktiven Optik Einsatz finden und auch bei einigen bunten Schmetterlingsflügeln in der Natur bekannt sind. Auch hierzu laufen Experimente mit Nanostrukturen, die mit kolloidalen Masken hergestellt wurden.

Mikrochips wird man deshalb mit der hier vorgestellten Strukturierungsmethode in absehbarer Zeit nicht bauen, aber als einfache, vielseitige und schnell umsetzbare Lithographietechnik für die Nanowissenschaften stellt sie, ähnlich wie die im Dezemberheft der Physikalischen Blätter vorgestellte Nanolithographie [8], eine interessante Alternative zu herkömmlichen Verfahren dar.

Literatur

- [1] U. Ch. Fischer, H. P. Zingsheim, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 881 (1981)
- [2] H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 377 (1982)
- [3] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Langmuir* **10**, 23 (1994)
- [4] R. Micheletto, H. Fukuda, M. Ohtsu, *Langmuir* **11**, 3333 (1995)
- [5] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, P. Leiderer, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, 461 (1999)
- [6] F. Burmeister, C. Schäfle, T. Matthes, M. Böhmisch, J. Boneberg, P. Leiderer, *Langmuir* **13**, 2983 (1997)
- [7] L. F. Chi, T. Drechsler, S. Höppler, S. Rakers, Ch. Röthig, T. Schwaack, F. Starrberg, H. Fuchs, *J. Surf. Anal.* **3**, 168 (1998)
- [8] J. P. Spatz, M. Möller, P. Ziemann, *Phys. Bl.*, Dezember 1999, S. 49