

Unterschrift des Betreuers



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Charakterisierung eines neuartigen AFM-IR Systems anhand von Modellproben

Fakultät für Technische Chemie

Ausgeführt am

Institut für Chemische Technologien und Analytik

Betreut von

Univ. Prof. Dr. Bernhard Lendl

und

Dr. Georg Ramer

Verfasst von

Florian Reisenbauer

Mat.Nr.:0626592

Datum

Unterschrift

Abstract

Für die Erforschung und Entwicklung neuer Materialien ist es notwendig deren Struktur und die Zusammensetzung genau zu kennen. In der Biologie und Medizin gibt es Vorgängen in Zellen, Bakterien und weiteren Mikrosystemen die noch unbekannt sind bzw. noch nicht erforscht werden konnten. Die Nanoanalytik spielt für das Vorantreiben neuer Technologien im Feld der Nanotechnologie und im Erforschen von Mikrosystemen eine große Rolle. Die Infrarotspektroskopie und ihre Image-Anwendungen besitzen gegenüber anderen Techniken den großen Vorteil, dass sie zerstörungsfreie Analytik betreibt. Mit herkömmlichen Infrarotmikroskopen ist es aber nicht möglich Nanoanalytik zu betreiben, da ihre Auflösung durch das Rayleigh-Limit beschränkt ist. Mit der Entwicklung der resonance enhanced Photothermal Induced Resonance (RE-PTIR) und ihrer Anwendung in AFM-IR Geräten wird das Rayleigh-Limit umgangen. AFM-IR verbindet die hohe chemische Auflösung der Infrarotspektroskopie mit der großen räumlichen Auflösung der Atomic-Force-Microscopy (AFM). Die Auflösungsgrenze wird dadurch bis in den unteren zweistelligen Nanometerbereich verschoben.

In dieser Arbeit wurde die räumliche Auflösung des AFMIR, eines auf der TU Wien entwickelten AFM-IR Analysensystems, bestimmt. Dafür wurden im Rahmen der Arbeit hergestellte Referenzproben durch Micro-Phase Separation aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat Blend verwendet. Die Ergebnisse der Imageaufnahmen aus der AFMIR-Messung wurde mit denen aus einer Routineanwendung der Atomic-Force-Microscopy des Phase-Imaging Modus verglichen und mittels Bildverarbeitungs- und statistischen Methoden ausgewertet. Vorerst kann die erreichbare räumliche Auflösung des AFMIR mit 80 nm angegeben werden. Weiters wurde die Anwendung des AFM-IR Analysensystems für Halbleiterindustrieproben getestet. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit dem dargestellten Design eines AFM-IR erfolgreich Analytik im Nanometerbereich betrieben werden kann.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die direkt oder indirekt zur Entstehung dieser Diplomarbeit beigetragen haben:

Zunächst möchte ich mich bei Univ. Prof. Dr. Bernhard Lendl bedanken, der mir ermöglichte als Teil seiner Forschungsgruppe meine Diplomarbeit durchzuführen.

Ich möchte mich bei Dr. Georg Ramer, dem Konstrukteur des AFMIR, für die gute Betreuung und für die geduldige Unterstützung, vor allem zu Beginn der Arbeit, während der ersten Kennenlernphase mit dem AFMIR bedanken. Mein Dank gilt auch der gesamten Forschungsgruppe Prozessanalytik. Davon möchte ich mich besonders bei Karin Wieland für die Hilfe und die Aufbringung der vielen Messzeiten und bei Dr. Andreas Schwaighofer bedanken.

Weiters möchte ich mich bei Ao. Univ. Prof. Dr. Gernot Friedbacher für die Bemühungen des Erhalts der letzten AFM Image-Aufnahmen und bei Ao. Univ. Prof. Dr. Alois Lugstein und seinen Mitarbeitern für die Herstellung und Bereitstellung der Proben bedanken.

Zuletzt einen besonderen Dank an meine Eltern und meine Geschwister, die mich jeder in seiner Art und Möglichkeit, wie sonst auch im Leben, ebenfalls bei der Erstellung der Arbeit unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
	1.1.Motivation.....	4
	1.2.Problemstellung	5
2	Theorie.....	6
	2.1.Infrarotspektroskopie.....	6
	2.1.1. Grundlagen	6
	2.1.2. Herkömmliche Applikationen der Image-Aufnahme mit infrarot-spektroskopischen Methoden.....	8
	2.2.Räumliche Auflösung	9
	2.2.1. Herleitung der räumlichen Auflösung:	10
	2.2.2. Pixelauflösung:.....	14
	2.3.Atomic-Force-Microscope (AFM).....	14
	2.3.1. AFM Messmodi	15
	2.3.2. Funktionsweise der Feedback-Regelschleife:	16
	2.3.3. Phase-Image Methode im Tapping-Mode	17
	2.4.(Resonance enhanced) Photothermal Induced Resonance (RE)-PTIR	18
	2.5.PS/PMMA-Blend Micro-Phase Separation durch Spin coating	21
3	AFMIR: Beschreibung des Design.....	24
	3.1.Hardware	24
	3.2.Strahlengang.....	24
	3.3.Laser Justage einer Messung	25
	3.4.AFMIR Funktionsweise	27
	3.5.Umbau des AFMIR.....	29
4	Folgen des Umbau des AFMIR	32
	4.1.Laser-Pointing-Problematik und Laserintensität	33
	4.1.1. Experimente zur Laserintensität: Spektren.....	34
	4.1.2. Laserspot.....	39
	4.1.3. Pointing.....	42
	4.1.4. Diskussion der Pointing Ergebnisse	47
	4.2.Bemerkungen zur Laser-Pointing-Problematik	49
	4.2.1. Konsequenzen der mangelnden pointing stability für die geplante Messaufgabe	49

5	Bestimmung der räumlichen Auflösung.....	50
	5.1.Polymerblend aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) PS/PMMA-Blend. hergestellt durch Micro-Phase Separation.....	51
	5.1.1. Herstellung der Proben.....	52
	5.1.2. Durchführung.....	52
	5.1.3. Ergebnisse räumliche Auflösung.....	58
	5.2.Weitere Versuche	67
	5.2.1. Affine Transformation	67
	5.2.2. Oxidierung von Si-Wafer Si/SiO ₂ Strukturen	68
	5.2.3. Polymethylmethacrylat (PMMA) strukturierter Silizium Wafer	70
	5.2.4. Planarisieren der Trenches im Siliziumwafer mit Polymer: Spin coating-Versuche.....	77
	5.3.Diskussion und Anmerkungen für Image Anwendungen des AFMIR	80
6	Anwendung auf Realproben.....	81
	6.1.Vorversuche zu Si-Wafer	82
	6.2.Messungen der Q-BND-REF Proben	87
	6.2.1. Vorversuche	87
	6.2.2. AFMIR Messungen.....	90
	6.2.3. Vergleich AFMIR Spektren mit Reflexions-Absorptions-Spektren	92
	6.2.4. RAMAN und TOF-SIMS.....	93
	6.2.5. Ergebnisse der Analyse der Q-BND-REF-Proben.....	94
7	Zusammenfassung und Ausblick	95
8	Literaturverzeichnis.....	98
9	Abbildungsverzeichnis	101

1 Einleitung

1.1. Motivation

Für die in den kommenden Jahren immer wichtiger werdenden Entwicklungen in der Nanotechnologie und Nanostrukturforschung spielt die mit ihr einhergehende Analytik und die Erkenntnisgewinnung über die Zusammensetzung und der chemisch und physikalischen Eigenschaften der Nanomaterialien eine große Rolle. Analytische Verfahren müssen demnach weiterentwickelt, und neue erfunden werden. Die Information über lebender oder toter Materie mit Abmessungen im Nanometerbereich, durch den direkten Zugriffs auf die elementaren Bausteine und der Analytik dieser, macht es erst möglich die Nanotechnologie und von ihr verwendete Verfahren voranzutreiben [1].

Ein Meilenstein in der Erforschung der Nanowelt war die Entdeckung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer im Jahr 1982. Danach begann die rasante Forschung diese Technik weiterzuentwickeln. Eine Folge war die Erfindung des Rasterkraftmikroskops und eine ganze Serie von Rastersondensystemen. All diese Analysenmethoden besitzen die Eigenschaften Proben mit einer räumlichen Auflösung im Nanometerbereich zu untersuchen [2].

„Rastersondenverfahren sind bereits heute die wichtigsten Wegbereiter der Nanotechnologie“ [1].

Auch die Infrarottechnik hat sich von Einpunkt-Messungen in Richtung Mikrospektroskopie und Imaging Techniken weiterentwickelt. Durch die Entwicklung des Hyperspectral Imaging und der zugehörigen Technologie und Instrumente wurde eine neue Welt der Analytik eröffnet. Die räumliche Auflösung ist jedoch wie bei jeder optischen Technik beugungsbedingt durch die Apertur, gekennzeichnet durch das Rayleigh-Limit, beschränkt. Daher wurden Theorien und Geräte zur Nahfeld Messung entwickelt um dieses zu umgehen und eine höhere Ortsauflösung zu erzielen. Einer dieser neuen Ansätze wurde auf der TU Wien in die Realität umgesetzt. Das neu auf der TU Wien entwickelte AFMIR, ein AFM-IR, Analysensystem wurde im Zuge einer Doktorarbeit entwickelt. Die Theorie auf die sich das AFMIR bezieht, ist die resonance enhanced Photothermal Induced Resonance (RE-PTIR). RE-PTIR ist eine Nahfeld-Infrarot-Imaging-Technik. Diese ist eine Weiterentwicklung der PTIR und wurde von Lu et al. im Jahre 2014 publiziert [3]. Beide Techniken verbindet die hohe chemische Information der Infrarotspektroskopie mit der großen Orts-Auflösung der Rastersondenmikroskopie. Dadurch können Auflösungen im Nanometerbereich

erreicht werden. Die Theorie der PTIR wurde 2010 von Dazzi et al. beschrieben und publiziert [4]. Der gerätetechnische Aufbau zur Anwendung der PTIR wurde von Alexandre Dazzi et.al 2007 als Patent eingereicht und 2011 wurde das Patent erteilt [5]. Das erste kommerzielle Gerät ist das nanoIR von der Firma Anasys Instruments, herausgebracht 2010. Die Weiterentwicklung des Nano-IR ist das nanoIR², herausgebracht im Jahr 2014. Dieses beruht auf der Theorie der RE-PTIR. (RE)-PTIR sind noch sehr junge Analysetechniken. Messungen finden immer mehr Anwendungen in der Materialwissenschaft, der Medizin und der Biologie [6].

1.2. Problemstellung

Nach den ersten erfolgreichen Versuchen die mit dem AFMIR erfolgten und den daraus gewonnenen Parameter, die einen Teil der Leistung des Gerätes wiedergeben, müssen als nächste Phase noch einige Versuche durchgeführt werden um die Performance des Geräts zu bestimmen. Wichtig ist zu definieren welche Proben, bezüglich Material, Schichtdicke, Substrat, Zusammensetzungen, Homo- oder Hetero-strukturen, Topographie und Abmessungen analysiert werden können und welche räumliche Auflösung erzielt werden kann. Das AFMIR wurde bis jetzt nur für Messungen mit vordefinierten Proben herangezogen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Technik zur Differenzierung von Materialien anhand ihrer Absorptionseigenschaften angewendet werden kann. Der nächste Schritt war jetzt Industrieproben oder komplexere Proben zu analysieren. Diese Arbeit hatte zum Ziel Informationen über die erreichbare räumliche Auflösung zu erhalten und es sind Industrieproben mit dem AFMIR analysiert worden.

1) Modellproben zur Bestimmung der räumlichen Auflösung

Die Vorgehensweise zur Ermittlung der räumlichen Auflösung waren einerseits über die Herstellung von Modellproben mit Focused Ion Beam (FIB), einer Nanostrukturierungstechnik, und daher Kenntnis über die Abmessungen der zu analysierenden Strukturen, und andererseits über die Herstellung von Proben durch Micro-Phase Separation und durch den Vergleich der Messergebnisse des AFMIR von diesen mit den Messergebnissen erhalten von routineanalytischen Methoden, des Raman-Imaging und des Phase-Imaging mit einem AFM. In beiden Fällen können Aussagen über das Ergebnis selbst und die räumliche Auflösung gemacht werden.

2) Industrieproben

Die Fa. AMS stellte Modellproben und Real-Proben bereit, mit denen relevante Informationen bei der Herstellung von Trough Silicon Vias (TSV) erhalten werden können. Die Proben waren Silizium-Wafer-Stücke, welche an der Kante eine, -während des Herstellungsprozesses von TSV- entstandene Polymerschicht enthalten. Ziel der Messungen war es, chemische Information über die Polymerschicht zu erhalten und die räumliche Verteilung des Polymers zu untersuchen. Dafür sollten die Ergebnisse aus dem ersten Teil herangezogen werden. Für diese Aufgabe wurden Vorversuche mit Siliziumwafer, Reflexions-Absorptions-Messungen und ATR-Messungen von den AMS Modellproben mit dem Bruker Hyperion 3000 durchgeführt. Die ATR-Messungen mit dem Hyperion 3000 wurden mit einem speziellen Objektiv (ATR-Objektiv20x von Bruker), als Zubehör für die ATR-Messungen durchgeführt.

2 Theorie

2.1. Infrarotspektroskopie

2.1.1. Grundlagen

Die IR-Spektroskopie basiert auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung im IR Wellenlängenbereich und Molekülen. Beim Durchdringen von Strahlung durch eine Probe nehmen die Moleküle Strahlungsenergie in Form von Schwingungs- und Rotationsenergie auf, wodurch der Strahl eine Intensitätsschwächung erfährt. Die Energieaufnahme wird als Absorption bezeichnet. Die Einteilung der Infrarotstrahlung erfolgt in drei Bereiche: in das nahe (NIR), mittlere (MIR) und ferne (FIR) Infrarot. Für die Strukturaufklärung sind Messungen im MIR-Bereich ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) am weitesten verbreitet.

Schwingungsübergänge sind gequantelt, daher erfolgt die Absorption in diskreten Schritten. Näherungsweise können die Wellenzahlen, bei denen eine Absorptionsbande auftritt, mit dem Model des harmonischen Oszillators unter Beachtung der Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ berechnet werden.

Das einfachste Modell ist ein zwei atomiges Molekül. Mit dem Model das die Atome als Punktmassen mit den Massen m_1 und m_2 betrachtet werden. Diese sind durch

eine elastische Feder mit der Federkonstante k verbunden. Ausgangspunkt der Berechnung ist das Hookesche Gesetz:

$$F(x) = \frac{V(x)}{dx} = -kx \quad (1)$$

Nach auflösen zu $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ und einsetzen in die zeitunabhängige Schrödingergleichung (2) mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. folgt:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \varphi_{Vib}(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \varphi_{Vib}(x) = E_{Vib} \varphi_{Vib}(x) \quad (2)$$

Die Lösung der Gleichung führt für die Schwingungsenergie E_{Vib} zu

$$\frac{E_{Vib}}{hc} = \tilde{\nu} \left(v \pm \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

und für die Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}$ zu

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

Grundlage für die quantitative Analyse in der Infrarotspektroskopie stellt das Lambert-Beersche Gesetz (5) dar. Es beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration bei konstanter Schichtdicke.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (5)$$

A ...Absorption

I ...Intensität der beim Spektrometer austretenden Strahlung

I_0 ...Intensität der beim Detektoreintretenden Strahlung

$\varepsilon(\lambda)$...molarer dekadischer Absorptionskoeffizient

c ...Konzentration des Analyten

d ...Schichtdicke

Die am meisten angewandten Geräte sind Fourier Transform Infrarot Spektrometer (FTIR-Spektrometer). Sie besitzen wesentliche Vorteile, gegenüber andere Geräte vor allem gegenüber Gitterspektrometer in der Auflösung, Aufnahme-geschwindigkeit der Spektren, Detektionsgrenzen und im SNR-Verhältnis.

Als Detektoren werden Quantendetektoren (z.B MCT-Detektoren (Mercury Cadmium und Telluride)) oder Pyroelektrische Detektoren (z.B. DTGS Detektoren (deuteriertes Triglycinsulfat)) eingesetzt [7], [8].

2.1.2. Herkömmliche Applikationen der Image-Aufnahme mit infrarot-spektroskopischen Methoden

Für Einpunkt-Messungen werden Single Element Detektor eingesetzt. Für den in dieser Arbeit betrachteten Schwerpunkt der Aufnahme von Images der Probe, ist es mit ihnen nur möglich ein Image aufzunehmen, wenn die Probe abgerastert wird. Diese Methode wird als FTIR-Mapping bezeichnet. Der Nachteil des FTIR-Mapping ist aber, dass einerseits die Messzeit sehr hoch für ein ganzes Image ist und andererseits das Problem der beugungsbegrenzten räumlichen Auflösung vorhanden ist. Dieses kann durch spezielle Anordnungen der Optiken verbessert werden (z. B. konfokale Anordnung). Die Grenze liegt trotzdem aber in Größenordnungen von 2 -20 μm .

Mit der Entwicklung des Hyperspectral Imaging folgte auch ein Ersatz oder eine Verbesserung der Detektoren. Die oben erwähnten Nachteile des FTIR-Mapping führten zur Anwendung von FPA-Detektoren. Diese sind Multielement Detektoren. Die Detektoren sind in einer Ebene so angeordnet, dass jedes Imagepixel einen Detektor entspricht. Im Spektrometer ist der Detektor so eingebaut, dass er in der Brennebene eines optischen Elementes sitzt. So wird die Fläche des Detektors gleichmäßig ausgeleuchtet. Trotzdem muss bei Verwendung eines solchen Gerätes darauf geachtet werden, dass alle Detektoren angestrahlt werden.

Der Vorteil der Messungen mit FPA-Detektoren ist, dass gleichzeitig für jeden Detektor ein eigenes Spektrum erhalten werden kann, ohne dass über die Probe gerastert werden muss. Dadurch kann die interessierende Probenstelle simultan erfasst werden. Die Zeit, die für ein Image im Vergleich zu einem mit FTIR-Mapping benötigt wird, verringert sich um das n-fache. n ist die Anzahl der Messpunkte, die abgerastert werden [9]. Die räumliche Auflösung ist hier von Beginn an über die

Anzahl der Detektoren und somit der eingestellten Pixelgröße bestimmt. Mit den FPA-Detektoren können Auflösungen in der Größenordnung von 0,5-1 μm erreicht werden [10].

2.2. Räumliche Auflösung

Der Begriff bzw. der Kennwert der räumlichen Auflösung ist für die Image-Aufnahmen von großer Bedeutung. Sie gibt die Größenordnung der Objekte an, die mit dem verwendeten Gerät noch ohne Fehler in der Abbildung dargestellt werden kann. Vor allem ist sie ein Maß für den Abstand zwischen zwei Objekten, damit diese noch getrennt voneinander sichtbar dargestellt werden können.

Schon 1873 hat Ernst Abbe diese Auflösungsgrenze von einem Lichtmikroskop mit Apertur definiert [11]. Die Theorie dahinter ist, dass, wenn ein Punkt in der Bildebene abgebildet wird, wird er nicht als Punkt dargestellt, sondern erzeugt auf Grund der Beugung durch die Apertur, das ist die Öffnung durch die das Licht tritt, eine sogenannte Airy Disk. Zwei Objekte, die nebeneinander sind, müssen einen gewissen Abstand aufweisen, damit die beiden Maxima ihrer Airy Disk getrennt sind. John William Strutt, 3. Baron Rayleigh hat dafür das Rayleigh Kriterium formuliert [12]. Es besagt, dass zwei Objekte noch getrennt werden können, wenn sich das Maximum einer Airy Disk im ersten Minimum der anderen liegt.

Diese Auflösungsgrenze wird nur durch die Apertur limitiert. Als Näherung kann die Auflösung mit $\frac{\lambda}{2}$ angegeben werden. Dies bedeutet für die klassische Fernfeld Infrarotmikrospektroskopie, dass bei dem verwendeten Wellenlängenbereich von 2 bis 20 μm die Auflösung mit 1-10 μm limitiert ist. Für erzielen höhere Auflösungen müssen dementsprechend andere Konzepte angewendet werden um kleinere Objekte als 1 μm zu analysieren.

Eine Anwendung sind aperturlose Techniken. Sie besitzen gegenüber konventionellen Lichtmikroskopen den Vorteil, dass sie keine beugungsbegrenzte Auflösung besitzen. Zu ihnen zählen die optische Rasternahfeldmikroskopie (scanning nearfield optical microscope, SNOM) und die in dieser Arbeit behandelnde Technik der AFM-IR mit der Anwendung der Theorie der (RE)-PTIR.

2.2.1. Herleitung der räumlichen Auflösung:

Eine Anordnung mit einer runden Linse mit Radius a und mit Brennweite f zur Beschreibung der räumlichen Auflösung ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Herleitung erfolgt ähnlich der Beschreibung von Goodman J. W. [13]. In Punkt P0 wird eine sphärische Welle mit der Amplitude A_0 von einem Objekt ausgesandt. Diese durchläuft zuerst eine Verbreiterung im freien Raum. Die Strahlen die von der Linse aufgefangen werden, werden anschließend wieder nach Durchlaufen des freien Raumes in Punkt P2 fokussiert. Dabei wird das Objekt nicht mehr als Punkt abgebildet, sondern es wird eine sogenannte Point spread function (PSF) im Deutschen Punktantwort erhalten.

