

# Nano- und Mikro Strukturierung von Nanokompositen auf Glas durch optische Raster-Nahfeldmikroskopie

P. W. Oliveira, O. C. Aktas, M. Geerkens, M. Mennig, H. Schmidt  
Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

## Einleitung

Die Erzeugung von Strukturen im Bereich von Mikro- bzw. Nanometern ist eine wesentliche Voraussetzung für die Funktionalisierung von Glasoberflächen. Bis in den Bereich von 0,10  $\mu\text{m}$  stellt die Lithografie die dominierende Strukturierungstechnik dar. Unterhalb dieser Abmessungen verhindern Beugungsphänomene die Erzeugung von noch kleineren Strukturen[1]. Verbesserungen hinsichtlich der Auflösung konnten durch Verringerung der verwendeten Wellenlänge erzielt werden. Gleichzeitig erfordert dies die Entwicklung von Linsen, die im Bereich von  $\lambda \sim 193$  nm hinreichend durchlässig sind. Die lithografische Technik wurde zudem durch weiterführende Ansätze verbessert. Exemplarisch sei hier die Röntgenlithografie, extreme Ultraviolettlithografie, Elektronenstrahlithografie oder Rastersondenlithografie genannt. Rastersondenlithografie ist aufgrund ihrer hohen Auflösung von bis zu 20 nm einer der vielversprechendsten Methoden. Vorteilhafter Weise ist bei dem Sondenverfahren eine Strukturierungsmaske nicht notwendig[2]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich aus diesem Grund mit der lithografischen Mikro- und Nanostrukturierung unter Verwendung der optischen Rasternahfeldmikroskopie (**Scanning Near Field Optical Microskopie (SNOM)**). SNOM-Lithografie kombiniert die etablierte Rastersondentechnik mit den Vorteilen der Nahfeldoptik und erreicht auf diese Weise Auflösungen im Bereich von Rasterelektronenmikroskopen (REM). Zudem besitzt die SNOM Methode den Vorteil, dass für den Betrieb kein Vakuum erforderlich ist[3]. Dabei bleiben die Vorzüge der optischen Mikroskopie, wie z.B. zerstörungsfreie Messung und niedrige Betriebskosten erhalten. Eine Großserienproduktion, oder großflächige Herstellung von strukturierten Oberflächen durch direktes Schreiben mit SNOM-Sonden auf ein Substrat ist ökonomisch nicht sinnvoll. Dies liegt zum einen an der relativ langsamen Schreibgeschwindigkeit, zum anderen begrenzt die Positionierbarkeit des Probenstückes das strukturierbare Areal.

Die Lösung dieser Herausforderung liegt in der Replikation einer SNOM-lithografisch erzeugten Struktur durch Abformung eines Stempels und anschließendes Prägen in eine nanopartikelhaltige Sol-Gel-Matrix. Hierzu wird im ersten Schritt SNOM-lithografisch eine Struktur in einen kommerziell erhältlichen positiven Photolack geschrieben. Der im zweiten Schritt von der SNOM-Lithografisch erzeugten Struktur abgeformte Stempel erlaubt die großflächige und schnelle Strukturreplikation in eine prägbare MPTS /  $ZrO_2$  / MAS-Matrix. Dies ermöglicht letztlich die kosteneffiziente, großflächige Darstellung von strukturierten Oberflächen.

## **Experimentelles**

### **a. Photolack Strukturierung mittels SNOM**

Der verwendete optische Nahfeld-lithografische Aufbau basiert auf einem handelsüblichen SNOM Gerät (Veeco, Aurora III). Zur Strukturierung kommt ein Argon Neon Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm zum Einsatz. Ein Magnetshutter dient der präzisen Kontrolle eingestellter Belichtungszeiten, so dass im gepulsten Betrieb Punkte, und im kontinuierlichen Betrieb Linien geschrieben werden können. Das Strukturpositiv wird mit SNOM in eine ca. 300 nm dicke, auf einem Glasobjektträger applizierte Photolackschicht (DNQ/Novolak) geschrieben. Während des Schreibprozesses betrug die Entfernung zwischen der Probenoberfläche und der SNOM-Spitze 15-20 nm. Damit ist gewährleistet, dass die für das Arbeiten in der Nahfeld Region notwendige Distanz nicht überschritten wird. Zum Schreiben wurde die Laserleistung auf 20 mW eingestellt. Bei Punkten kam eine Pulsbreite zwischen 2500 ms und 3000 ms zu Einsatz. Kontinuierliche Strukturen wurden mit einer Scan Geschwindigkeit von 0,2  $\mu\text{m/s}$  erzeugt. Im nach geschalteten Entwicklungsschritt diente verdünnte NaOH-Lösung (5%) zur Auflösung der belichteten Photolackregionen. Abschließend kamen die Schichten zur Aushärtung bei 120°C für 20 min. in den Ofen.