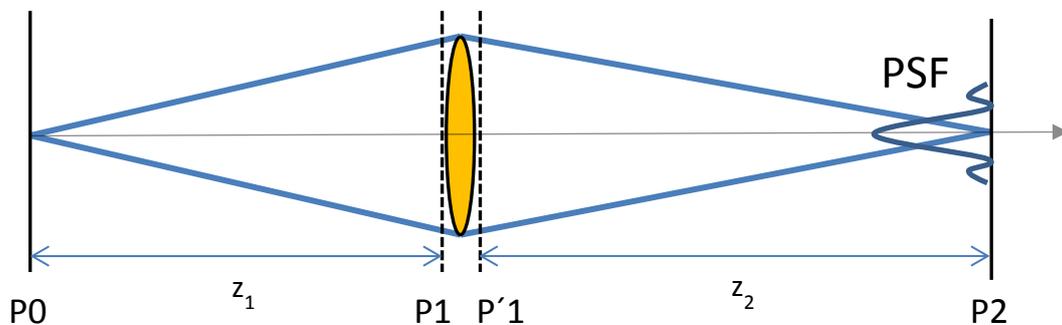


Abbildung 1 Modell für die Herleitung der räumlichen Auflösung

Die Wellenfunktion lautet in Punkt

P0:

$$U_0(x, y; z_0) = A_0 \cdot \delta(x, y) \quad (6)$$

nach Durchlaufen des freien Raumes mit Anwendung der Fresnel Approximation im Punkt

P1:

$$U_1(x, y; z_1) = A_0 \cdot \frac{1}{i\lambda z_1} \cdot \exp(ikz_1) \cdot \exp\left(i \frac{k}{2z_1} (x^2 + y^2)\right) \quad (7)$$

Das Durchlaufen der Linse bedeutet eine Multiplikation von $U(x, y; z_1)$ mit der „pupil function“ $p(x, y)$ und dem quadratischen Phasenfaktor $\exp\left(-ik\frac{x^2+y^2}{2f}\right)$ der Linse. Dies führt in Punkt

P'1 zu:

$$\begin{aligned}
 U'_1(x, y; z_1) &= A_0 \cdot \frac{1}{i\lambda z_1} \cdot \exp(ikz_1) \cdot \exp\left(i\frac{k}{2z_1}(x^2 + y^2)\right) \cdot p(x, y) \cdot \exp\left(-ik\frac{x^2 + y^2}{2f}\right) \\
 &= A_0 \cdot \frac{1}{i\lambda z_1} \cdot \exp(ikz_1) \cdot \exp\left(i\frac{k}{2}\left(\frac{1}{z_1} - \frac{1}{f}\right)(x^2 + y^2)\right) \cdot p(x, y) \quad (8)
 \end{aligned}$$

Nach Durchlaufen des freien Raumes folgt für die Wellenfunktion durch Einsetzen von $U'_1(x, y; z_1)$ und $x_0 = s$ und $y_0 = t$ als Koordinaten in der Ebene von P'1 mit Anwendung des Fresnel Beugungsintegral (9)

$$\begin{aligned}
 U(x, y; z) &= \frac{1}{i\lambda z} \cdot \exp(ikz) \iint U_0(x_0, y_0; z_i) \cdot \exp\left(i\frac{k}{2z}[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2]\right) \cdot dx_0 dy_0 \\
 &= \frac{1}{i\lambda z} \cdot \exp(ikz) \cdot \exp\left(i\frac{k}{2z}(x^2 + y^2)\right) \cdot \iint U_0(x_0, y_0; z_i) \\
 &\quad \cdot \exp\left(i\frac{k}{2z}(x_0^2 + y_0^2)\right) \cdot \exp\left(-i\frac{k}{z}(x_0x + y_0y)\right) \cdot dx_0 dy_0 \quad (9)
 \end{aligned}$$

im Punkt

P2:

$$\begin{aligned} U_2(x, y; z_2) = & A_0 \cdot \frac{1}{\lambda^2 z_1 z_2} \cdot \exp(ik(z_1 + z_2)) \cdot \exp\left(i \frac{k}{2z_2} (x^2 + y^2)\right) \\ & \cdot \iint p(s, t) \cdot \exp\left(i \frac{k}{2} (s^2 + t^2) \left(\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} - \frac{1}{f}\right)\right) \\ & \cdot \exp\left(-i \frac{k}{z_2} (sx + ty)\right) ds dt \end{aligned} \quad (10)$$

Befindet sich P2 im Abstand von der Linse wo gilt $\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} - \frac{1}{f} = 0$ (Linsengleichung)

folgt

$$\begin{aligned} U_2(x, y; z_2) = & B_0 \cdot \exp\left(i \frac{k}{2z_2} (x^2 + y^2)\right) \\ & \cdot \iint p(s, t) \cdot \exp\left(-i \frac{k}{z_2} (sx + ty)\right) ds dt \end{aligned} \quad (11)$$

mit $B_0 = A_0 \cdot \frac{1}{\lambda^2 z_1 z_2} \cdot \exp(ik(z_1 + z_2))$

Für eine Anordnung einer Linse mit Brennweite f indem sich das Objekt in $z_1 \rightarrow \infty$ befindet und für $z_2 \rightarrow f$ gilt folgt

$$U_2(x, y) = \hat{B}_0 \cdot \iint p(s, t) \cdot \exp\left(-i \frac{k}{f} (sx + ty)\right) ds dt \quad (12)$$

mit $\hat{B}_0 = B_0 \cdot \exp\left(i \frac{k}{2f} (x^2 + y^2)\right)$

Die Formel (12) ist die skalierte Fourier-Transformation der „pupil function“

Für eine runde Linse mit Radius a gilt für die „pupil function“:

$$\begin{aligned} p(x, y) = & 1 \text{ für } x^2 + y^2 \leq a^2 \\ & = 0 \text{ sonst} \end{aligned} \quad (13)$$

Einsetzen von (13) in (12) führt zu

$$U_2(x, y) = \hat{B}_0 \cdot \iint_{s^2 + t^2 \leq a^2} \exp\left(-i \frac{k}{f}(sx + ty)\right) ds dt \quad (14)$$

Die Lösung des Integrals an der Stelle $(x, 0)$ führt zu

$$U_2(x, 0) = 2\pi \hat{B}_0 a^2 \frac{J_1\left(\frac{ka}{f}x\right)}{\frac{ka}{f}x} \quad (15)$$

J_1 ist die Besselfunktion erster Ordnung. Mit der Normierung von (15) zu der Bedingung $U_2(0,0) = 1$ und bei Beachtung, dass das Modell rotationssymmetrisch ist mit $r^2 = x^2 + y^2$ und mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ wird Formel (15) zu

$$U_2(x, y) = 2 \frac{J_1\left(\frac{2\pi a}{\lambda f}r\right)}{\frac{2\pi a}{\lambda f}r} \quad (16)$$

Die erhaltene Intensität in P2 ist das Quadrat der Wellenfunktion (16) und wird als point spread function (PSF) bezeichnet (17). Das Beugungsabbild im Raum wird als Airy Disc bezeichnet.

$$g(x, y) = 4 \left| \frac{J_1\left(\frac{2\pi a}{\lambda f}r\right)}{\frac{2\pi a}{\lambda f}r} \right|^2 = jinc^2\left(\frac{2\pi a}{\lambda f}r\right) \quad (17)$$

Das erste Minimum der PSF befindet sich bei $\frac{2\pi a}{\lambda f}r_0 = 1,22\pi \Rightarrow r_0 = \frac{1,22\lambda f}{2a}$

Um nun den Abstand der Objekte in der Objektebene Δx den diese mindestens aufweisen müssen, damit das Rayleigh Kriterium gilt, zu bestimmen, muss der Abstand r_0 in der Bildebene auf die Objektebene rückprojiziert werden. Dies geschieht durch Division von r_0 mit der Vergrößerung der Linse $M = \frac{nz_2}{z_1} = \frac{nf}{z_1}$ des optischen Systems. n ist der Brechungsindex des Mediums zwischen Linse und Objekt. Für

Mikroskope wird anstelle des Abstands zwischen Objekt und Linse der Akzeptanzwinkel $\tan(\alpha) = \frac{a}{z_1}$ eingeführt. Er ist der halbe objektseitige Öffnungswinkel. Für kleine α gilt $\tan(\alpha) \approx \sin(\alpha)$. Dadurch folgt

$$\Delta x = \frac{1,22\lambda}{2n \sin(\alpha)} = \frac{1,22\lambda}{2NA} \quad (18)$$

2.2.2. Pixelauflösung:

Ein weiterer Aspekt der Auflösung bei Imaging-Techniken ist die Pixelauflösung. Da bei Rastertechniken die zu messende Fläche in einzelne Messpunkte (Pixel) unterteilt wird, werden nur Informationen an diesen Stellen erhalten. Jedes Pixel kann nur einen Wert annehmen. Objekte müssen demnach immer größer als die Pixelauflösung sein um sie eindeutig in ihrer räumlichen Auflösung bestimmen zu können und um repräsentative Spektren bzw. Images zu erhalten.

2.3. Atomic-Force-Microscope (AFM)

Ein AFM ist eine Art der Rastersondenmikroskope, mit dem Objekte im Nanometerbereich untersucht werden können. Das Messprinzip des AFM ist das Abbilden der Topographie der Probe. Das AFM besteht im wesentlichen aus einem Controller, einem Scanner mit Aufhängung für den Cantilever, einer Probenbühne, einem Detektor und einem PC.

Als häufigste Detektionsmethode kommt das Lichtzeigerprinzip zur Anwendung. Dabei wird mit einem Laser auf das freie Ende des Cantilevers gestrahlt und über eine reflektierende Schicht am Cantilever auf den Mittelpunkt einer 4 Quadrantenphotodiode gestrahlt. Ändert sich die Position (= Auslenkung) des Cantilever durch die Topographie, dann verändert sich die Position des Spots auf der Photodiode. Die Cantilever Auslenkung ist der Spannungsunterschied zwischen der oberen und der unteren Hälfte der Photodiode. Da die Strecke Cantilever-Detektor groß ist, verursacht schon eine kleine Änderung des Cantilevers eine große Änderung in der Position des Lasers auf der Photodiode. Somit können Höhenunterschiede im

einstelligen Nanometerbereich detektiert werden. Der eigentliche Sensor ist die Cantileverspitze. Sie befindet sich am freien Ende des Cantilevers.

2.3.1. AFM Messmodi

Das AFM kann in den unterschiedlichsten Modi betrieben werden. Für das AFMIR ist davon nur der Kontakt Mode interessant. In dieser Arbeit sind auch Messungen im Tapping Mode und im Digital-Pulsed-Force-Mode (=DPFM) zur Anwendung gekommen. Hier wird nur der Kontakt-Mode näher beschrieben. Außerdem wird auf die Phase-Image Methode im Tapping-Mode eingegangen, da damit die AFMIR-Ergebnisse verglichen und die räumliche Auflösung bestimmt wurde.

Die Arbeitsbereiche der oben erwähnten Modi sind in Abbildung 2 entlang der Kraft-Abstandskurve dargestellt. Der Kontakt-Mode Arbeitsbereich ist im abstoßenden Wechselwirkungsbereich zwischen Probe und Cantileverspitze.

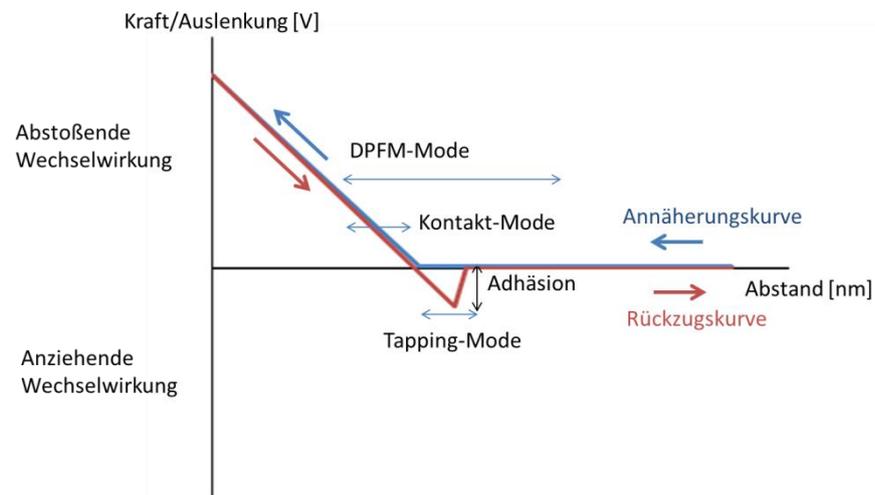


Abbildung 2 Bereiche der einzelnen Messmodi entlang der Kraft-Abstandskurve

Im Kontakt-Modus wird der Cantilever im Bereich der abstoßenden Kräfte gehalten. Die Kraft zwischen Cantilever und Probe wird beim Abrastern der Probe durch eine Feedback-Regelschleife konstant gehalten. Die z-Position des Cantilevers ändert sich dadurch und gibt die Proben topographie wieder [14].

Die Cantilever-Probe Wechselwirkungen können durch das Model von Derjaguin-Muller-Toporov (=DMT) (19) beschrieben werden. Für relativ harte Proben und Cantilever ist dies eine gute Näherung.

$$F_{DMT}(d) = \begin{cases} -\frac{HR_{Tip}}{6d^2} & d > a_0 \\ -\frac{HR_{Tip}}{6a_0^2} + \frac{4}{3}E^*\sqrt{R_{Tip}}(a_0 - d)^{\frac{3}{2}} & d \leq a_0 \end{cases} \quad (19)$$

Dabei ist d der Abstand zur Probe und a_0 der Abstand an dem der Kontakt beginnt. d wird im Bereich $\leq a_0$ auch Deformation (D) genannt. Sie ist eine Funktion der Kraft, mit der der Cantilever in die Probe hineingedrückt wird. Da sowohl die Probe als auch der Cantilever elastisch verformt werden, wird das reduzierte E-Modul E^* mit ν_i der Poissonzahl und E_i dem E-Modul von Cantilever und Probe eingeführt [15].

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{Tip}^2}{E_{Tip}} + \frac{1 - \nu_{Sample}^2}{E_{Sample}} \quad (20)$$

2.3.2. Funktionsweise der Feedback-Regelschleife:

Die Regelschleife beinhaltet eine Proportional-Integral Regelung (PI-Regelung). Sie sorgt dafür, dass der Kontakt mit der Probe mit der eingestellten Kraft bestehen bleibt.

$$Z = P \cdot (V - V_{Set}) + \int (Z - Z_{Set}) dt \quad (21)$$

Der Setpoint $V_{Set} = Z_{Set}$ ist der Sollwert. Er wird vom Anwender frei eingestellt. Damit wird die Kraft definiert, mit der der Cantilever auf die Probe drückt. Für die Anwendung beim AFMIR wird der Setpoint so gewählt, dass die Kraft möglichst gering ist, aber noch der Kontakt mit der Probe besteht. Der Integralterm (I-Gain) ist wichtiger um die größeren Probenstrukturen exakt abzufahren. Der Proportionalterm (P-Gain) regelt die höherfrequenten Unterschiede in der Topographie nach. Die Regelschleife soll so eingestellt werden, dass das Errorsignal (Differenz von Ist- zu Sollwert) möglichst gering ist und dass die Regelung nicht zum Schwingen des Cantilevers führt [14].

2.3.3. Phase-Image Methode im Tapping-Mode

Im Tapping-Mode ist der Cantilever nicht ständig in Kontakt mit der Probe. Er wird extern angeregt und in eine Sinus-Schwingung versetzt. Er oszilliert während dem Abrastern der Probe mit einer konstanten Amplitude. Der Cantilever wird durch eine Piezosteuerung so nahe an die Probe herangefahren, dass er mit der Probe in Kontakt kommen kann. An dieser Position kann durch das Oszillieren der Cantilever mit der Probe in Kontakt treten. Beim Annähern der Probe kommt er nur für einen kurzen Augenblick in Kontakt mit der Probe. Durch diesen Kontakt wird er von der Probe durch die Wechselwirkungen gedämpft. Dies wiederum führt bei konstant halten der Amplitude und der Resonanzfrequenz zu einer Phasenverschiebung. Die Phasenverschiebung wird während der Topografieimageaufnahme simultan aufgenommen. Diese Verschiebung ist also abhängig von der Wechselwirkung des Cantilevers mit der Probe. Diese Wechselwirkungen sind von mehreren Faktoren der Probe abhängig z.B. Adhäsion, Steifigkeit (E-Modul), Energiedissipation und Viskoelastizität. Daher sind Phase-Image Daten schwer zu interpretieren und sind nicht gut geeignet für exakte Bestimmungen dieser Materialparameter. Für qualitative Analysen von zweier unterschiedlichen Materialien z.B. in der Steifigkeit sind Phase-Image Messungen eine etablierte Technik [16].

Ein Model der Phasenverschiebung $\Delta\phi_0$ ist von Magonov et al. 1997 beschrieben worden [17]. Sie definieren die Phasenverschiebung zwischen freiem Cantilever und wechselwirkendem Cantilever mit σ als die gesamten Kräfte die auf den Cantilever wirken mit:

$$\Delta\phi_0 = \frac{\pi}{2} - \tan^{-1}\left(\frac{k}{Q\sigma}\right) \approx \frac{Q\sigma}{k} \quad (22)$$

k ist die Kraftkonstante und Q der Qualitätsfaktor des Cantilever. Die Näherung der Gleichung gilt dann, wenn die wirkenden Kräfte im Verhältnis zur Kraftkonstante sehr klein sind. Die Gleichung besagt, dass die Phasenveränderung proportional zur Kraft ist die auf den Cantilever wirkt. Ist die Kraft positiv (anziehend) dann ist die Phasenverschiebung negativ und umgekehrt.

Mit dem Model, dass die Cantileverspitze mit dem Radius R auf eine flache Probenoberfläche mit der Eindringtiefe d drückt, entsteht eine runde Kontaktfläche A mit dem Radius a . Die Steifigkeit S des Materials wird unter diesen Bedingungen mit

(23) beschrieben. Dabei ist E^* das reduzierte E-Modul (siehe (20)) und ε eine Zahl zwischen 1,9 und 2,4.

$$S = \frac{\delta F}{\delta d} = \varepsilon \langle a \rangle E^* \quad (23)$$

Diese Kontaktfläche ist nicht konstant, da der Cantilever immer wieder erneut in die Probe drückt somit entsteht eine zeitliche Variation im Radius a . Verwendet wird dadurch der zeitliche Mittelwert des Radius. Ausgedrückt wird dies in (23) durch die $\langle \rangle$ Schreibweise. In Fällen in denen σ hauptsächlich von der Steifigkeit abhängt wird (23) vereinfacht zu

$$\Delta\phi_0 = \frac{Q}{k} \langle S \rangle = \frac{Q}{k} \varepsilon \langle a \rangle E^* \quad (24)$$

Formel (24) gibt einen Zusammenhang zwischen der Phasenverschiebung und dem reduzierten E-Modul der Kontaktstelle wieder. E^* ist abhängig von dem E-Modul des Probenstellenmaterials. Somit können über die Phasenverschiebung zwei Materialien mit unterschiedlichen E-Modulen unterschieden werden. Da es sich hierbei vorrangig um eine qualitative Analysenmethode handelt, genügt es zu wissen welches Material eine höhere Phasenverschiebung verursacht, bzw. welches Signal zu welchem Material gehört und ob ein Kontrast erzielt werden kann, da auch andere Parameter zur Phasenverschiebung beitragen können. Die Adhäsion ist zum Beispiel ebenfalls ein wichtiger Faktor. Ist das eine Material hart und besitzt eine hohe Adhäsion und das andere weist ein umgekehrtes Verhalten in der Steifigkeit und der Adhäsion auf, kann es zu einem Angleichen der Phasenverschiebung kommen und somit zu keinem Kontrast [16].

2.4.(Resonance enhanced) Photothermal Induced Resonance (RE)-PTIR

Wie in der Einleitung erwähnt ist die AFM-IR Technik mit der Anwendung der Theorie der (RE)-PTIR eine sehr junge Technik. Die Erklärung der RE-PTIR beginnt mit der Betrachtung der PTIR. Die Herleitung der physikalischen Gesetze, die dieser Techniken unterliegen, wurde von Dazzi et al. durchgeführt [4]. In seinem Model wird eine auf einem ATR-Kristall präparierte Probe, welche in Kontakt mit einem AFM-Cantilever ist, über die ATR-Technik mit einem Infrarot-Laser pulsartig angeregt.

Das AFM wird in der ursprünglichen Form im Kontakt Modus betrieben. Besitzt die Probe bei der Wellenzahl des Lasers eine Schwingungsbande, absorbiert die Probe einen Teil dieser Infrarotstrahlung. Diese Absorption führt zu einer Ausdehnung der Probe. Dadurch, dass der Laser gepulst betrieben wird, pulsiert auch die Probe und gibt den Cantilever einen Impuls mit wodurch dieser zum Schwingen anfängt. Diese gedämpfte Schwingung führt zu einer kontinuierlichen Höhenänderung des Cantilevers, welche von der Photodiode detektiert wird. Der Cantilever dient als Messsensor für die Infrarotabsorption. Der Messbereich wird, da es sich um eine aperturlose Technik handelt, durch den Cantileverspitzendurchmesser definiert wodurch es bei handelsüblichen Cantilevern zu räumlichen Auflösung bis zu 20 nm kommen kann. Nach Fourier Transformation wird als Endsignal die maximal Amplitude der Cantileverschwingung erhalten. Dieses Signal ist proportional des Imaginärteils des imaginären Brechungsindex des Materials und somit proportional des Absorptionskoeffizienten $\alpha_{abs}(\lambda)$ des Materials. Das Signal ist in seiner ursprünglichen Form nach Dazzi aus mehreren Termen zusammengesetzt.

$$\tilde{S}_n(\omega_n, \lambda) = H_m H_{AFM} H_{opt} H_{th} \frac{Im[n(\lambda)]}{\lambda} \quad (25)$$

Die 4 Proportionalterme H_i geben je den Einfluss der Komponente i auf das Signal wieder. Dabei steht m für die mechanischen Eigenschaften der Probe, AFM für die Wechselwirkungen des Cantilevers mit der Probe, opt für die Intensität der Laserstrahlung und des Realteils des Imaginären Brechungsindex des Materials und th für die thermische Ausdehnung des Materials bezüglich der Pulslänge des Lasers und der dadurch definierten Zeitdauer in der die Probe angestrahlt wird.

Bei weiterer Zusammenfassung der Terme ist das Signal proportional dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichtdicke hoch drei und umgekehrt proportional der Wärmeleitfähigkeit des Materials und des Substrat. Für dasselbe System Probe Cantilever und Laser verändern sich diese 4 Terme bei einer Messung kaum wodurch hauptsächlich nur noch der Absorptionskoeffizient einen Einfluss auf das Signal hat. Dementsprechend kann mit dieser Methode Infrarot Spektroskopie im Nanometerbereich betrieben werden und die erhaltenen Spektren können mit klassischen FTIR-Spektren verglichen werden. Dies ist ein Vorteil gegenüber anderer SNOM Techniken [18].

Die vorranginge Erläuterung ist die Beschreibung der PTIR in seiner ursprünglichen Form. Die RE-PTIR ist eine Abwandlung dieser. Bei ihr wird die Probe nicht von unten über einen ATR-Kristall angestrahlt sondern direkt von oben (siehe Abbildung 3).

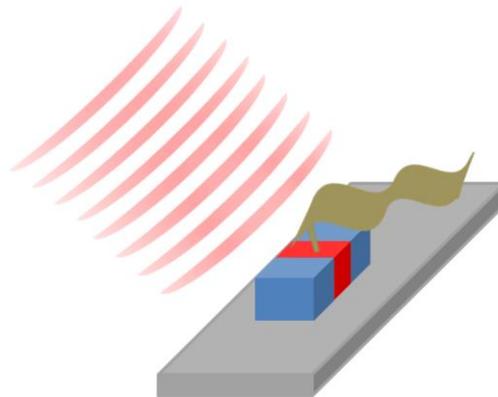


Abbildung 3 Skizze der Top-Down Anordnung für die RE-PTIR Anwendung

Eine weitere Änderung ist, dass die Pulsfrequenz des Lasers so eingestellt wird, dass sie einer der Resonanzfrequenzen des System Cantilever-Probe entspricht. Als geeignete Laserquelle werden dafür Quantenkaskaden-Laser (QCL) verwendet. Die Theorie zur RE-PTIR wurde von Lu, Jin und Belkin semiempirisch beschrieben [3]. Die Schwingung des Cantilevers ist bei dieser Methode keine gedämpfte Schwingung sondern eine angeregte Schwingung, wodurch das Signal verstärkt wird (26).

$$z(t) = \frac{1}{T} \cdot \frac{2QI_0}{k} \cdot \sin(\omega_0 t) \quad (26)$$

ω_0 ... Resonanzfrequenz

I_0 ... Impuls von der Absorption verursachten Kraft $F_{abs}(t)$

Q ... Qualitätsfaktor (100)

k ... Federkonstante des Cantilever

T ... Impulsfolgeperiode $T = 2\pi/\omega_0$

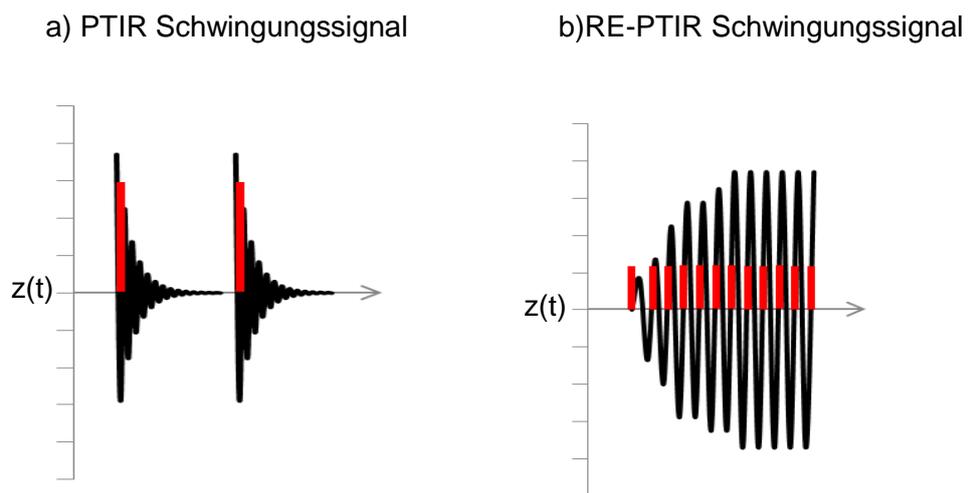
mit $I_0 = \int F_{abs}(t) dt$

Das Endsignal (27) ist wie bei der PTIR proportional dem Absorptionskoeffizienten des Materials.

$$\frac{\Delta z(\lambda)}{I(\lambda)} \propto \alpha_{abs}(\lambda) \quad (27)$$

Der Anregungsimpuls entsteht durch die mit der Resonanzfrequenz schwingende pulsartige thermische Ausdehnung der Probe. Diese Ausdehnung wurde von Lu, Jin und Belkin simuliert. Die durch die Ausdehnung entstehende Kraft $F_{abs}(t)$ und die Cantilever Schwingungsamplitude wurde empirisch bestimmt und beruht auf dem Derjaguin-Muller-Toporov Modell (siehe (19)). Ebenfalls wird das Signal um den Qualitätsfaktor des Cantilevers verstärkt. Bei handelsüblichen Cantilevern liegt dieser im Bereich von 100.

In Abbildung 4 ist ein Vergleich des Signals der PTIR-Schwingung und der RE-PTIR-Schwingung zu sehen.



**Abbildung 4 Vergleich der Schwingungssignale der PTIR und RE-PTIR Anregung
(rot: Laserimpuls, schwarz: Schwingungssignal)**

2.5. PS/PMMA-Blend Micro-Phase Separation durch Spin coating

Polymerblends sind Lösungen aus zwei oder mehreren Polymeren. Diese können zueinander mischbar, kompatibel oder wie im Falle von Polystyrol und Polymethylmethacrylat nicht mischbar sein.

Das Interesse in der Wirtschaft und Forschung an Polymerblends wird immer größer. Vor allem in der Nanotechnologie spielen sie eine wichtige Rolle. Das Auftragen von

dünnen Schichten im Nanometerbereich mit definierten Eigenschaften wird für die Zukunft der Halbleitertechnologien immer wichtiger. Die Eigenschaften dieser Schichten sind abhängig von der Zusammensetzung der Mischung, der Art der Polymere, Zusatzstoffe (Additive, Füller...) und auch von der Phasenstruktur, die im Endeffekt auf dem Substrat gebildet wird.

Eine Technik, die es ermöglicht dünne Schichten aufzutragen ist die Methode des Spin coating oder Spin casting (im Deutschen Rotationsbeschichten). Das Verfahren des Spin coatings beruht darauf, dass Polymere in geeignetem Lösungsmittel gelöst werden und unterhalb der Glasübergangstemperatur der Polymere die Polymerlösung auf das rotierende Substrat aufgetragen wird. Durch die Rotation und der dabei entstehenden Zentrifugalkräfte wird das Lösungsmittel ausgetragen und verdampft. Übrig bleibt ein fester Film auf dem Substrat. Eine der wichtigsten Faktoren des entstandenen Films sind die Filmdicke und die Haftung auf der Oberfläche bzw. generell die Beschaffenheit des Films. Die Filmdicke $h(t_s)$ wird hauptsächlich durch die Rotationsgeschwindigkeit ω , und die Spin-zeit t_s , beeinflusst.

Emslie, Bonner and Peck, waren die ersten die diesen Zusammenhang definierten [19]. Für nicht flüchtige Polymerfilme gilt

$$h(t_s) = \frac{h_i}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_i t_s}{3\mu}}} \quad (28)$$

mit ρ als Dichte und μ der Viskosität der Lösung und h_i als Anfangsschichtdicke.

Zusätzlich zur Schichtdicke beeinflussen andere Faktoren die Beschaffenheit des Films. Dies sind die Benetzung des Substrat durch die Lösung, die Konzentration, die chemische Zusammensetzung der Polymere und wie von Li, Han und An für PS/PMMA-Blend beschrieben speziell die Struktur der Phasen durch das Molekulargewicht der Polymere [20]. Die Micro-Phase Separation des Systems von PS/PMMA während des Spin coating-Prozess wurde von Heriot und Jones beschrieben [21]. Sie beschreiben den Prozess in 6 Phasen (siehe Abbildung 5).

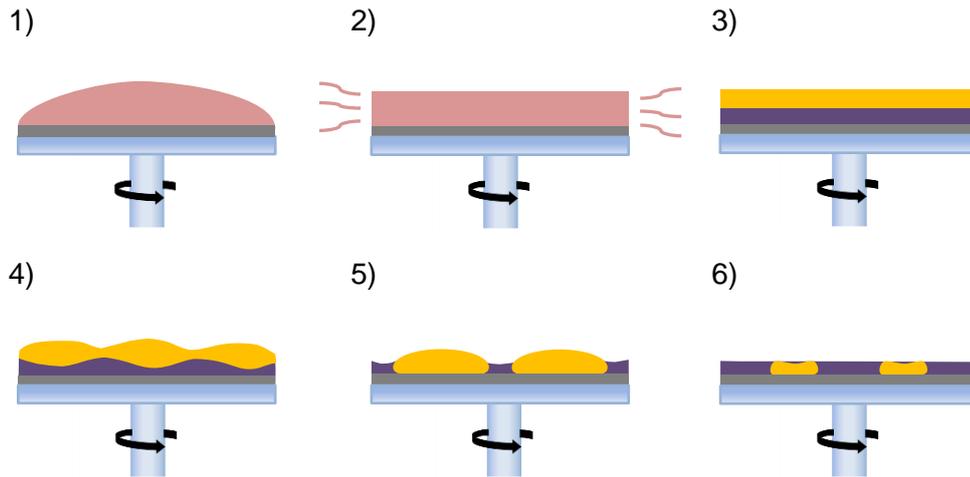


Abbildung 5 Micro-Phase Separation des Systems von PS/PMMA während des Spin coating-Prozess. Grafische Darstellung der 6 Phasen

In der Anfangsphase 1) findet eine Benetzung der Substratoberfläche durch die Polymerlösung statt. 2) Da das Lösungsmittel noch den höchsten Anteil besitzt findet am Anfang des Spin coating-Prozesses ein Austragen von sowohl Lösungsmittel als auch den Polymeren statt. 3). Durch die Rotation wird anschließend nur noch das Lösungsmittel verdampft, wodurch die Schichtdicke abnimmt. Dadurch kommen die beiden Polymere in Kontakt, aber da sie nicht mischbar sind bilden sich zwei getrennte Schichten. Im Falle von PS/PMMA mit $M_{w,PS} < M_{w,PMMA}$ ist die untere Schicht PMMA. 4) Die entstandene Kontaktfläche der beiden Polymere wird im weiteren Fortschreiten des Prozesses immer instabiler und die Polymerphasen beginnen sich lateral neu anzuordnen. 5) In der PMMA-Matrix entstehen kleine PS-Inseln die je nach Größe noch Lösungsmittel beinhalten. 6) Wenn das Lösungsmittel weiter verdampft wird schrumpfen diese noch ein wenig, wodurch die PMMA-Phase höher sein kann als die PS-Phase.

3 AFMIR: Beschreibung des Design

3.1. Hardware

Das AFMIR besteht aus:

- Einem durchstimmbaren gepulst betriebenen External-Cavity-Quantenkaskadenlaser (EC-QCL) (MIRcat, Daylight Solutions) mit 4 verbauten QCL-Chips, (QCL4, QCL3, QCL2 und QCL1) die im mittleren Infrarotbereich von $889,7 \text{ cm}^{-1}$ bis $1766,8 \text{ cm}^{-1}$ und von $2770,1 \text{ cm}^{-1}$ bis $2932,6 \text{ cm}^{-1}$ emittieren.
- Einer Fokussiereinheit mit fokussierender Optik (siehe 3.5 Abbildung 10), und Optik für den Strahlengang
- Einem handelsüblichen Rastersondenmikroskop (5400 AFM, Keysight Technologies)
- Elektronik zum Steuern und Auswerten der Daten. (AFM-Controller MAC Mode III, PTIR-Controller, ADC NI9239 und einem I/O-Modul NI9401 (National Instruments, US))
- PC mit Steuer- und Auswerte-Software

3.2. Strahlengang

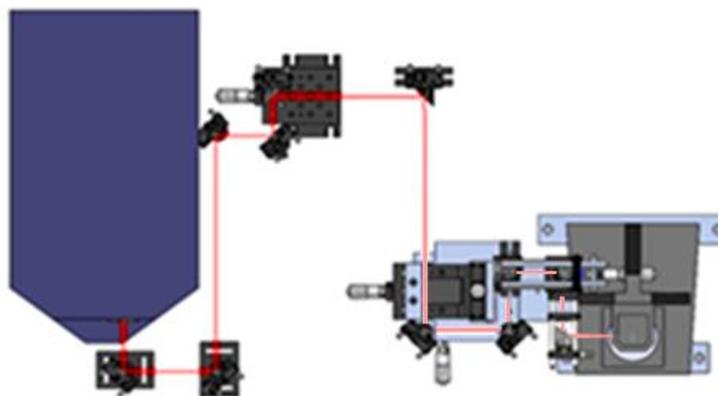


Abbildung 6 Strahlengang des AFMIR

3.3. Laser Justage einer Messung

Das Ziel der Justage ist ein möglichst hohes Signal zu bekommen. Dafür wird der Laser unter dem Cantilever, der sich in Kontakt mit der Probe befindet, fokussiert.

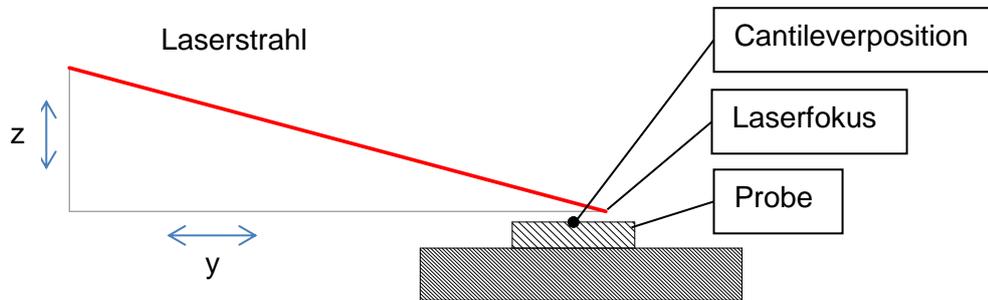


Abbildung 7 Skizze des unjustierten Laser

Bei dem verwendeten AFM ist die Probenbühne fix. Um den Kontakt zwischen Probe und Cantilever herzustellen, wird der Scanner mit Cantilever in Richtung Probe bewegt. Dadurch verändert sich bei jedem erneuten herstellen des Kontaktes vor allem die z -Höhenposition (Abstand zu Laserfokus) des Cantilevers.

Daher muss bei jeder Probe der Fokus des Lasers neu eingestellt werden.

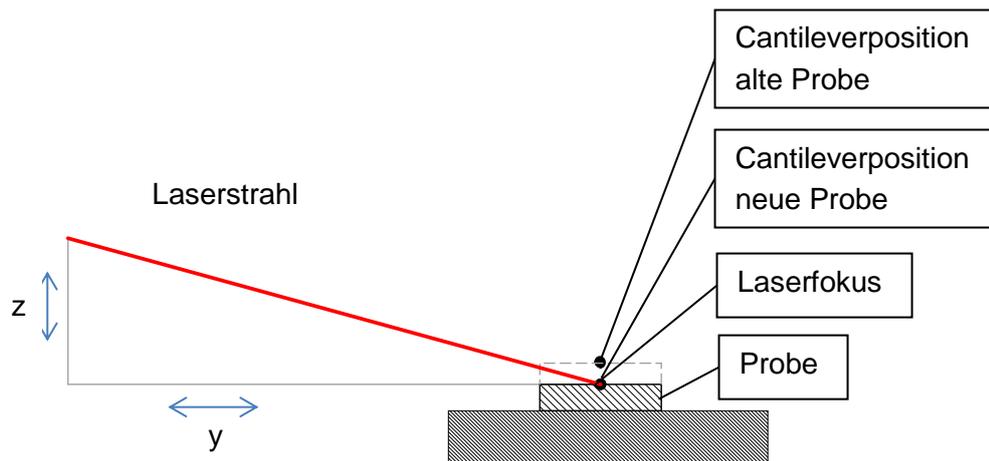


Abbildung 8 Skizze des justierten Laser

Zum Justieren des Lasers wird die xyz-Bühne (siehe 3.5. Abbildung 10 b)) verwendet. Für eine Grob-Justage und vor allem bei Verwendung eines neuen Cantilevers wird die y-Richtung einmalig eingestellt.

Die Problematik dabei ist, dass die y-Position erstens nicht mit der eigentlichen Probe, sondern mit „Justier-Proben“ (PS auf Gold Schichtdicke $> 1 \mu\text{m}$ oder 60 nm) und zweitens unter Zuhilfenahme einer Schiebelehre und Trigonometrie, nur über die Signalhöhe und nicht über die genaue Position des Spots eingestellt werden konnte. Für die Anwendung wurde geplant, dass die y-Richtung danach für weitere Messungen nicht verändert werden sollte. Die Justage des Lasers auf eine Probe erfolgt ausschließlich über x-Richtung (In den Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9 aus der Bildebene hinaus) und z-Richtung. Zu beachten ist aber, dass die y- und die z-Richtung zusammenhängen (siehe Abbildung 9). Der Fokus kann mit der z-Richtung nur an die Position unter dem Cantilevers gebracht werden, wenn die Cantileverposition in der Fokusebene liegt. Ein Zugriff auf die exakte Position des Fokus war nicht möglich.

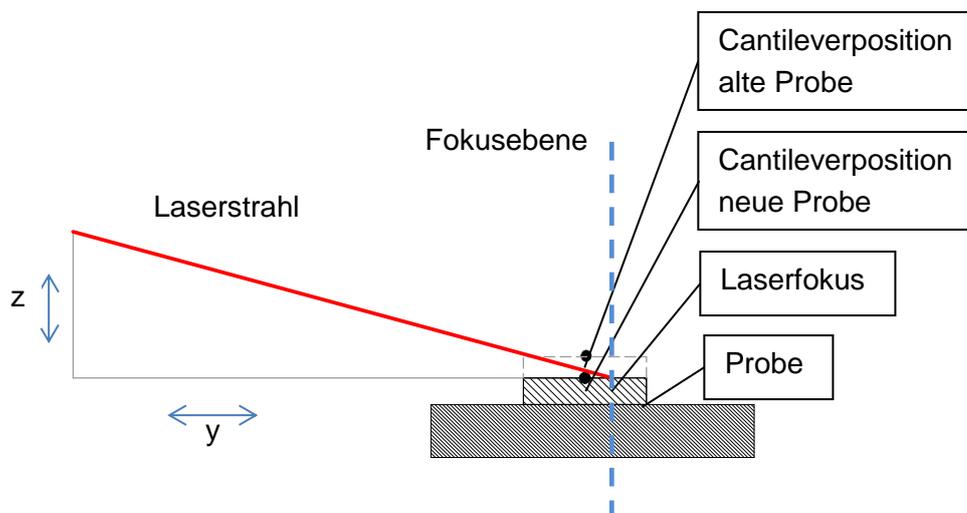


Abbildung 9 Skizze der Justage y- und z-Richtung Zusammenhang

1) Herstellung des Kontaktes mit der Probe:

Für diesen Schritt wird der AFM Controller und die vorhandene Software (PicoView) verwendet. Nach erfolgter grober Annäherung des Cantilevers zur Probe, wird der Kontakt durch einen Befehl mit der Software automatisch hergestellt.

2) Fein-Justage des Lasers:

Nachdem sich der Cantilever in Kontakt mit der Probe befindet wird das Signal mit der Software am PC beobachtet. Ziel ist es, das das Signal maximal wird. Der Laser wird mit der x- und z-Richtung der xyz-Bühne auf die Oberfläche der Probe justiert. Dabei wird zuerst die x- und z-Richtung grob mit Augenmaß über die Position des sichtbaren Spots der Laserdiode eingestellt. Anschließend wird mit geringer Veränderung der x-Position das Signal auf einen Maximalwert eingestellt. Danach wird die z-Position eingestellt und wieder mit der x-Position das Signal optimiert. So wird durch Annäherung an einen Maximalwert der Laser justiert.

3.4. AFMIR Funktionsweise

1. Imaging:

Das AFMIR kann als normales AFM betrieben werden und ergänzend zum Topographie-Image durch zusätzliches Anstrahlen der Probe mit dem gepulsten IR-Laser, mit einer vorher eingestellten Wellenzahl, ein „IR-Image“ aufgenommen werden. Das IR-Image ist ein Abbild der chemischen Struktur der Probe. Es wird ein Image erhalten, indem nur Substanzen, die bei dieser Wellenlänge absorbieren, ein erhöhtes Signal aufzeigen. Mit dieser Funktionsweise können Materialien unterschieden werden, welche Bereiche im Infrarotabsorptionsspektrum besitzen, die sich nicht überschneiden.