### **b. Solherstellung und Prägen**

Das anorganisch-organische Nanokomposit basiert auf 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) und enthält  $ZrO_2$ -Nanopartikel. Im ersten Syntheseschritt wird MPTS säurekatalytisch mit einer halb stöchiometrischen Menge Wasser umgesetzt. Hierbei läuft eine Hydrolyse-Kondensationsreaktion ab. Zur Herstellung der  $ZrO_2$ -Nanopartikel dient ein separat aus Zirkon(IV)propoxid und Methacrylsäure (MAS) hergestellter Zirkon-MAS-Komplex. Dieser wird zur Siloxanmatrix gegeben und durch Einleitung einer halb stöchiometrischen Menge Wasser die  $ZrO_2$ -Nanopartikel aus dem Komplex erzeugt. Das eingestellte Verhältnis von MPTS : Zr : MAS betrug 10 : 3 : 3. Eine Beschreibung der Synthese findet sich in der Literatur[5]. Zur Initiierung der Polymerisationsreaktion wird der Reaktionslösung 1 mol% Photostarter (Irgacure 369), bezogen auf die C=C - Doppelbindungen der MAS, zugesetzt. Filme des Nanokomposits mit einer Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  wurden durch Dip Coating auf einem Glassubstrat hergestellt.

Zur Replikation der SNOM-lithografisch erzeugten Struktur wurde diese unter Verwendung einer Silikonmasse abgeformt und der auf diese Weise erzeugte Silikongummistempel bei 60°C für 30 min gehärtet. Die auf den Silikongummistempel übertragene Struktur wurde unter Verwendung einer konventionellen Presse in die Nanokomposit Matrix geprägt und das strukturierte Substrat von der Objektträgerseite für 20 min. mit UV-Licht gehärtet.

### c. Charakterisierung

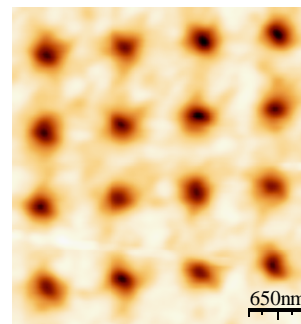
Zur Charakterisierung der im Photolack erzeugten Struktur, sowie der durch Prägen in das Nanokomposit übertragenen Struktur kommt das SNOM im Transmissionsmodus (Veeco, Aurora III), bzw. die Rasterkraftmikroskopie (**A**tomic **F**orce **M**icroskopy **AFM**; Topometrix) im Kontaktmodus zum Einsatz

### Resultate und Schlussfolgerungen

Die topografischen Abbilder der mittels AFM in einen Photolack erzeugten Strukturen sind in Bild 1 und Bild 2 dargestellt.

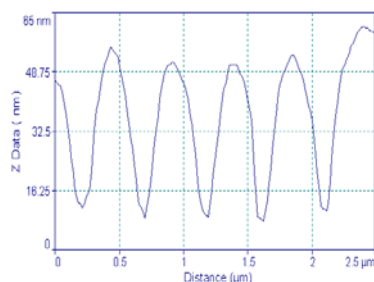


**Bild 1** AFM Abbild eines aus durchgezogenen Linien bestehenden Musters geschrieben in einen kommerziell erhältlichen Photolack im kontinuierlichen Belichtungsmodus.



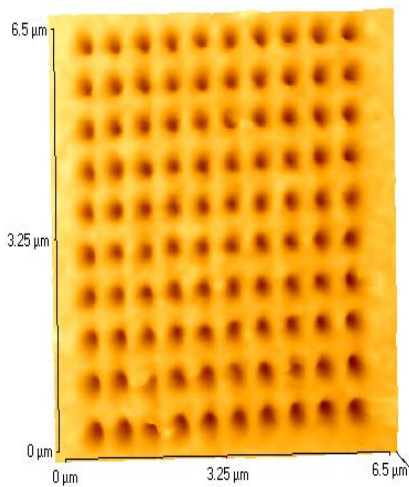
**Bild 2** AFM Abbild eines Feldes mit regelmäßig angeordneten Punkten geschrieben in einem kommerziellen Photolack durch gepulste Belichtung.

Die Bilder zeigen, dass mittels der angewandten Technik komplexe Strukturierungen, wie z.B. ununterbrochen geführte Linien, oder regelmäßig angeordnete Punkte im Photolack erzeugbar sind. In Bild 3 ist exemplarisch das Höhenprofil einer solchen Punktematrix aufgeführt.