2. Spektren Aufnahme:

An einem Messpunkt kann ein komplettes Spektrum über den Spektralbereich der 4 QCL Chips aufgenommen werden. Dabei wird jeder QCL nacheinander durchgestimmt. AFMIR Spektren können nach Normierung des Signals mit dem Powerspektrum des Lasers mit FTIR-Spektren verglichen werden. Dies ist ein großer Vorteil, da die FTIR-Spektroskopie eine analytische Routinetechnik ist und es eine Vielzahl an Spektren Datenbanken gibt. Speziell dafür spielt die pointing stability des Lasers eine entscheidende Rolle (siehe Kapitel 4). Vor allem sollte die Intensitätsverteilung der einzelnen Wellenzahlen der Laserchips und bei Verwendung mehrerer QCL Chips, wie in diesem Fall, die Intensitätsverteilung der Laserchips zueinander zwischen zwei Messungen konstant bleiben.

3.Implementierung des Hyperspectral Imaging:

In der Methode des Hyperspectral Imaging wird an jedem Punkt des Images ein Spektrum aufgenommen. Anschließend wird das Spektrum in seine einzelnen Wellenzahlen zerlegt und für jede Wellenzahl wird ein eigenes Image (Layer) erhalten. Durch Auswahl einzelner für das bestehende Problem geeignete Wellenzahlen (spektrale Deskriptoren) können anschließend mit chemometrische Methoden Eigenschaften und Verteilungen von z.B. unterschiedlichen Materialien auf der aufgenommenen Fläche berechnet werden.

Mit dem AFMIR besteht diese Möglichkeit an jedem Punkt des Images ein Spektrum aufzunehmen nicht. Dies ist aber auch nicht unbedingt nötig, denn durch die Aufnahme von mehreren Image des identen Bereichs mit unterschiedlichen Wellenzahlen (Layer) wird der Schritt des Zerlegens der Spektren, der bei der Methode des Hyperspectral Imaging nötig ist, übergangen. Das Problem an dieser Methode ist jetzt aber, dass die AFM Aufnahmen mit piezoelektrischen Scannern einen Drift in der Messposition aufweisen. Es kann vorkommen, dass im Zeitraum der Aufnahme der Layer sich die Position um mehrere μm verändert. Das heißt, dass die einzelnen Layer untereinander verschoben sind.

In dieser Arbeit wurde für die Lösung dieses Problems eine softwarebasierte Lösung entwickelt. Bei den erhaltenen IR-Images sind meistens keine einheitlichen Strukturen vorhanden die ein „Matching“ der Layer erlauben würden. Jedes IR-Image bildet die Absorptionseigenschaften der Probenstelle bei seiner Wellenzahl ab. Die Topographie-Images bleiben bei jeder Aufnahme dieselbe, da sich die Topographie nicht verändert. Die Topographie-Image und die IR-Image bilden die gleiche Stelle ab, deshalb ist es möglich über ein Matching der Strukturen der Topographie die IR-Images übereinander zu legen. Eine Lösung wurde gefunden indem die Topographie-Images ausgerichtet werden. Diese Ausrichtung eines Images wird affine Transformation genannt. Es wird für jedes Image dann die Transformationsmatrix bestimmt und anschließend durch die Anwendung dieser auf das IR-Image das IR-Image gedreht.

Die Versuche die durchgeführt wurden und ihre Ergebnisse werden in 5.2.1 beschrieben

3.5. Umbau des AFMIR

Die Lösungen einiger Problemstellungen, die im Zuge der Entwicklung des AFMIR im Rahmen der Doktorarbeit während der ersten Versuche aufgetreten sind, haben sich in den Zeitraum dieser Arbeit verlagert. Die Lösung dieser Probleme hatten alle das Ziel das Signal zu optimieren und werden hier dargestellt:

Eine der ersten Maßnahmen für die Signaloptimierung war der Einbau eines dichroischen Spiegels, um im unteren Wellenzahlenbereich ein besseres Signal zu erhalten. Der hier verwendete Laserchip hat schon von Grund auf eine schwache Leistung. Dieser Bereich ist sehr interessant für die Infrarotspektroskopie, da dadurch viel Information über die Probe erhalten werden kann. Daher ist es von Vorteil hier sensitiv messen zu können. Je stärker der Laser, desto höher ist die pulsartige thermische Ausdehnung der Probe. Diese Ausdehnung ist proportional zum Signal. Eine hohe Intensität führt zu einer größeren thermischen Ausdehnung welche einen stärkeren Kraftimpuls auf den Cantilever verursacht. Dies führt zu einer höheren Amplitude der Cantilever-Schwingung und somit zu einem höheren Signal. Ist der Laser schwach, ist das Signal schwach bis gar nicht vorhanden.

Um die Optik und den Laserstrahl einzurichten, wird die für das menschliche Auge unsichtbare Infrarotstrahlung bei IR-Messgeräten sichtbar gemacht, indem ein sichtbarer Justierlaser in den Strahlengang des IR-Strahls geleitet wird. Der sichtbare Strahl stammt beim AFMIR aus einem roten Laserpointer. Dessen Einkopplung in den IR-Strahlengang erfolgte bei dem alten Setup durch einen CaF_2 -Strahlteiler. Dadurch musste aber ein Verlust im vor allem unteren Wellenzahlbereich hingenommen werden, da hier CaF_2 absorbiert. Eine Maßnahme zur Erhöhung der Intensität und somit des Signals im unteren Wellenzahlbereich war der Austausch des CaF_2 -Strahlteiler durch einen dichroischen Spiegel, der aus auf einer Seite mit ITO beschichtetem Glas besteht. ITO ist undurchlässig für den Spektralbereich des MIRcat, die andere Seite ohne Beschichtung ist durchlässig für das Licht des Laserpointers. Auf Grund der Durchlässigkeit des dichroischen Spiegels für das Laserpointer-Licht konnte dieser in den Strahlengang des IR-Lasers eingeleitet werden, ohne Intensitätsverluste des Lasers im unteren Wellenzahlenbereich hinnehmen zu müssen.

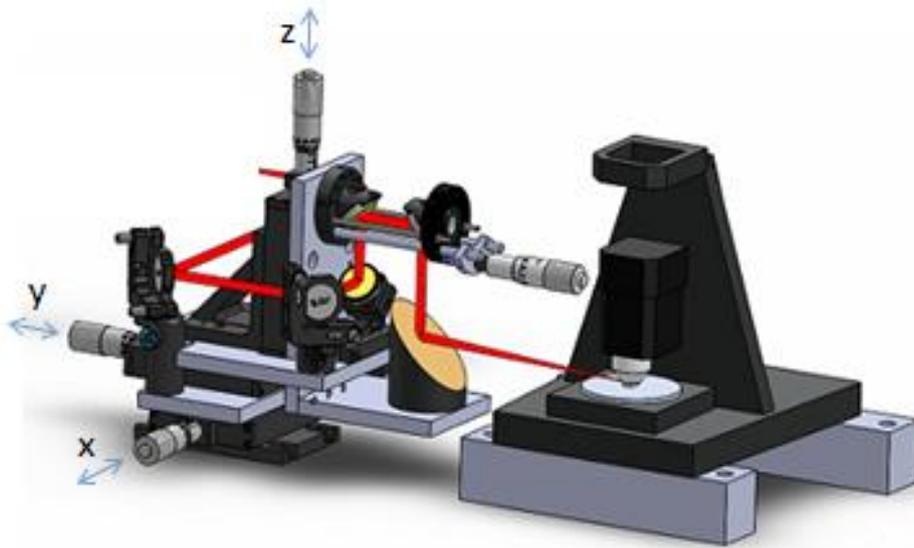
Weiters wurde die Streuung der einzelnen Messpunkte zwischen den Scans, die durch Schwankungen der Kontakt-Resonanzfrequenz während der Messung entstehen, durch Einbau einer selbst konstruierten Elektronik und der dazu benötigten

Steuer- und Auswerte-Software reduziert. Durch diese Veränderungen wurde das Messsignal vor allem zwischen den Scans und während des Aufnehmens eines Images stabilisiert. Durch sie wird der Shift der Resonanzfrequenz während des Imaging ausgeglichen. Auf die genaue Funktionsweise der neuen Elektronik wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen, die Theorie und die Erklärung der neuen Elektronik kann in der original Doktorarbeit von Ramer G. [22]. und einer daraus entstandenen Publikation [23] im Detail nachgelesen werden.

Eine weitere Maßnahme war der Umbau der Fokussiereinheit. In Abbildung 10 a) ist das alte Modell der Fokussiereinheit mit einem 2" Off Axis-Parapolspiegels (OAP) zu sehen. Ein Nachteil des 2" Off Axis-Parapolspiegels ist die hohe Brennweite. Diese verursacht auf Grund der Divergenz des Lasers eine Vergrößerung des Laserspotdurchmessers, und führt somit zu einer geringen Laserintensität am Messpunkt. Ein weiterer Nachteil dieses Aufbaus ist, dass der Einstrahlwinkel durch die Neigung und den Durchmesser der Spiegelfläche beschränkt ist. Mit dem verbauten Parapolspiegel konnten maximal 8° erreicht werden. Dies jedoch nur unter Verlusten in der Strahlausbeute, da der Spiegel am Rand nicht vollständig angestrahlt wird.

Einer der Hauptgründe, weshalb die Fokussiereinheit verändert wurde ist, dass dadurch eine höhere Laserintensität im Fokus erhalten werden kann und somit wie oben erwähnt das Signal höher wird. Der Umbau erfolgte durch Austausch des eingebauten 2" Off Axis-Parapolspiegels mit einer Brennweite von 152,4 mm durch einen 1" Spiegel mit einer kürzeren Brennweite von 101,6 mm und die Erhöhung des Einstrahlwinkels von maximal 8° auf 25° durch Einbau optomechanischer Komponenten: ein sogenanntes Cage-System mit „Rotation Mount“ von Thorlabs. In Abbildung 10 b) ist das neue Design der Fokussiereinheit zu sehen. Ein Spiegel mit einer kürzeren Brennweite führt zu einer Erhöhung der Intensität des eingestrahlt Lichts am Messpunkt, da der Laserspotdurchmesser kleiner ist. Einen Einfluss auf den Laserspotdurchmesser im Brennpunkt hat auch der Einstrahlwinkel. Daher wurde auch dieser erhöht. Ein größerer Einfallswinkel führt zu einem weniger verzerrten Spot im Brennpunkt und somit auch zu einer Erhöhung der Intensität am Messpunkt. Um den Einstrahlwinkel zu vergrößern wurde der Spiegel, wie dargestellt, eingebaut. Dafür wurde der Strahlengang verändert und zusätzlich ein Cage-System mit einem elliptischen Umlenkspiegel und einem „Rotation-Mount“ (Thorlabs), in der der 1" Parapolspiegel so fixiert wurde, dass der Einstrahlwinkel 25° beträgt, eingebaut. Mit dem Cage-System konnte erreicht werden, dass der Laserstrahl entlang der optischen Achse des Parapolspiegels verläuft und somit die Strahlungsausbeute maximal wird.

a)



b)

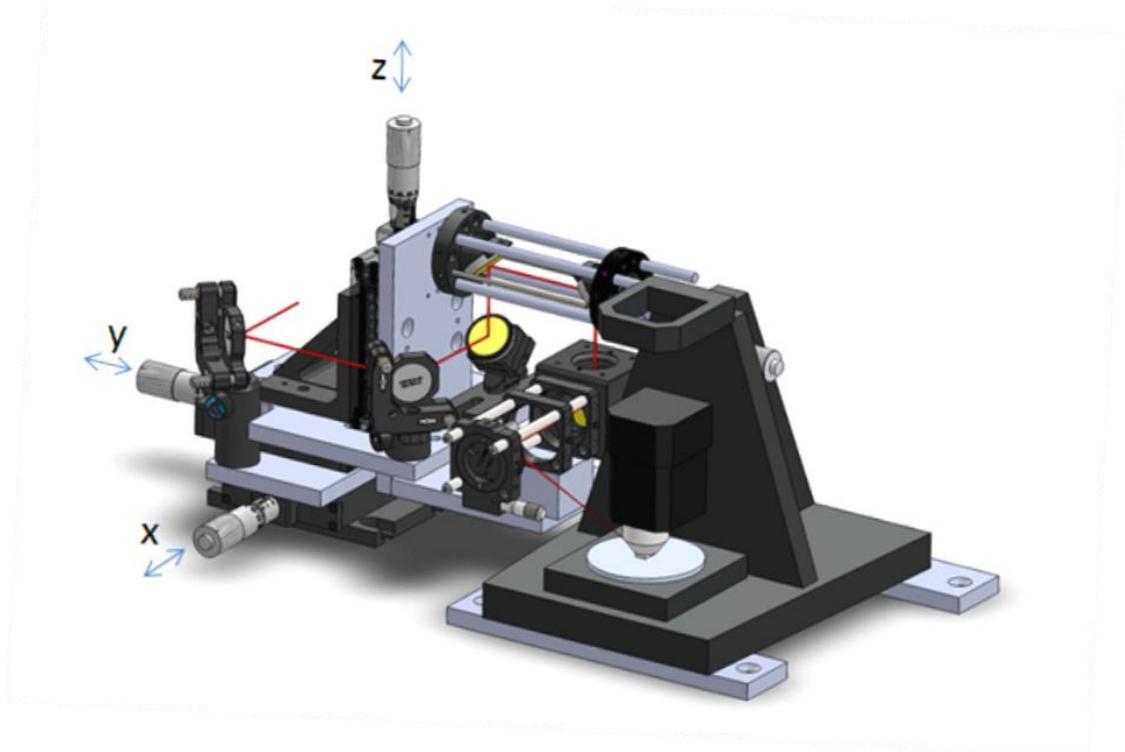


Abbildung 10 AFMIR Fokussiereinheit gezeichnet in Solidworks a) altes Design b) neues Design

Durch die Erhöhung des Einstrahlwinkels und den Einbau des Cage-Systems musste das AFM näher zur Fokussiereinheit positioniert werden. Dadurch beschränkte sich die kleinste mögliche Brennweite des OAP, die gewählt werden konnte auf 101,6 mm. Theoretisch wäre eine noch geringere Brennweite besser, dies war jedoch nicht möglich denn sonst würde das AFM mit der Fokussiereinheit kollidieren, wenn diese in z-Richtung bewegt wird.

Im folgenden Kapitel 4 wird auf die Veränderung, die durch den Einbau des Cage-System entstanden sind, eingegangen. Durch die Messungen im Zuge dieser Arbeit wurde deutlich, dass sich durch den Umbau die Messbedingungen und die Laserspotpositionen der einzelnen QCL Chips im Fokus veränderten. Die Ergebnisse dazu werden in 4.1.1 beschrieben.

4 Folgen des Umbau des AFMIR

Für die Definition der Intensitätsverhältnisse der einzelnen QCL Chips zueinander und der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Wellenzahlen eines QCL Chip wird der Begriff der „pointing stability“ eingeführt. Der Ausdruck pointing stability beschreibt wie gut es gelingt eine gleichbleibende Überlagerung der Laserintensität für jede Wellenzahl bei unterschiedlichen Proben zu erreichen. Die pointing stability kann durch Neujustage des optischen Systems, sowie durch eine mögliche Wanderung der Punktstabilität eines QCLs während des Durchstimmens als auch durch mangelnde Übereinstimmung der Pointing der einzelnen QCL Chips beeinflusst werden.

Um einen engeren Spot im Fokus zu erhalten, wurde für die Verwendung des 2“ Parapolspiegel im Design der alten Fokussiereinheit, der Strahldurchmesser zuerst mit einem Beamexpander in der Kepler Konfiguration aufgeweitet. Der Beamexpander besteht aus zwei 1“ OAP mit einer Brennweite von 50,8 mm und 152 mm. Ein Effekt des Einbaus des Beamexpander war zusätzlich, dass die Pointing-Unterschiede zwischen den einzelnen QCL Chips verringert wurden. Der Einbau der neuen Optik führte dazu, dass die optische Weglänge vergrößert wurde. Dadurch wurde die für die alte Konfiguration richtige Überlegung und Berechnung des Beamexpanders und dadurch der Ausgleich der Pointing-Unterschiede der verschiedenen QCL Chips zueinander nicht mehr anwendbar. Diese Erkenntnisse wurden im Zuge der Durchführung der Arbeit gewonnen. Der Beamexpander wurde, obwohl er für die neue Optik obsolet wäre, vorerst nicht entfernt, da dies eine Neujustage des Strahlengangs und des Laserpointers zur Folge gehabt hätte. Der nun für die Verwendung des 1“ Parapolspiegel zu große Strahldurchmesser wurde nur empirisch durch

Veränderung des Abstandes der beiden Spiegel des Beamexpanders und Beobachtung des sich veränderten AFMIR Signals verringert. Zur Überprüfung des AFMIR-Signals wurde eine Probe Polystyrol auf Gold herangezogen. Es wurde für eine erste Annäherung der richtigen Position der Spiegel darauf geachtet, dass das Signal maximal wurde. Diese Position des Beamexpanders wurde anschließend noch über die Größe des erhaltenen Spots im Fokus präzisiert (siehe [22]).

Eines der Ergebnisse dieser Arbeit ist, dass durch die Neujustage die Intensitätsverhältnisse der QCLs auf Grund des Laser-Pointing starke Veränderungen aufweisen. Das Chip zu Chip Intensität Verhalten ist nicht konstant. Bei dem jetzigen Design auf Grund der mangelnden pointing stability stellt dies ein großes Problem dar um reproduzierbare Messungen herzustellen und diese untereinander und nach erfolgter Normierung mit FTIR-Spektren vergleichen zu können. Das Problem der mangelnden pointing stability und der Konsequenzen für die Aufnahme eines Spektrums wurde erkannt und wird in 4.1 detailliert beschrieben. In 4.1.2 und 4.1.3 sind die Versuche zur Ermittlung der wesentlichen Einflussfaktoren die zur mangelnden pointing stability führen dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit sind auf Grund fehlender zeitlicher Ressourcen und da, der Schwerpunkt dieser Arbeit vorrangig auf dem Bereich des Imaging liegt die pointing stability Problematiken nicht weitergehend bearbeitet worden.

4.1. Laser-Pointing-Problematik und Laserintensität

Ein Grund der zur mangelnden pointing stability beiträgt, ist die am Messpunkt durch die Justage veränderbare Laserintensität eines Chips. Diese führte dazu, dass zeitweise Banden erhalten wurden und zeitweise nicht. Beobachtet wurde dieses Verhalten bei wiederholten und reproduzierten Aufnahmen von AFMIR-Spektren unterschiedlicher Materialien. Dies ist insbesondere ein großes Problem für die Normierung des AFMIR-Signals mit der Methode eines nicht absorbierenden Materials (PVD Gold), als Anhaltspunkt für die Intensitätsverteilung des Lasers im Fokus [3]. Diese Methode wurde angewandt da es keine andere Möglichkeit gab die Intensitätsverteilung im Fokus zu bestimmen. So wurde es schwer reproduzierbare Messungen herzustellen und diese untereinander und mit FTIR-Spektren zu vergleichen. Schon eine geringe Änderung der Justage (4.1.1) führte nach Einrichtung auf maximales Signal mit der Wellenzahl 1450 cm^{-1} (diese wurde vorrangig zum

Justieren verwendet) bei den Spektren in den Wellenzahlenbereichen der anderen QCL Chips zu unterschiedlichen Ergebnissen.

4.1.1. Experimente zur Laserintensität: Spektren

Als Anschauungsbeispiele der entstandenen Abweichungen durch die nötige Neujustage des Lasers sind Messungen von PVD Gold und von Polymethylmethacrylat (PMMA) auf Si-Wafer Substrat angegeben. Das Beispiel Gold ist in Abbildung 11 und Abbildung 12 und das Beispiel PMMA in Abbildung 13 dargestellt.

PVD Gold

Das Spektrum mit der Einstellung, $z = 10,19$ $y = 10,95$ und $x = 4,95$ (rosa) ist jenes, mit welchem die anderen verglichen wurden. Die Unterschiede in den Justagen sind über die Skala der x-Bühne angegeben, y und z wurden konstant gehalten. Eine Einheit entspricht $10 \mu\text{m}$. Es wurden an den Positionen $x \pm 10 \mu\text{m}$ (grün und rot) und $x \pm 30 \mu\text{m}$ (blau, orange) Spektren aufgenommen. Die Spektren wurden anschließend auf das Signal bei 1450 cm^{-1} normiert. Wenn nur die zwei Extremstellungen betrachtet werden, ist zu beachten, dass der QCL2 kaum bzw. nur eine geringere Veränderung im Bereich $1550 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ des Spektrums aufzeigt, wobei bei den anderen QCLs je nach Einstellung einmal Signal gemessen wurde, oder nicht, dies aber über den ganzen Chip. Bei QCL1 ist weiter zu beachten, dass bei der Einstellung $x - 10 \mu\text{m}$ ein höheres Signal erhalten wurde, obwohl sich die anderen QCLs ähnlich verhalten wie beim Vergleichsspektrum.

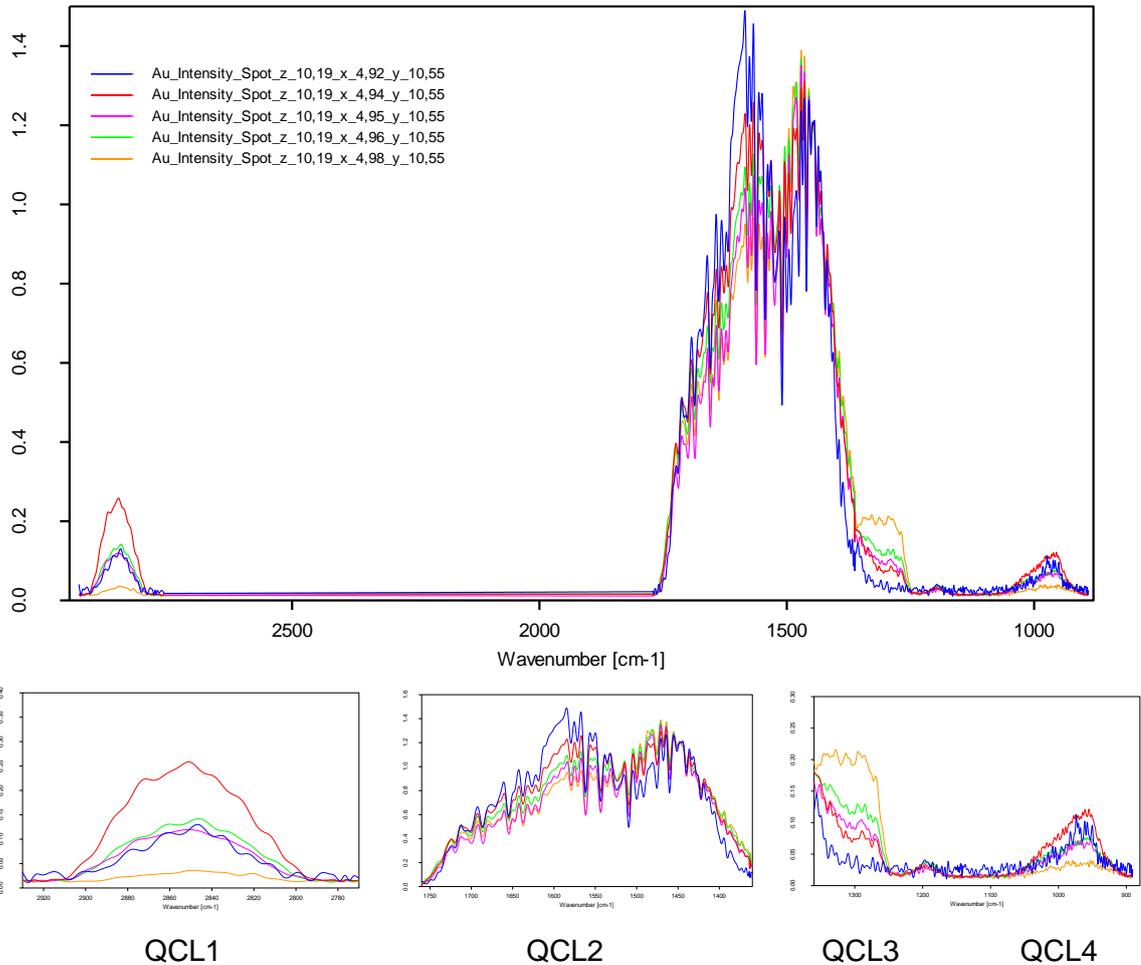


Abbildung 11 Spektren PVD Gold bei unterschiedlichen x-Justagen

Die Unterschiede in der Messposition bei der Aufnahme der Spektren in Abbildung 12 waren nur in der y-Richtung ($y \pm 10 \mu\text{m}$ (grün und rot) und $y \pm 30 \mu\text{m}$ (blau, orange)). Deutliche Unterschiede zwischen den Spektren gibt es nur bei dem QCL1.

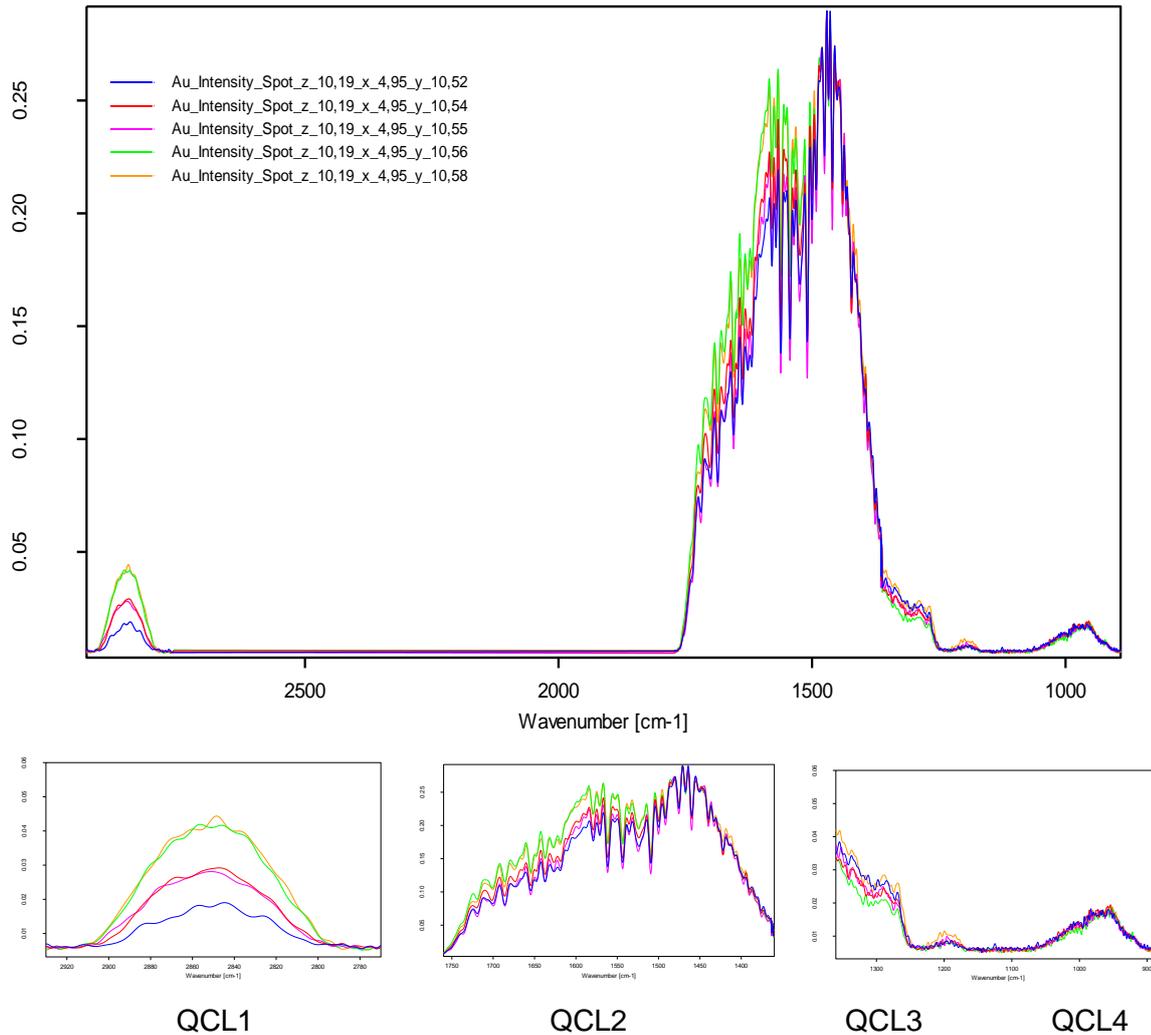


Abbildung 12 Spektren PVD Gold bei unterschiedlichen y-Justagen

Polymethylmethacrylat (PMMA)

Abweichungen in den Spektren zwischen zwei unterschiedlichen Justagen zeigten sich auch bei Proben, die eine Absorption aufweisen, zum Beispiel bei 70 nm PMMA auf Si-Wafer Substrat. In der Abbildung 13 ist der relevante Bereich zwischen 1160 und 1760 cm^{-1} des PMMA Spektrums dargestellt. Dieser Bereich wird vom QCL2 und QCL3 abgedeckt. PMMA besitzt in diesem Bereich Absorptionsbanden bei 1194, 1242, 1270, 1368, 1388, 1438, 1450, 1465, 1483 und 1732 cm^{-1} [24]. Die interessantesten Banden von 1732 cm^{-1} und 1270 cm^{-1} stammen von der Carbonylgruppe ($-\text{C}=\text{O}$). Diese Spektren wurden mit einem neuen Cantilever aufgenommen. Daher war es davor notwendig die y-Position neu einzurichten. Ein positiver Effekt der Verwendung eines neuen Cantilever ist, dass die Tatsache, dass das Signal wahrscheinlich durch die Cantilever-Spitzen-Beschaffenheit negativ

beeinflusst wird (wird in 5.2.4 beschrieben), bei der anschließenden Analyse der Spektren ausgeschlossen werden konnte. Wieder wurde auf das Signal bei 1450 cm^{-1} normiert. Die Bande bei 1732 cm^{-1} (blaues Rechteck) ist bei beiden Einstellungen sichtbar aufgelöst. Die Bande bei 1270 cm^{-1} (rotes Rechteck) ist aber nur bei einer der beiden Einstellungen sichtbar. Theoretisch sollte auch bei 1194 cm^{-1} eine Bande der Carbonylgruppe vorhanden sein. Diese ist jedoch bei keinem der beiden sichtbar. Dies könnte daran liegen, da der Laser hier von Grund aus eine zu geringe Intensität besitzt dass die Probe nicht zum Ausdehnen gebracht und somit kein Signal generiert werden kann.

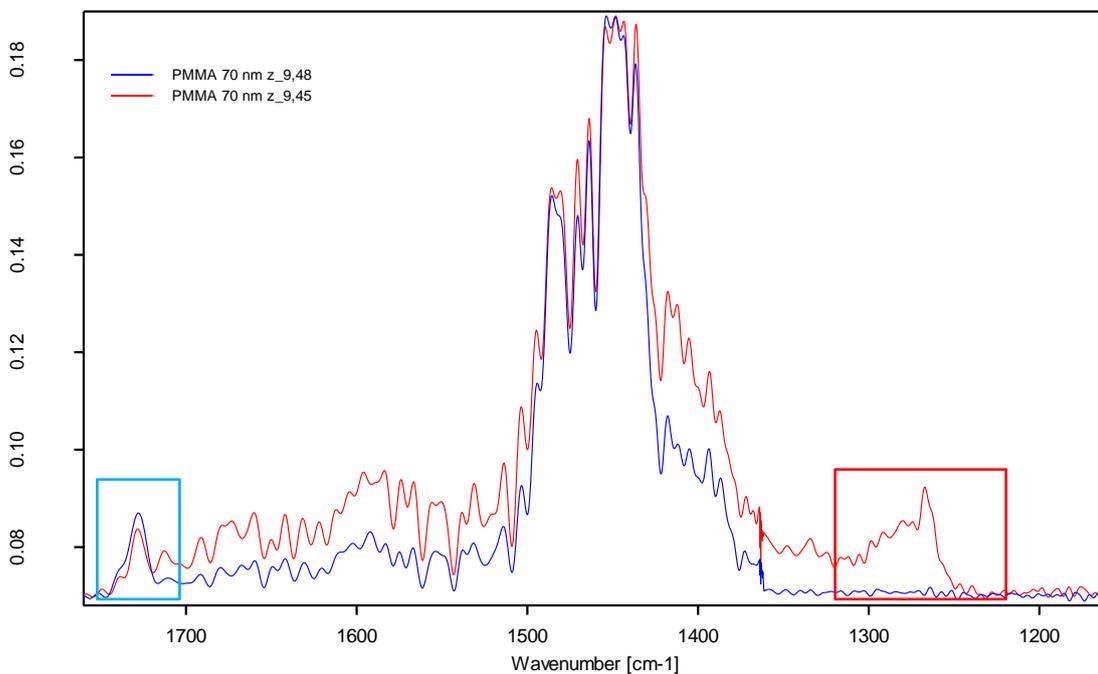


Abbildung 13 PMMA Spektrum bei zwei unterschiedlichen z-Justagen

Wie in Abbildung 13 zu sehen ist, sind die erhaltenen schon gefilterten und geglätteten AFMIR-Rohspektren schwer bis kaum interpretierbar. Erst eine Normierung mit der Laserintensität würde aussagekräftige Spektren liefern, die mit FTIR-Spektren verglichen werden könnten. Dieser Intensitätsverlauf über den Spektralbereich sollte, über AFMIR-Spektren von Gold eruiert werden können. Ein Vergleich der AFMIR-Spektren von Gold mit der Laserintensität, die durch Messung mit einem elektrisch gekühlten MCT Detektor (VIGO System S.A.) erfolgten, zeigte aber, dass es im Bereich des QCL3 und QCL4 ($889,7 - 1359\text{ cm}^{-1}$) starke

Unterschiede gab. Auffallend ist auch der Einbruch der Intensität bei der Gold-Messung ab 1700 cm^{-1} (siehe Abbildung 14). Beachtet werden muss hierbei, dass mit dem MCT-Detektor der komplette Strahlquerschnitt und somit bei einem Gaußstrahl das komplette Integral über die Gauß-Kurve zur Intensität beiträgt. Weiter fällt es nicht ins Gewicht wo der Strahl am Detektorelement auftrifft. Somit werden alle Maxima der Spots der einzelnen Laserstrahlen der Wellenzahlen miteinbezogen. Das Gold AFMIR-Spektrum liefert ein Intensitätsspektrum, welches davon abhängig ist, wo der Spot auftrifft, denn nur der Bereich unter der Cantilever-Spitze trägt zur Intensitätsverteilung bei. Das heißt, bei einem ca. $200\text{ }\mu\text{m} \times 55\text{ }\mu\text{m}$ Spot wird nur ein $25\text{ }\mu\text{m} \times 25\text{ }\mu\text{m}$ Bereich betrachtet. Angenommen werden kann, dass der Cantilever im Maximum des QCL2 sitzt, aber, wie die Ausschnitte der anderen QCLs aussehen, ist auf Grund der Pointing-Abweichungen nicht definiert. Je nachdem wie sich die Spots überlagern, wird als Beitrag zur Intensität von einem QCL das Maximum der Gauß-Kurve miteinbezogen und von einem anderen nur der Rand der Verteilung.

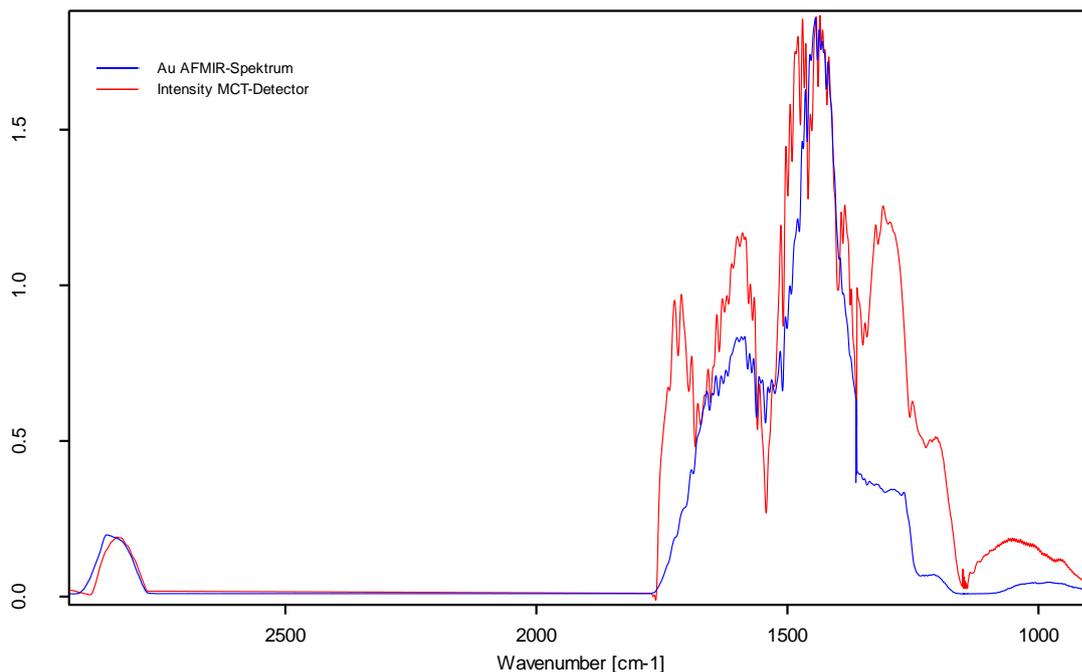


Abbildung 14 Vergleich von PVD Gold Spektrum mit MIRcat Powerspektrum

Nachdem es bei den meisten Spektren von Vergleichsmessungen der unterschiedlichen Materialien sehr große Unterschiede gab und diese nicht nachvollziehbar waren, wurde der Laserspot in seiner Form und Position näher betrachtet.

4.1.2. Laserspot

Die einfachste Möglichkeit den Spot im Fokus zu betrachten wäre mit einer IR-Kamera. Die vorhandene IR-Kamera war aber auf Grund der Leistung und der Abmessungen nicht geeignet. Die hohe Intensität im Fokus hätte zur Folge gehabt, dass die Pixel des Chips zerstört würden. Mit einem leistungsstärkeren Modell stellt dies zwar kein Problem dar, die Zugänglichkeit des Fokuspunktes war durch das AFM-Design jedoch nur beschränkt möglich.

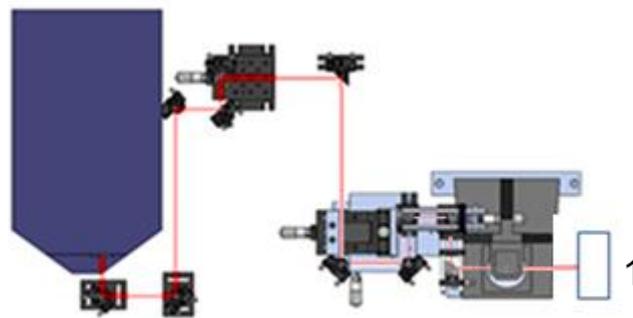


Abbildung 15 Strahlengang und Kameraposition der Messung hinter dem AFM

Daher wurde der Spot an einer Stelle nach dem AFM betrachtet (siehe Abbildung 15). Dies wurde realisiert, indem eine Gold-Probe in der Funktion als Spiegel eingebracht wurde, und nach der Justage des Lasers und Erhalten eines AFMIR Signals, der AFM-Scanner nach oben gefahren wurde. Die Kamera (1) wurde anschließend in den Strahlengang gestellt. Um eine Verzerrung des Spots zu verhindern, wurde darauf geachtet, dass der Einstrahlwinkel normal auf das Kameragehäuse und somit normal auf den Chip eingestellt wurde (siehe Abbildung 16).

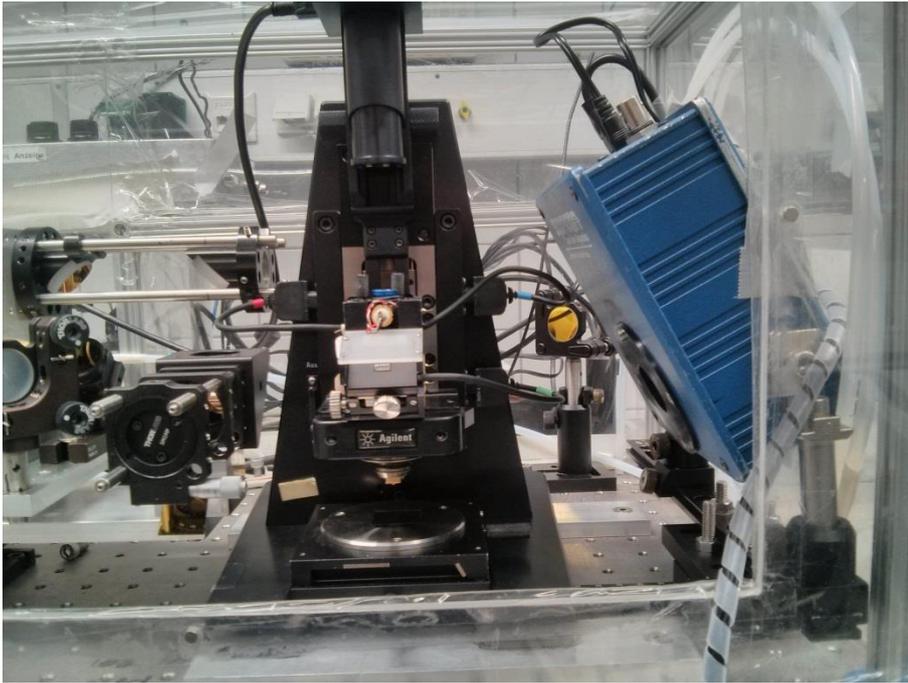


Abbildung 16 Position der Kamera hinter dem AFM

Durch diesen Aufbau war es nur möglich Information über den aufgeweiteten Strahl zu bekommen. Dies würde noch nicht bedeuten, dass wenn als Ergebnis eine Abweichung der Lage der Spots der einzelnen QCLs erhalten wird, sie auch im Fokus diese Abweichung besitzen. Grundsätzlich war dies eine erste Überprüfung, um erklären zu können, warum es in den Spektren diese starken Unterschiede gegeben hatte. Die erhaltenen Kamerabilder sind in Abbildung 17 zu sehen. Gemessen wurde in 20 Wellenzahlschritten über den ganzen Spektralbereich ($889,7 \text{ cm}^{-1}$ bis $1766,8 \text{ cm}^{-1}$ und von $2770,1 \text{ cm}^{-1}$ bis $2932,6 \text{ cm}^{-1}$)

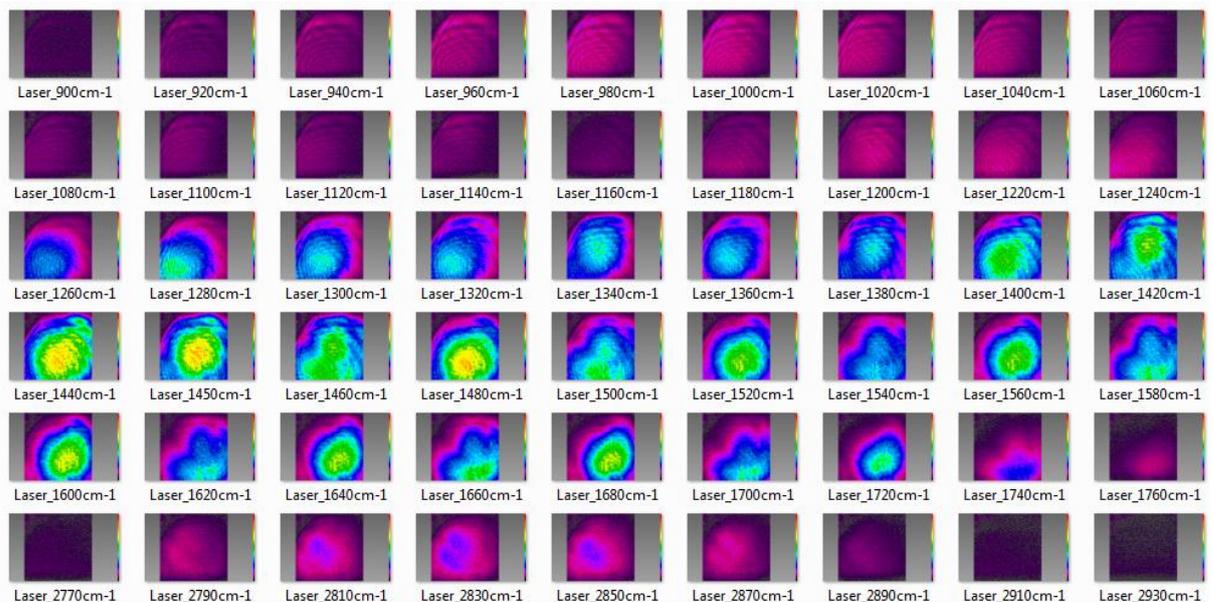


Abbildung 17 Kamerabilder des Laserspot. Aufnahmen alle 5 Wellenzahlen über den Spektralbereich des MIRcat

Als Ergebnis sind keine exakten Werte vorhanden aber schon bei Betrachten der Bilder ist erkennbar, dass die Intensitäts-Maxima der Laser nicht an dieselbe Stelle strahlen. Starke Unterschiede gibt es vom QCL3 (zu sehen in Abbildung 17, Laser 1260-1320 cm^{-1} ; Maxima: links unten) und den anderen (z.B. QCL2 1360-1760 cm^{-1} ; Maxima: zentral). Die starken sichtbaren Deformationen und Interferenzen im Laserspot führten zu weiteren Schritten der Kontrolle der Optik und des Strahlenganges und schlussendlich zur Entfernung des Beamexpanders. Dieser wurde durch zwei plane Spiegel ersetzt. Interferenzen durch die Optik oder im Strahlengang verhindern eine konstante Laserintensitätsverteilung der QCLs. Auf Grund der Wellenlängenabhängigkeit und dem Erzeugen unterschiedlicher Interferenzmuster mit unterschiedlichen Abständen sind Aussagen über die Intensität am Messpunkt kaum möglich. Weiters ist die Frage aufgetreten, wie sich der Spot eines Chips beim Durchstimmen verhält. Da vorerst angenommen wurde, dass dieser keine Abweichungen bzw. nur geringe Abweichung aufweist.