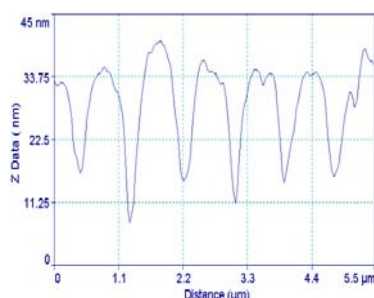
**Bild 3** Höhenprofil der mittels SNOM in den Photolack geschriebenen Punktematrix.

Aus dem Höhenprofil in Bild 3 ist ersichtlich, dass die durchschnittliche Breite der in den Photolack geschriebenen Struktur ca. 350 nm, und die Höhe im Mittel ca. 40 nm beträgt. Die minimale Breite erreicht einen Wert von 240 nm und liegt damit unterhalb der Beugungsgrenze der verwendeten Laserstrahlung ( $\lambda_{\text{Laser}} = 488 \text{ nm}$ ). Folglich stellt die SNOM Methode einen effektiven Weg zur Mikrostrukturierung unterhalb des Abbé-Beugungslimits von  $\lambda/2$  dar. Eine zuvor in den Photolack geschriebene Matrix aus Punkten wurde durch Abformen eines Stempels und anschließendes Prägen in das MPTS /  $\text{ZrO}_2$  / MAS – Nanokomposit hergestellt. Die SNOM Abbildung des geprägten Areals ist in Bild 4 dargestellt.



**Bild 4** SNOM - Abformung einer in das Nanokomposit geprägten rechteckigen 10 x 10 Punkte Matrix.

Die SNOM – Abformung in Bild 4 zeigt die zu erwartende rechteckige Anordnung einer 10 x 10 Punkte-Matrix. Im nachfolgenden Bild 5 ist das Höhenprofil dieser geprägten Struktur wiedergeben.



**Bild 5** Höhenprofil der in das Nanokomposit geprägten 10 x 10 Punkte-Matrix.

Wie aus Bild 5 zu entnehmen ist, beträgt die maximale Breite der erzeugten Punkte 440 nm, während die geprägte Tiefe der Punkte 20 nm erreicht. Im Vergleich mit der in den Photolack erzeugten Ausgangsstruktur nimmt die Tiefe der geprägten Punkte ab und die Breite zu (vgl. Bild 3). Demnach kann die mittels SNOM hergestellte Struktur nur mit einem

Auflösungsverlust in das MPTS / ZrO<sub>2</sub> / MAS – Nanokomposit durch Prägen übertragen werden. Zurückzuführen ist dieser Auflösungsverlust zum einen auf die geringe mechanische und thermische Beständigkeit des als Strukturträger verwendeten organischen Photolacks. Zum anderen ist in der Verformbarkeit des als Stempel verwendeten Silikongummis der zweite Faktor für den Auflösungsverlust zu sehen. Der Einsatz eines härteren Hybridmaterials würde hingegen zu stabileren Mustern und einer besseren Abformung führen, wodurch sich die Prägeeffizienz erhöhen lässt. Dies soll in künftigen Arbeiten untersucht werden.

### **Zusammenfassung**

Mittels SNOM – Lithografie konnten sowohl Linien als auch eine Punktmatrix in einem Photolack erzeugt werden. Die erzeugten Strukturen liegen mit ihren Abmessungen unterhalb der zum Schreiben verwendeten Laserswellenlänge. Eine erfolgreiche Replikation der erzeugten Punktmatrix mittels Prägetechnik in ein Nanokomposit wurde vorgestellt. Bei der Replikation nimmt die Auflösung der geprägten Strukturen jedoch ab. Mit ihren Abmessungen liegt sie im Größenordnungsbereich der zum Schreiben benutzten SNOM – Laser Wellenlänge.

### **Literatur**

- [1] Semicond. Ind. Ass., National Technology Roadmap for Semiconductors, San Jose (1997)
- [2] E. S. Snow and P. M. Campbell, Appl. Phys. Lett. 64, 1932 (1994).
- [3] E. Betz and J. K. Trautman, Science 257, 189 (1992).
- [4] M. Mennig, P. W. Oliveira and H. Schmidt, Sol-gel technologies for glass producers and users, 109 (2004)
- [5] R. Nass, H. Schmidt and E. Arpac, Sol-Gel Optics I-SPIE, Vol. 1328, 258 (1990)
- [6] P. W. Oliveira, S.S. Yip, M. Mennig and H. Schmidt, Proceed. ICCG 5, 303 (2004)