Die Messung hinter dem AFM wurde, nachdem die Optik neu ausgerichtet wurde, mit derselben Messanordnung wie zuvor oben beschrieben aber mit neuem Einbau des Setups wiederholt.

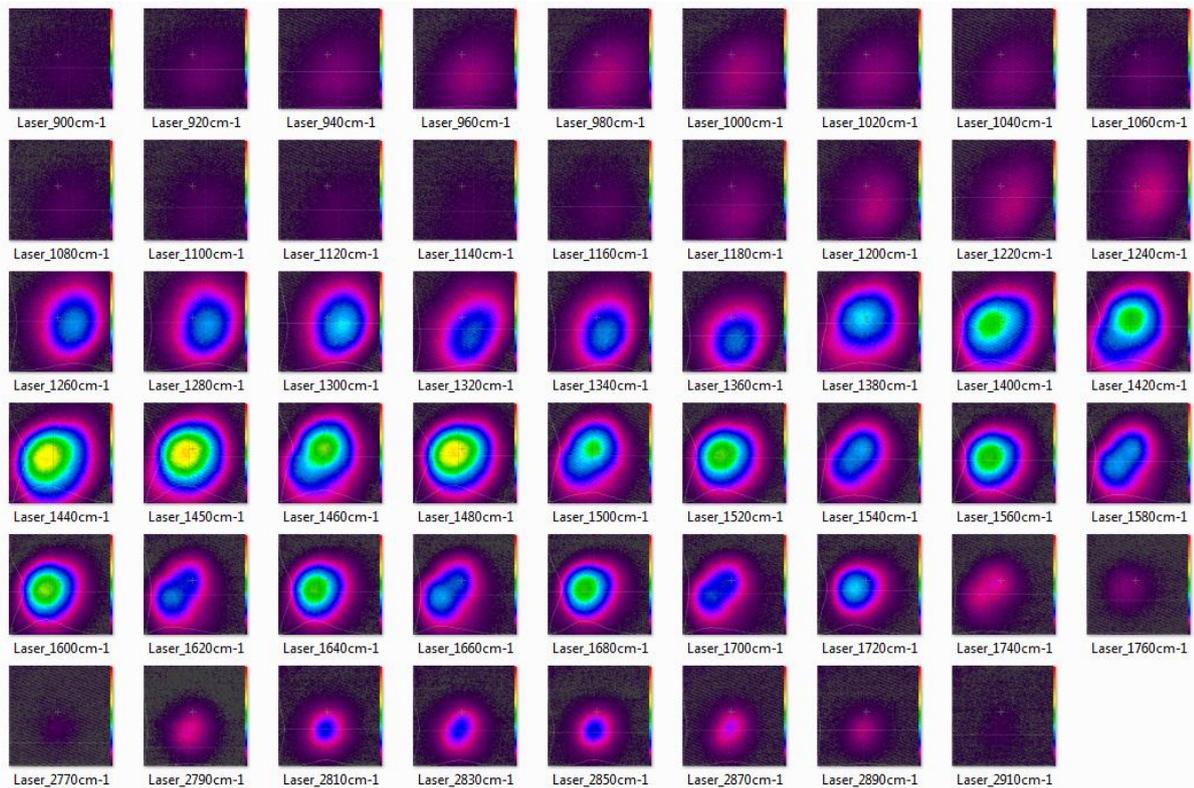


Abbildung 18 Kamerabilder des Laserspot Wiederholmessung. Aufnahmen alle 10 Wellenzahlen

Wie deutlich in Abbildung 18 zu sehen ist, ist der Spot nicht mehr deformiert und die Interferenzlinien sind auch verschwunden. Aus diesen Gründen wurde der Beamexpander nicht mehr eingebaut.

4.1.3. Pointing

Nach Entfernung des Beamexpanders hätte die Optik für eine erneute aussagekräftige Überprüfung des Spots hinter dem AFM zuerst neu eingerichtet werden müssen. Da wichtige Aspekte für die Justage des Lasers auf die Probe und der Einrichtung der Optik die grundlegende Strahlrichtung der einzelnen Laserchips und deren Unterschiede zueinander sind, wurde zuerst der Laser aus dem eigentlichen Strahlengang mit einem Goldspiegel ausgekoppelt (in ca. 87 cm Entfernung vom Laser) und kurz nach dieser Stelle (1) nach 5 cm und an einer anderen Stelle (2) nach 84 cm (annähernd dieselbe Entfernung zum Parabolspiegel wie im eigentlichen Strahlengang) der Spot mit der Kamera ohne Fokussieroptik angeschaut (siehe Abbildung 19).

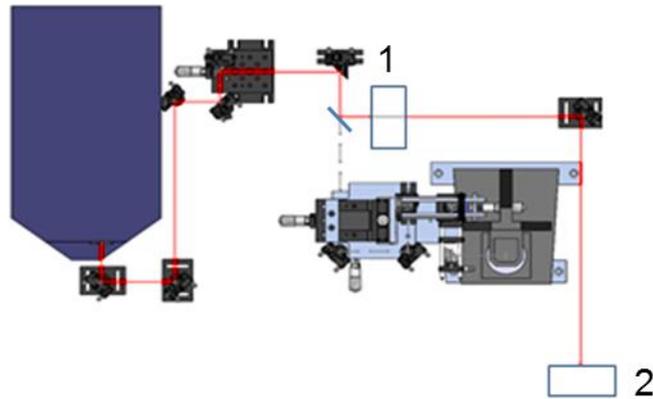


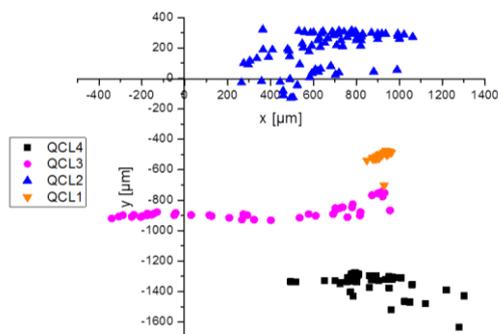
Abbildung 19 Strahlengang und Kamerapositionen der Messungen des Laser-Pointings

Der Querschnitt der Laserstrahlen der einzelnen Chips und die Strahlposition relativ zur Diode wurden in 5 Wellenzahlschritten angesehen. Diese Messungen und ihre Ergebnisse lieferten vorerst nur erste Erkenntnisse über die Strahlrichtungen.

Ausgewertet wurde das Zentrum der maximalen Intensität über einen Gauß-Fit des Laserspots mit der Software der Kamera. Die Position des Spots des Justierlasers (Diode) wurde in den Ursprung des Koordinatensystems gelegt. Die Strahlposition der QCLs wurde relativ zur Diode angegeben. x ist die horizontale und y ist die vertikale Ebene zur Ausbreitungsrichtung.

Ergebnisse der Versuche zum Pointing-Verhalten der einzelnen QCLs :

Position (1)



Position (2)

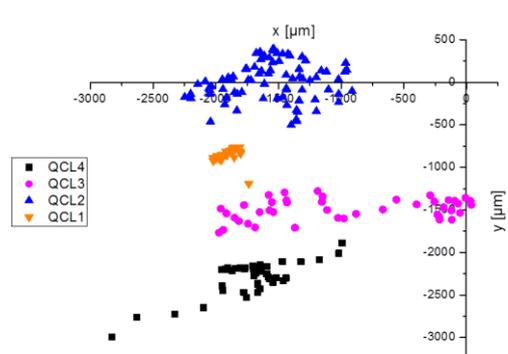


Abbildung 20 Ergebnisse des Laser-Pointings Position 1) 5 cm und Position 2) 84 cm nach Auskopplung des Strahlengangs

In Abbildung 20 sind die Ergebnisse der beiden Messungen dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass die Chips nicht an dieselbe Stelle strahlen. Der QCL2 liegt am nächsten zur Diode. Mit diesem wurde die Diode eingekoppelt, die Optik ausgerichtet und dadurch der Strahlengang definiert. So wie es aussieht, hat das Aligment mit einer Thermokarte gut in y-Richtung aber nicht zufriedenstellend in x-Richtung funktioniert. Die Diode und der QCL2 liegen um 0,6 mm in x-Richtung auseinander. Der QCL3 streut unter seinen Wellenzahlen stärker als die anderen, der QCL1 am wenigsten. Beim Vergleich der Ergebnisse der beiden Messpositionen kann angenommen werden, dass die Strahlen annähernd in dieselbe Richtung verlaufen, da es nur eine geringe Ausdehnung (siehe Abbildung 20 Position 2) aber keine Veränderung der Lage der Spots gibt. Die Ausdehnung beträgt in beide Richtungen ungefähr 0,4 mm. Die Lage der Spots zueinander in x-Richtung kann als gleichwertig betrachtet werden. In der y Richtung treten allerdings starke Unterschiede zwischen den einzelnen Laser auf.

Die Tatsache, dass die Lage der Spots der einzelnen Chips nur in eine Richtung deutlich voneinander abweichen, macht es einfacher die Strahlenpositionen nach Durchlaufen der Optik des AFMIR festzustellen. Wenn angenommen wird, dass es nur diese Abweichungen gibt und die Strahlen annähernd achsenparallel am Parabolspiegel auftreffen, dann sollten die Strahlen so wie in Abbildung 20 Position 2 dargestellt am Parabolspiegel auftreffen und ein ähnliches Ergebnis bei einer Messung mit der Kamera hinter dem AFM liefern.

Die Ergebnisse des Pointing Versuch mit der Kamera hinter dem AFM sind in Abbildung 21 dargestellt. Bei dieser Messung wurden nur mehr alle 10 Wellenzahlen ein Bild aufgenommen.

Rohdaten

Um 30° gedrehte Daten

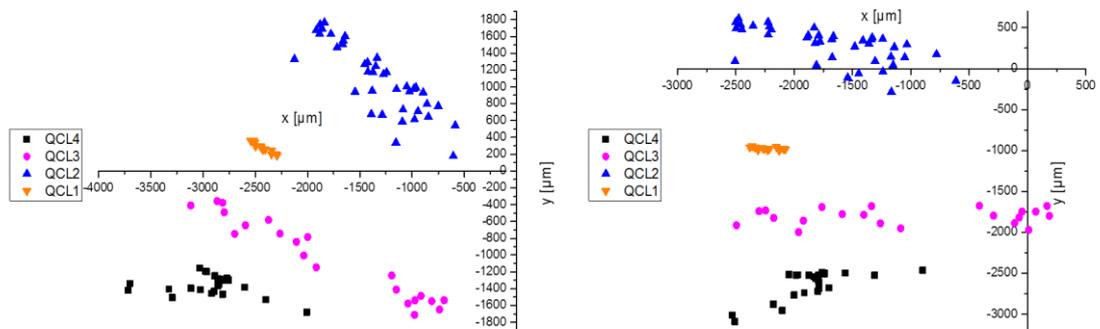


Abbildung 21 Ergebnisse des Laser-Pointings Kamera hinter dem AFM

In Abbildung 21 sieht es so aus als hätten sich alle Strahlen gedreht oder wahrscheinlicher, dass die Kamera und die Probe leicht verkippt zueinander waren. Wenn dies beachtet wird und die Daten um 30° gedreht werden, sind die Ergebnisse der Messungen hinter der Kamera wie erwartet. Die Annahme dass sich die Spots der einzelnen QCL in ihrer Lage zueinander nicht verändern, hat sich bestätigt.

In Abbildung 22 bis Abbildung 25 ist die Lage der Spots der einzelnen QCL in ihre x- und y-Richtung aufgetrennt. In einem Diagramm sind die Ergebnisse der Position nach 5 cm, die der nach 84 cm, die Rohdaten und die um 30° gedrehten Daten durch Reflexion an einer Gold Probe nach dem AFM dargestellt. Die x-Werte von den 84 cm Messungen sind um die x-Achse gespiegelt zu denen der der 5 cm Messungen, da relativ zur Diode durch die Umlenkung um 90° die Position des Strahles gespiegelt wird.

QCL4 (889,7 - 1149 cm⁻¹)

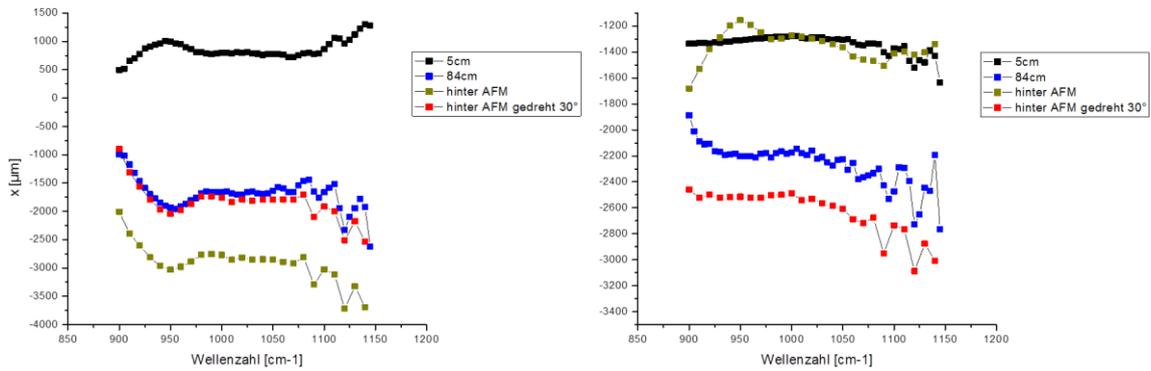


Abbildung 22 Verlauf der Spotposition des QCL4 während des Durchstimmens

QCL3 (1150 - 1359 cm⁻¹)

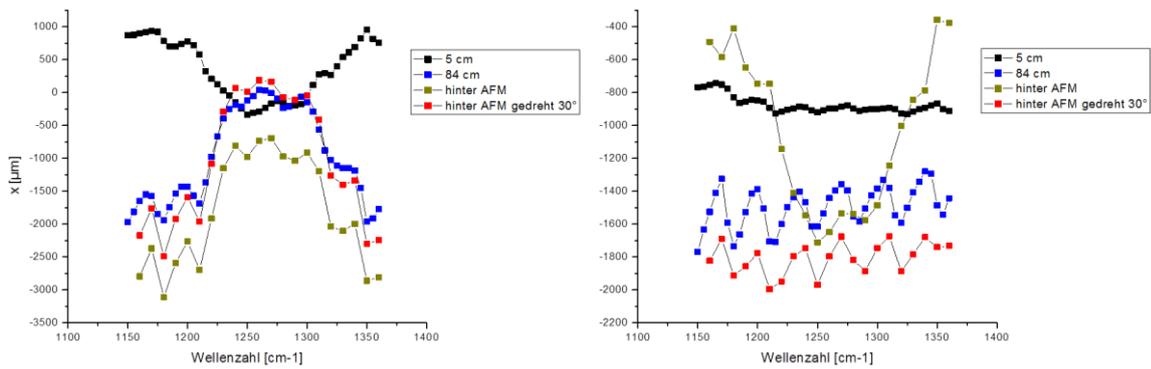


Abbildung 23 Verlauf der Spotposition des QCL3 während des Durchstimmens

QCL2 (1360 – 1766,8 cm⁻¹)

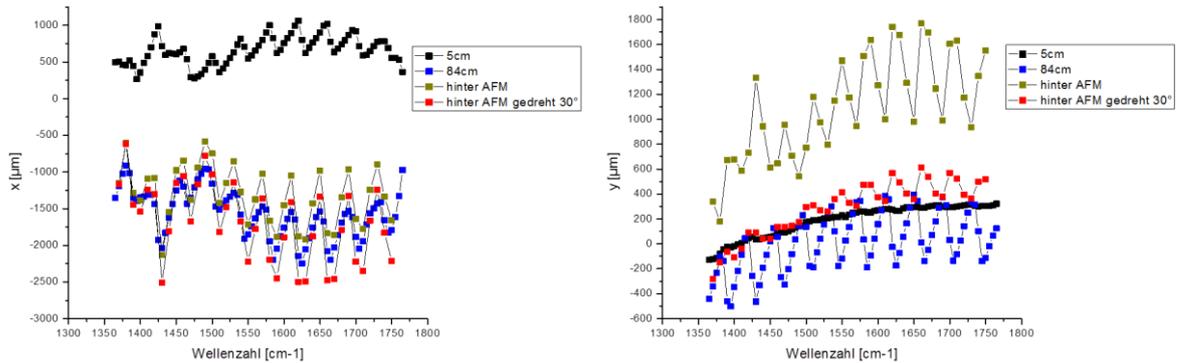


Abbildung 24 Verlauf der Spotposition des QCL2 während des Durchstimmens

QCL1 (2770,1 – 2932,6 cm⁻¹)

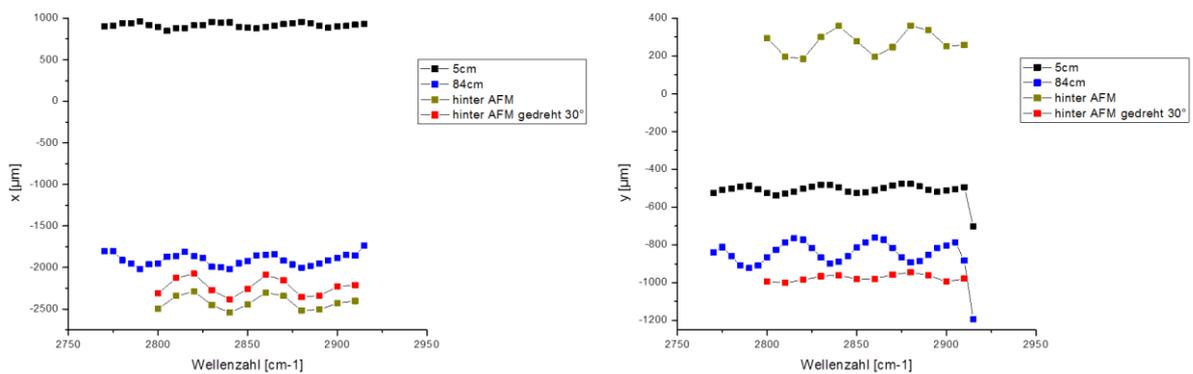


Abbildung 25 Verlauf der Spotposition des QCL2 während des Durchstimmens

4.1.4. Diskussion der Pointing Ergebnisse

1) Die Abweichungen und die Lage der Spots an Position (1) (5 cm, schwarz) in x-Richtung

Bei den meisten QCLs zeigt die Lage der Spots bei ihren einzelnen Wellenzahlen einen stabilen Verlauf auf. Die Spotposition bewegt sich periodisch um eine Mittellage. Außer der QCL3, dieser weist ab 1240 cm⁻¹ eine Veränderung der Spotposition um ca. 1,5 mm. Es sieht so aus als ob der Spot wandert. Er wandert kontinuierlich von links nach rechts und wieder zurück. Warum dieses Verhalten auftritt, muss in

weiteren Messungen eruiert werden, die den Rahmen dieser Arbeit aber überschreiten würden.

Dieses Verhalten könnte der Grund sein, weshalb es in dem Wellenzahlenbereich des QCL3 zu den starken Intensitätsunterschieden in den Spektren gekommen ist (siehe 4.1.1). Die Spotlage in x-Richtung des QCL4 bewegt sich um 0,75 mm über den gesamten Bereich. Im mittleren Bereich ist der Drift in der x-Richtung sehr gering. Am Anfang und am Ende sind die Extremwerte, dies kann daran liegen dass hier die Intensität für die Kamera zu schwach ist und der Fit fehlerbehaftet ist (siehe Abbildung 18) und somit die Position nicht richtig wiedergegeben wird.

2) Die Abweichungen und die Lage der Spots an Position (1) (5 cm, schwarz) in y-Richtung

Die y-Richtung kann bei QCL4, 3 und 1 über ihren Spektralbereich ebenfalls als stabil angenommen werden. Bei QCL2 gibt es beim Durchstimmen allerdings einen Anstieg bzw. eine kontinuierliche Veränderung der Spotposition in eine Richtung. Diese beträgt 0,6 mm.

3) Die Abweichungen und die Lage der Spots an Position (2) (84 cm, blau) in x- und y-Richtung

Der Spotpositionsverlauf der einzelnen QCLs ist ähnlich dem der Messungen bei 5 cm. Die Abweichungen um die Mittellage haben sich in beide Richtungen verdoppelt. Jetzt ist deutlich erkennbar dass die Spotposition bei allen 4 QCLs sowohl in x als auch in y Richtung in einem „Zick-Zack-Muster“ wandert. Eine Ausnahme ist die des QCL3 in x-Richtung dieser weist wieder diesen Shift auf.

4) Die Abweichungen und die Lage der Spots in x-und y-Richtung nach dem AFM unbearbeitet (gelb) und um 30°gedreht (rot)

Die unbearbeiteten Daten in x-Richtung weisen denselben Verlauf auf wie die gedrehten Daten. In y-Richtung gibt es vor allem bei QCL2 einen komplett anderen Verlauf. Zu beachten sind hier, der Verlauf und die Lage der Spotposition bei den gedrehten Daten. Diese entsprechen ohne große Abweichungen in Form und Lage

denen der Messungen bei 84 cm. Die Messpositionen an der die Kamera vom Abstand zum Laser stand ist annähernd ident daher ist dieses Ergebnis zu erwarten gewesen.

4.2. Bemerkungen zur Laser-Pointing-Problematik

Die beschriebenen Messungen haben gezeigt, dass die Strahlrichtung der Laser zueinander nur in einer Richtung deutlich voneinander abweicht. Ebenfalls ist anzunehmen dass es keine wesentliche Änderung der Strahlrichtung der QCLs im restlichen AFMIR Strahlengang zu dem des ausgekoppelten Lasers gibt. Somit konnte die Optik und die Fokussierung als Ursache für die Laser-Pointing-Unterschiede und folglich für die Intensitätsunterschiede ausgeschlossen werden. Das Problem liegt am MIRcat selbst.

Um detailliertere Aussagen über die Lage der Spots im Fokus treffen zu können, sind weitere Messungen mit der Kamera an mehreren definierten Positionen im Strahlengang nötig. Dadurch kann die exakte Position und die Richtung mit der die Strahlen am Parapolspiegel auftreffen ermitteln und mit Unterstützung geeigneter Software die Lage der Strahlen im Fokus simuliert werden.

Die Laser-Pointing-Problematik des MIRcat wurde ebenfalls von Furstenberg et al. beschrieben [25]. Die darin erhaltene Information zur Behebung des Problems des Pointings könnte ebenfalls als Lösung für das AFMIR herangezogen werden. Dafür ist ein Ausbau des MIRcat nötig, um detailliert die Eigenschaften des Pointings zu untersuchen, und folglich ebenso eine komplette Neuausrichtung der Optik.

4.2.1. Konsequenzen der mangelnden pointing stability für die geplante Messaufgabe

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt im Bereich des Imaging Der primäre Fokus dieser Arbeit war die Untersuchung der erzielbaren räumlichen Auflösung über Imaging-Messungen. Die Bestimmung der räumlichen Auflösung wird über die Methode des Imaging bestimmt die pointing stability Problematik hat darauf keinen Einfluss. Zu erwähnen ist erneut, dass für zukünftige Anwendungen im Bereich der Aufnahme von Spektren dieses Problem behoben werden muss. Wie erwähnt, wurde die Laser-Pointing-Problematik auf Grund fehlender zeitlicher Ressourcen nicht weiter

bearbeitet bzw. an Lösungen des Problems vorrangig gearbeitet. Bei der Aufnahme eines Images wird mit einem QCL und einer Wellenzahl gearbeitet deshalb beeinflusst diese Problematik die Imaging-Ergebnisse nicht.

Daher wurde mit dem bestehenden Setup weiter gearbeitet. Die Messungen zur Bestimmung der räumlichen Auflösung über PS/PMMA-Blend Proben erfolgten nach dem Ausbau des Beamexpanders.

5 Bestimmung der räumlichen Auflösung

In diesem Kapitel wird die Umsetzung der Versuche zur räumlichen Auflösung beschrieben, die beim Aufnehmen eines IR-Images mit dem AFMIR erreicht werden kann.

Allgemeine Überlegungen:

Für optische Instrumente werden zur Ermittlung der räumlichen Auflösung USAF-Charts verwendet. USAF-Charts besitzen Strukturen die aus je drei Balken bestehen. Die Balken der einzelnen Strukturen werden in ihrer Abmessung kleiner zur vorherigen Struktur. Ebenfalls wird der Abstand der Balken zueinander im selben Ausmaß kleiner. Die einzelnen Abstände und Balkengröße sind normativ festgelegt. Die Auflösung ist definiert als der Abstand der Balken bei der Struktur, bei denen die Balken noch getrennt und scharf dargestellt werden. Die Überlegung war Proben nach diesem Muster anfertigen zu lassen. Diese Proben sollten Strukturen mit immer kleineren Abständen zwischen einem bei einer bestimmten Wellenzahl absorbierenden Material (A) und einem bei dieser Wellenzahl nicht absorbierenden Material (B) aufweisen. Am geeignetsten sind Proben, die das Muster A-B-A-B-A bei ebener Topographie besitzen. Dadurch werden Topographieeinflüsse die das Ergebnis beeinflussen können verringert.

Für die Versuche wurde, da eine zukünftige Anwendung des AFMIR in Messungen von Proben der Halbleitertechnik Industrie liegt, zur Herstellung der Proben Silizium als Substrat gewählt. Mit den in Kapitel 6 beschriebenen Versuche, und da es auf Grund des Herstellungsverfahrens und der Dotierung Si-Wafer mit unterschiedlichen Eigenschaften bezüglich der Infrarot Absorption gibt, wurde ein mit dem Floatzone Verfahren hergestellter Wafer Si (100) (undotiert, $> 3000 \Omega \text{ cm}$) verwendet. Daraus wurden ca. 2 cm * 2 cm große Stücke ausgebrochen und weiter bearbeitet.

Zu Beginn der Ausführungen der Versuchsansätze zu diesem Kapitel wird der Zugang beschrieben der schlussendlich zu einem fundierten Ergebnis geführt hat. Danach werden weitere Versuche dargestellt, die zwar keine Bestimmung der räumlichen Auflösung zuließen aber weitere Ergebnisse lieferten, die für zukünftige Anwendungen des AFMIR eine Rolle spielen

5.1. Polymerblend aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) PS/PMMA-Blend. hergestellt durch Micro-Phase Separation

Für die Probe zur räumlichen Auflösung wurde statt des Si-Wafer schlussendlich PVD Gold als Substrat verwendet. Wie in 2.3.3 beschrieben wird mit PS/PMMA-Blend eine ähnliche Struktur wie bei USAF-Charts (A-B-A-B-A) erhalten. Daher wurden mit dieser Methode Proben hergestellt, mit denen die räumliche Auflösung bestimmt werden konnte. Durch die Einstellung der Drehzahl beim Spin coating-Prozess kann der Durchmesser der, in diesem Fall, PS-Phasen eingestellt werden. Eine hohe Drehzahl verursacht kleine Strukturen, welche gewünscht worden waren. Das AFMIR besitzt theoretisch eine maximale räumliche Auflösung die durch den Cantilever-Spitzendurchmesser definiert ist. Der Durchmesser des verwendeten Cantilever wird vom Hersteller mit 20 nm angegeben¹. Um die maximale räumliche Auflösung ermitteln zu können, sollten die kleinsten erhaltenen PS-Phasen um die 20 nm im Durchmesser sein. Eine hohe Drehzahl führt wiederum zu einer geringeren Schichtdicke dies ist aber ein Nachteil für die AFMIR Messungen. Durch die gewonnenen Erfahrungen aus den Versuchen "Planarisieren der Trenches im Siliziumwafer mit Polymer: Spin coating-Versuche" (siehe 5.2.4.), sollte die Schichtdicke an die 200 nm besitzen um ohne Beeinträchtigungen messen zu können. Daher war das vorrangige Ziel des Spin coating das Erhalten einer Schichtdicke in der Größenordnung von 200 nm und nicht die Einstellung des Durchmessers der PS-Phasen. Weiters wurde wie schon erwähnt, für die hier verwendete Probe ein PVD Gold als Substrat anstatt des Si Wafer herangezogen, da aus Versuchen hervorging, dass mit Silizium als Substrat das Signal wesentlich geringer ist als auf PVD Gold und dass der Signalunterschied zwischen Substrat und mit Polymer beschichteten Silizium Substrat, nicht immer gegeben war.

¹ https://www.budgetsensors.com/contact_mode_afm_probes_GBG.html

5.1.1. Herstellung der Proben

Chemikalien:

- PMMA gelöst in Ethyllactat 2% Lsg. Mw = 950.000 g/mol (Resist ARP-679,02 von Allresist) ²
- PS MW = 280.000 g/mol (Sigma-Aldrich)
- Tetrahydrofuran (THF)

Es wurden 4 ml der PMMA Lsg. in einer Uhrglasschale eingedampft. Davon wurden 0,0415 g des festen PMMA und 0,01 g PS in 2 ml THF gelöst. Diese Lösung wurde dann mit einem Spin coater auf PVD Gold aufgetragen. So wurden 5 Proben hergestellt.

Die Herstellung erfolgte mit folgenden Einstellungen:

Spin-Zeit je 60 s; Drehzahlen: Probe 1: 5000 min⁻¹, Probe 2: 4000 min⁻¹, Probe 3 und 5: 3000 min⁻¹, Probe 4: 1500 min⁻¹.

Alle Proben wurden anschließend bei 240°C 15 min getempert.

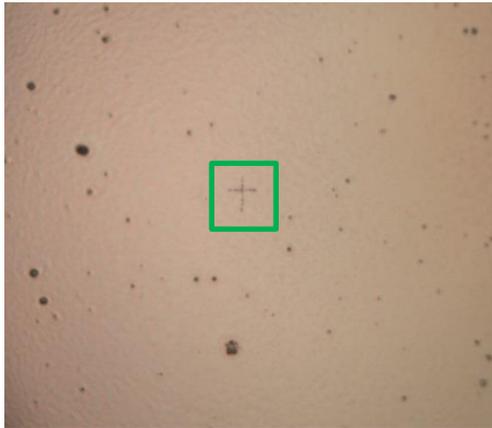
5.1.2. Durchführung

Die Versuche zur räumlichen Auflösung wurden mit den Proben 2 und 4 durchgeführt.

Von Beginn an wurde geplant die AFMIR Images der PS/PMMA-Blend Proben mit anderen Imagetechniken zu vergleichen um die Ergebnisse der Messung zu vergleichen und damit die räumliche Auflösung des AFMIR zu bestimmen. Um dieselbe Stelle auf der Probe wiederfinden zu können wurde mit einem Laser eine Markierung (siehe Abbildung 26 a)) in die Polymerschicht gebrannt und am Rand der Probe anschließend eine Markierung mit einem Marker in den beiden Raumrichtungen der Markierung gesetzt. Dabei wurde darauf geachtet, dass eine Seite der Probe parallel zur Probenbühne ausgerichtet wurde. So konnte durch exakte Ausrichtung der Probe auf der Probenbühne des AFMIR die Probenstelle wiedergefunden werden (siehe Abbildung 26 b)).

²http://www.allresist.de/wp-content/uploads/2015/12/allresist_produkinfos_ar-p630_deutsch.pdf

a)



b)

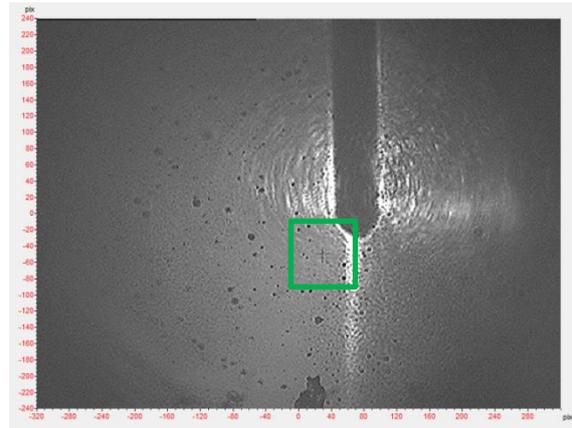
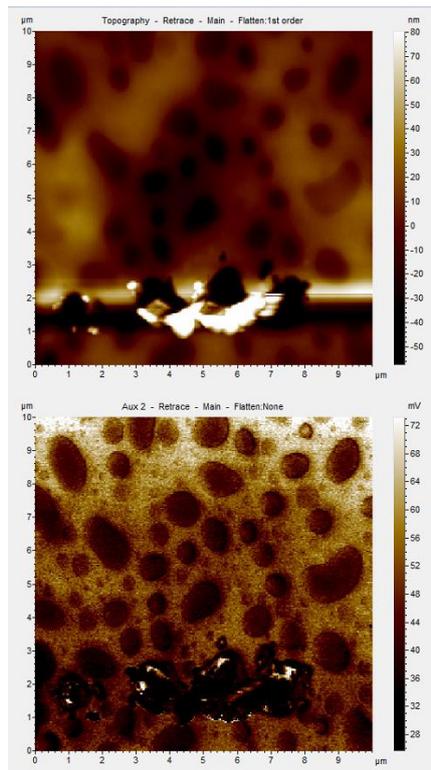


Abbildung 26 a) 20x Vergrößerung der Markierung mit einem Horiba Jobin Yvon Micro-Raman Spektrometer (LabRam 800 HR). b) Markierung unter der AFMIR AFM Kamera (5400 AFM, Keysight Technologies)

a)



b)

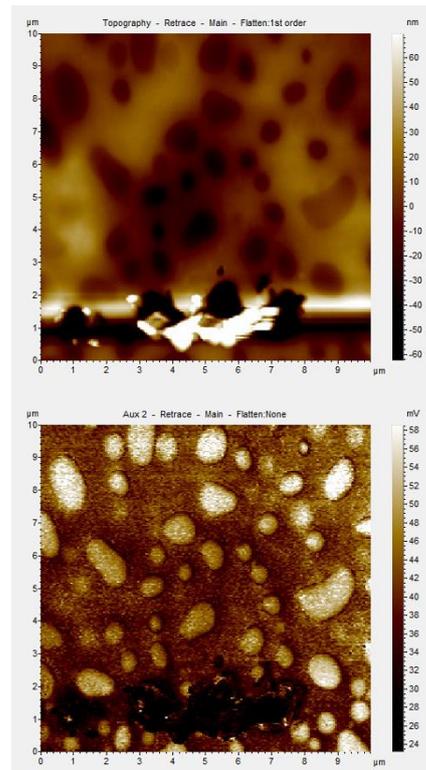


Abbildung 27 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 μm 256x256 Punkte/Linie Topographie und IR-Image a) Wellenzahl 1481 cm^{-1} hell PMMA dunkel PS b) Wellenzahl 1492 cm^{-1} hell PS dunkel PMMA

Die ersten AFMIR Image Aufnahmen (Abbildung 27) zeigten, dass die Trennung von PS und PMMA gut funktioniert hat. Images wurden mit der Wellenzahl 1481 cm^{-1} für PMMA und 1492 cm^{-1} für PS aufgenommen. Die erste Messung zeigte ebenfalls, dass die Strukturen keine einheitliche Größe besitzen. Die kleinsten haben einen Durchmesser von ca. 300 nm. Die Strukturen entlang des unteren Randes in den Images in Abbildung 27 stammen von der Markierung mit dem Laser. Das Höhenprofil der tiefsten Struktur dieser ist ca. 250 nm. Wird angenommen dass der Graben bis zum Substrat hinabreicht ist die Schichtdicke minimal 250 nm und somit in der erwünschten Größenordnung.

Eine Vergleichsmessung erfolgte über ein Hyperspectral Imaging mit einem Konfokal Raman Mikroskop (Horiba Jobin Yvon Micro-Raman Spektrometer (LabRam 800 HR)). Die Raman Messung ergab dieselbe Verteilung des PS im PMMA wie die AFMIR Messungen. Die räumliche Auflösung des verwendeten Raman Mikroskop liegt bei 300 nm, weshalb es bei den kleineren Strukturen zu vergrößerten Darstellungen der Struktur im Raman Image kommt (siehe Abbildung 28).

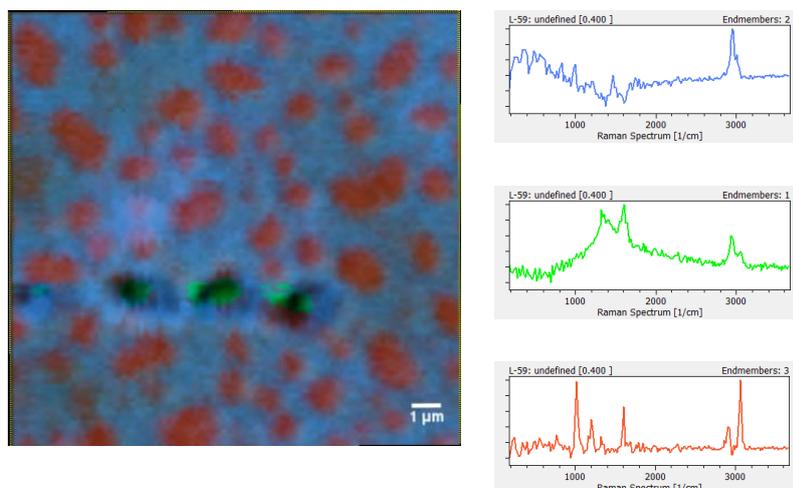


Abbildung 28 IR-RAMAN Image PS/PMMA-Blend 15x15 μm . Ausgewertet durch Vertex Component Analysis (VCA) (ImageLab). rot PS; blau PMMA; grün verbrannte Stellen (Markierung)

Nachdem die ersten Messungen das gewünschte Ergebnis aufzeigten, aber die Strukturen in dem untersuchten Bereich zu groß waren, wurden Probenstellen gesucht die kleinere Strukturen als 300 nm besitzen und die Methoden ausgedeutet mit denen die AFMIR Messergebnisse überprüft worden sind.

Eine Methode war das PS selektiv mit Cyclohexan auszulösen und über die entstehende Topographie die Durchmesser der PS-Phase zu bestimmen [26],[27]. Dafür musste allerdings die Stelle unter dem AFMIR AFM Mikroskop wiedergefunden werden. Die Auflösung war dafür aber zu gering und die Stelle konnte nicht wieder gefunden werden. Ebenfalls findet durch die Behandlung mit Cyclohexan eine Veränderung der Probe statt, wodurch zusätzliche Fehlerquellen in den Vergleich der räumlichen Auflösung eingebracht worden wären. (siehe Abbildung 29, b)). Dieses Auslösen ist ein irreversibler Prozess, deshalb wurde diese Methode wieder verworfen.

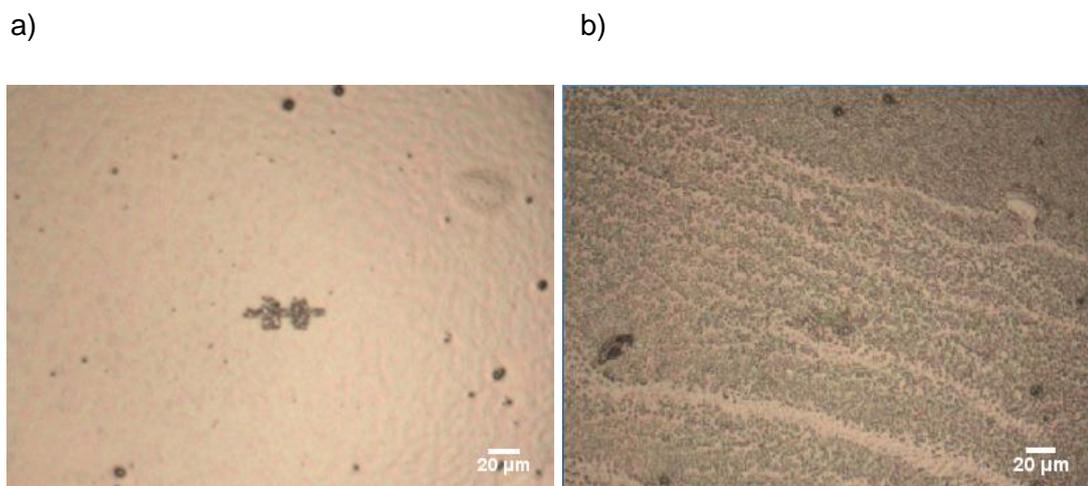


Abbildung 29 20x Vergrößerung der Markierung mit einem Horiba Jobin Yvon Micro-Raman Spektrometer (LabRam 800 HR) a) vor Ätzung mit Cyclohexan b) nach Ätzung mit Cyclohexan

Im Bereich der Rastersondenverfahren gibt es einige Analysemethoden die in Frage kommen um die AFMIR Ergebnisse zu vergleichen, da sie alle die räumliche Auflösung über den Cantilever-Spitzendurchmesser definiert haben. Darunter wurde die Methode der AFM DPFM-Messungen als geeignet betrachtet. Es sind Beispiele vorhanden die mit dieser Methode Polymerblend analysiert haben. Einige beruhen auf Messungen von PS/PMMA-Blend mit einem WITec alpha 300. Dieses stand für die Messaufgabe ebenfalls zur Verfügung. Da die detaillierten Eigenschaften der Proben nicht bekannt waren, konnten mit dem vorhandenen WITec alpha 300 RSA+ Raman Imaging System zwar kontrastreiche Bilder erhalten werden, diese waren aber für Aussagen zur räumlichen Auflösung ungeeignet.

Schlussendlich fiel die Wahl auf die Methode des Phase-Imaging, das Auskunft über die Unterschiede der Materialeigenschaften von PMMA und PS bezüglich ihrer Elastizität gibt. Mit dem WITec alpha 300 RSA+ konnte bei dieser Probe an der Probenstelle bei ersten Versuchen von Phase-Imaging-Messungen kein Kontrast erzielt werden. Erst mit einem hochauflösendem AFM (Nanoscope V Controller, Multimode Bruker) wurden erfolgreiche Ergebnisse erhalten.

Die AFMIR Messungen an der für die Bestimmung der räumlichen Auflösung herangezogenen Stelle erfolgten an der zweiten Resonanzfrequenz des Cantilevers (ca. 200 kHz) und mit dem Laser mit den Wellenzahlen 1452 cm^{-1} und 1492 cm^{-1} für PS und für PMMA mit den Wellenzahlen 1481 cm^{-1} und 1732 cm^{-1} . Die Messungen mit den Wellenzahlen für PMMA zeigten eine Verteilung von PS in PMMA mit den kleinsten Strukturen im Durchmesser von 60 nm. Dabei ist das Signal von PMMA höher als das von PS. Zu erwarten wäre dementsprechend ein gegenteiliges Ergebnis bei Messungen mit den Wellenzahlen für PS. Bei der Messung mit der Wellenzahl 1452 cm^{-1} wurde aber ein gleiches Ergebnis wie bei den Messungen mit den charakteristischen Wellenzahlen für PMMA erhalten. Bei der Messung mit der Wellenzahl 1492 cm^{-1} zeigten nur die großen PS Strukturen ein höheres Signal als PMMA auf. Da auch PMMA bei 1450 cm^{-1} eine Absorptionsbande besitzt, ist das Ergebnis der Messung mit der Wellenzahl 1452 cm^{-1} plausibel erklärbar. Das Ergebnis der Messung mit der Wellenzahl 1492 cm^{-1} wurde vorerst dadurch erklärt, dass womöglich die kleinen Strukturen nicht zum Ausdehnen gebracht werden konnten. Die Vermutung ist, dass die kleineren PS-Phasen nicht bis zum Substrat hinabreichen sondern sich darunter auch PMMA befindet. Es kann davon ausgegangen werden, dass dies der Fall ist, da die Probe mit ähnlichen Parametern wie in den Experimenten von Lee C. et al. beschrieben, hergestellt wurden [27]. Somit sollte die Schichtstruktur eine ähnliche Verteilung aufzeigen. Dadurch könnte es sein, dass die Schichthöhen der kleinen PS-Strukturen ($<300\text{ nm}$) zu gering sei um sie messen zu können.

Die Messungen mit der Wellenzahl 1492 cm^{-1} wurden erneut durchgeführt und die Messparameter Setpoint, I-Gain und die Scangeschwindigkeit variiert. Das Ergebnis blieb dabei unverändert. Durch Betrachtung der in der Software aufgezeichneten Resonanzkurve wurde bemerkt, dass sich die Form und Lage bei der Aufnahme des Images deutlich verändert hat. Die Resonanzfrequenz bei der Aufnahme eines Images verlagerte sich im Vergleich zur Lage während der Justage zu niedrigeren Werten, wurde geringer im Signal und zweigeteilt. Es wurde festgestellt, dass sich die Resonanzfrequenz in zwei, voneinander nicht trennbare Bereiche aufgeteilt hat. Die

Peaks, wenn sie als zwei Peaks betrachtet werden, veränderten sich auch während der Aufnahme im Amplitudenverhältnis zueinander (siehe Abbildung 30).

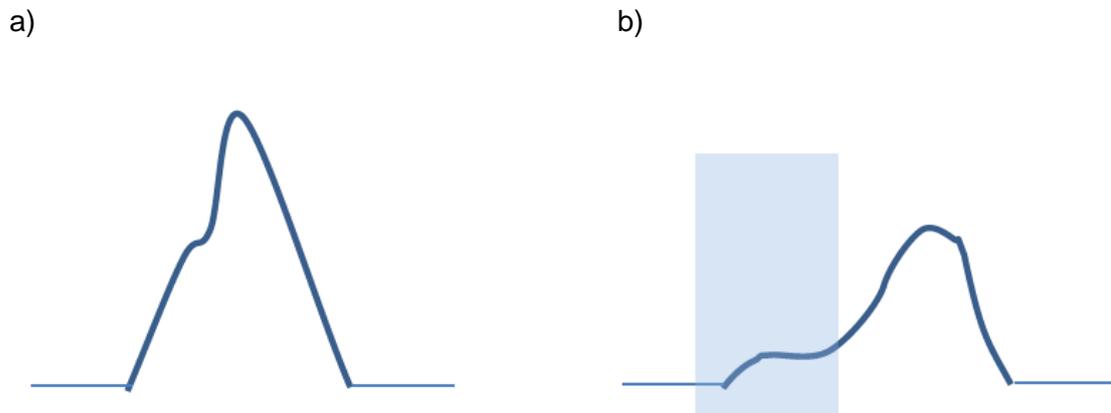


Abbildung 30 Skizze des Resonanzfrequenz-Peak a) während der Laser Justage b) während der Image Aufnahme (blau markiert: kleine Resonanzfrequenzfenster

Dies führte zur Überlegung, dass sich die Bande in einen Bereich für PMMA und einen für PS geteilt hat. Die Lage der Resonanzfrequenz ist abhängig von der Wechselwirkung des Cantilevers mit der Probe und des Probenmaterials an der Kontaktstelle. Bei weichen Materialien ist die Resonanzfrequenz niedriger als bei vergleichsweise harten [28]. PS ist weicher als PMMA.

Die Resonanzfrequenz Amplitude wird durch die gepulste Laserstrahlung erhöht. Die Pulsfrequenz des Lasers wird durch die Resonanzfrequenz bestimmt. Befindet sich unter dem PS eine Schicht PMMA kann das dazu führen, dass die Wechselwirkungen zwischen Cantilever und Probe nicht nur von dem sich an der Oberfläche befindenden PS stammen, sondern auch vom darunterliegenden PMMA beeinflusst werden. Diese werden durch den Laser verstärkt und somit sind beide Resonanzfrequenzen vorhanden. Vorerst ist dies aber nur eine Theorie und muss in weiteren Versuchen überprüft werden. Durch Auswahl des niedrigeren Bereichs der Resonanzfrequenzkurve in der Software konnte anschließend bei den Messungen mit 1492 cm^{-1} und ebenfalls bei einer Messung mit 1452 cm^{-1} ein höheres Signal von PS zu PMMA erhalten werden. Messungen mit 1481 cm^{-1} und 1732 cm^{-1} wurden ebenfalls mit der Einstellung des kleinen Resonanzfrequenzfensters durchgeführt. Die Ergebnisse und eine Gegenüberstellung der Messungen mit dem kleinen Resonanzfrequenzfenster und den Messungen mit dem Resonanzfrequenzfenster über beide Peaks sind im folgenden Punkt 5.1.3 dargestellt.

Anmerkungen zu den DPFM-Messungen

Weshalb mit dem WITec alpha 300 RSA+ keine Auflösung zwischen PS und PMMA erhalten wurde ist nicht ganz eindeutig. Ein Grund für die nicht aussagekräftigen Ergebnisse der Messungen mit dem WITec alpha 300 RSA+ könnte sein, dass mit dem WITec alpha 300 RSA+ bei den DPFM-Messungen und dem Phase-Image für diese Probe nicht sensitiv gemessen werden kann. Das WITec alpha 300 RSA+ ist ein Kombigerät (AFM-Raman), damit können SNOM Raman Messungen durchgeführt werden. Dafür muss das Gerät entsprechend modifiziert sein, was wiederum ein Nachteil für sensitive Messungen der mechanischen Eigenschaften der Proben sein könnte.

Es könnte auch an der Probe selbst liegen. Die DPFM-Messungen messen die Adhäsion und die Steifigkeit des Materials. Während das Phase-Image oberflächensensitiv ist, spielen bei den DPFM-Messungen die Bulk Eigenschaften von Polymer und Substrat eine Rolle. Wie oben erwähnt, befindet sich unter den kleinen PS-Strukturen vermutlich noch PMMA. Dies könnte der Grund sein, weshalb kein Kontrast erhalten wurde. Die mechanischen Eigenschaften zwischen den Bereichen mit PS+PMMA und PMMA sind vermutlich zu ähnlich um sie voneinander unterscheiden zu können. Ein Grund könnte auch sein, dass eine möglicherweise vorhandene H₂O Schicht, durch Adsorption von H₂O auf der Probenoberfläche das Signal beeinflusst [29].

5.1.3. Ergebnisse räumliche Auflösung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der räumlichen Auflösung dargestellt.

1) Topographie

Mit der Annahme, dass die gesetzte Markierung (dunkle Stelle rechts in Abbildung 31) mindestens bis zum Gold Substrat hinabreicht, ist die Schicht insgesamt mindestens 250 nm hoch (siehe Linienprofil). Die Probe zeigt nur eine geringe Topographie von ca. 40 nm Höhenunterschied auf. Die in Abbildung 31 detektierten PS-Bereiche können als eben mit dem PMMA betrachtet werden.

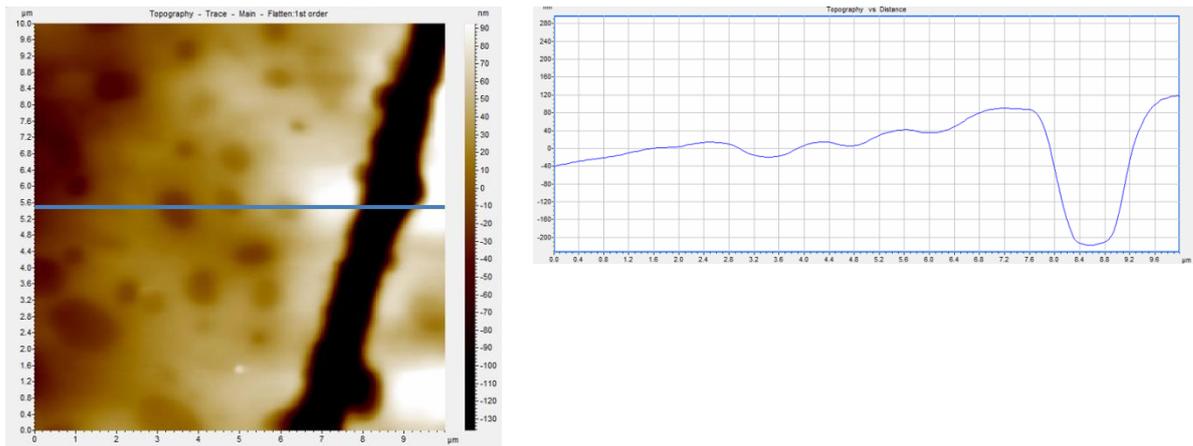


Abbildung 31 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 μm 256x256 Punkte/Linie Topographie

2) Gegenüberstellung der IR Images bei Auswahl der Resonanzfrequenzbereiche

IR Image mit der Wellenzahl 1452 cm^{-1} :

a)

b)

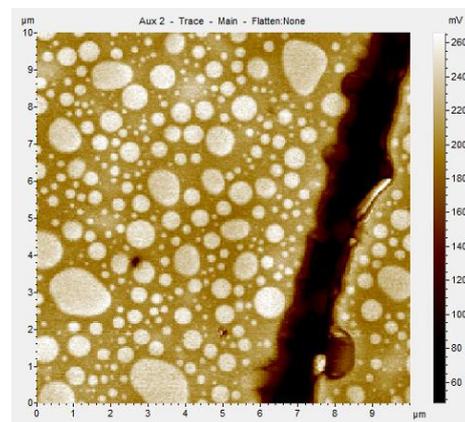
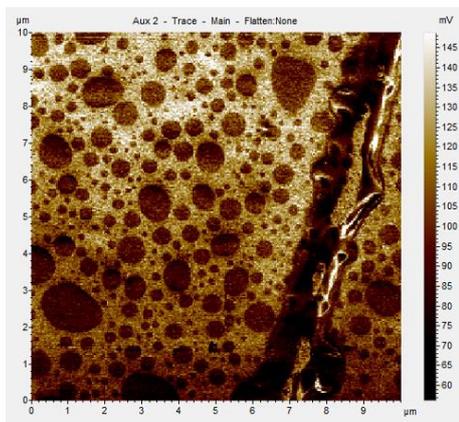


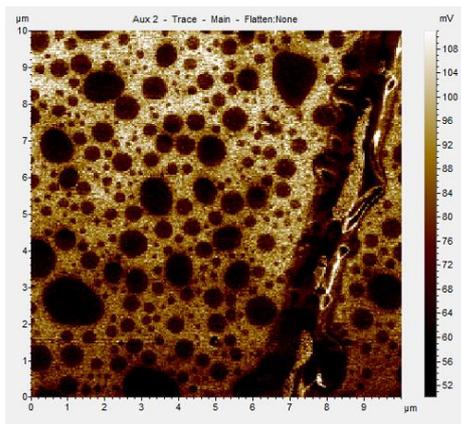
Abbildung 32 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 μm 256x256 Punkte/Linie Wellenzahl 1452 cm^{-1} IR-Image a) Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks b) kleines Resonanzfrequenzfenster (siehe Abbildung 30)

Die PS-Phasen zeigen bei der Auswahl des kleinen Resonanzfrequenzfensters ein höheres Signal als die PMMA-Phase. Dies entspricht dem Messergebnis des Phase-Images. Wird angenommen, dass das Signal der PMMA Absorption bei dieser

Wellenzahl höher ist als das PS Signal, dann wäre das Ergebnis bei Auswahl des Resonanzfrequenzfensters über beide Peaks ebenfalls richtig. Ist jedoch die PS-Absorption höher dann wird ein komplimentäres Ergebnis erhalten. Es zeigt dass PMMA in einer PS-Matrix verteilt ist.

IR Image mit der Wellenzahl 1481 cm^{-1} :

a)



b)

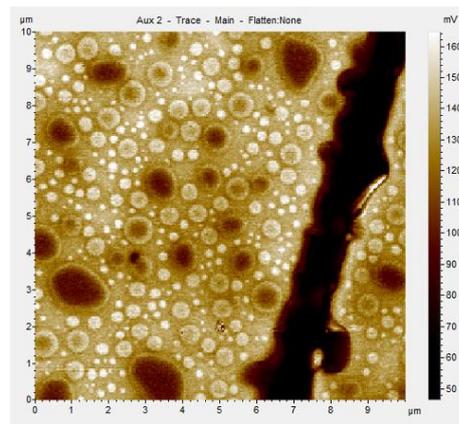
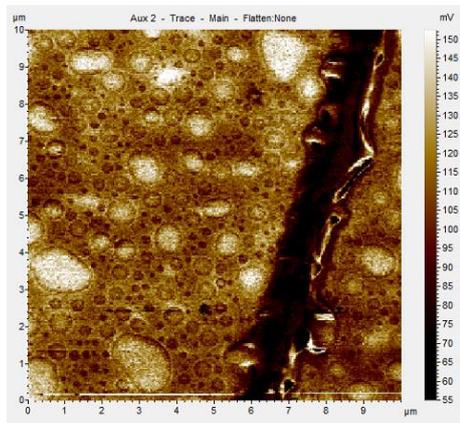


Abbildung 33 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 μm 256x256 Punkte/Linie Wellenzahl 1481 cm^{-1} IR-Image a) Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks b) kleines Resonanzfrequenzfenster (siehe Abbildung 30)

Beim IR Image der Wellenzahl 1481 cm^{-1} ist die Interpretation der Ergebnisse bei Auswahl des kleinen Resonanzfrequenzfensters nicht eindeutig. Die kleinen PS-Phasen, die bei den Messungen mit den Wellenzahlen für die PS-Banden 1452 cm^{-1} und 1492 cm^{-1} und Einstellung des kleinen Resonanzfrequenzfensters ein höheres Signal als PMMA zeigen, haben auch hier ein höheres Signal als PMMA. Jedoch besitzen die großen PS-Phasen ein geringeres Signal als PMMA. Die Auswahl des Resonanzfrequenzfensters über beide Peaks ergibt ein klares Ergebnis im Vergleich mit den Phase-Image-Ergebnisse: alle PS-Phasen haben ein niedrigeres Signal als PMMA.

IR Image mit der Wellenzahl 1492 cm^{-1} :

a)



b)

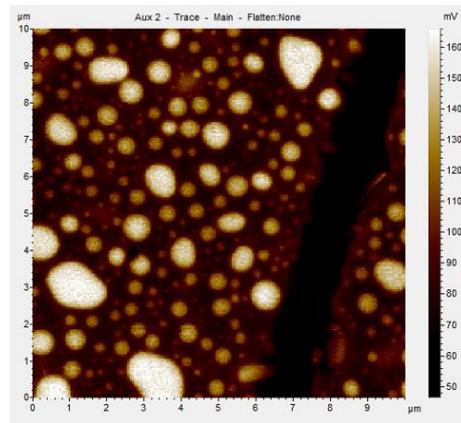
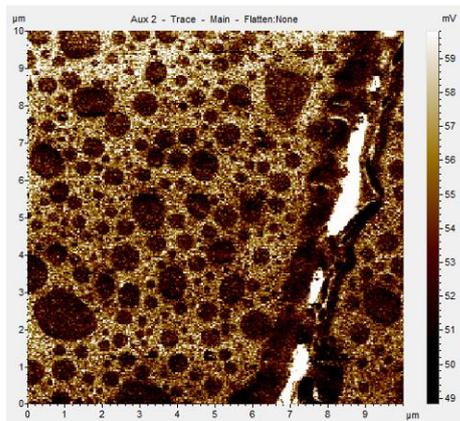


Abbildung 34 AFMIR Image PS/PMMA-Blend $10 \times 10\ \mu\text{m}$ 256×256 Punkte/Linie Wellenzahl 1492 cm^{-1} IR-Image a) Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks b) kleines Resonanzfrequenzfenster (siehe Abbildung 30)

Hier entspricht ebenso das Ergebnis bei Auswahl des kleinen Resonanzfrequenzfensters den Phase-Image-Ergebnissen. Bei der Auswahl des Resonanzfrequenzfensters über beide Peaks weisen nur die großen PS-Phasen ein erhöhtes Signal als PMMA auf. Die kleinen PS-Phasen ergeben ein ähnlich hohes Signal wie PMMA. Eine exakte Verteilung der PS-Phasen im PMMA wird bei der Auswahl des großen Resonanzfrequenzfensters daher nicht richtig wiedergegeben.

IR Image mit der Wellenzahl 1732 cm^{-1} :

a)



b)

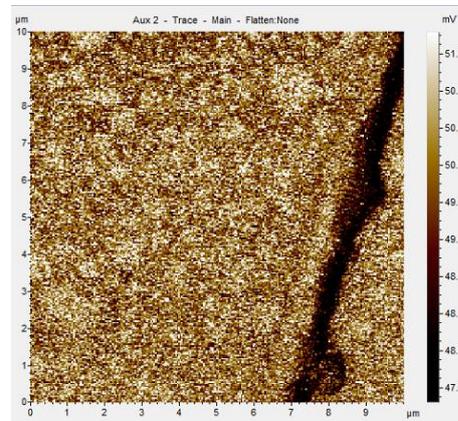


Abbildung 35 AFMIR Image PS/PMMA-Blend $10 \times 10\ \mu\text{m}$ 256×256 Punkte/Linie Wellenzahl 1732 cm^{-1} IR-Image a) Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks b) kleines Resonanzfrequenzfenster (siehe Abbildung 30)

Im IR Image der Wellenzahl 1732 cm^{-1} gab es keine eindeutige Bande im kleinen Resonanzfrequenzfenster. Das Signal ging im Rauschen unter. Bei der Auswahl des Resonanzfrequenzfensters über beide Peaks wird wieder ein Ergebnis erhalten, das dem Phase-Image Ergebnis entspricht. PMMA hat darin ein höheres Signal als PS.

3) Gegenüberstellung der AFMIR-Aufnahmen zum Phase-Image

Die Ergebnisse der AFMIR Messungen mit der Wellenzahl 1481 cm^{-1} und 1492 cm^{-1} wurden mit der AFM Routineanalytik über das Phase-Image überprüft indem die erhaltenen Messbilder übereinander gelegt wurden. Der Messbereich der Phase-Image Messungen wurde auf Grund der Sensibilität der Analyse so gewählt, dass die Markierung des Lasers nicht miteinbezogen wurde. Daher sind die Bilder zueinander verdreht.

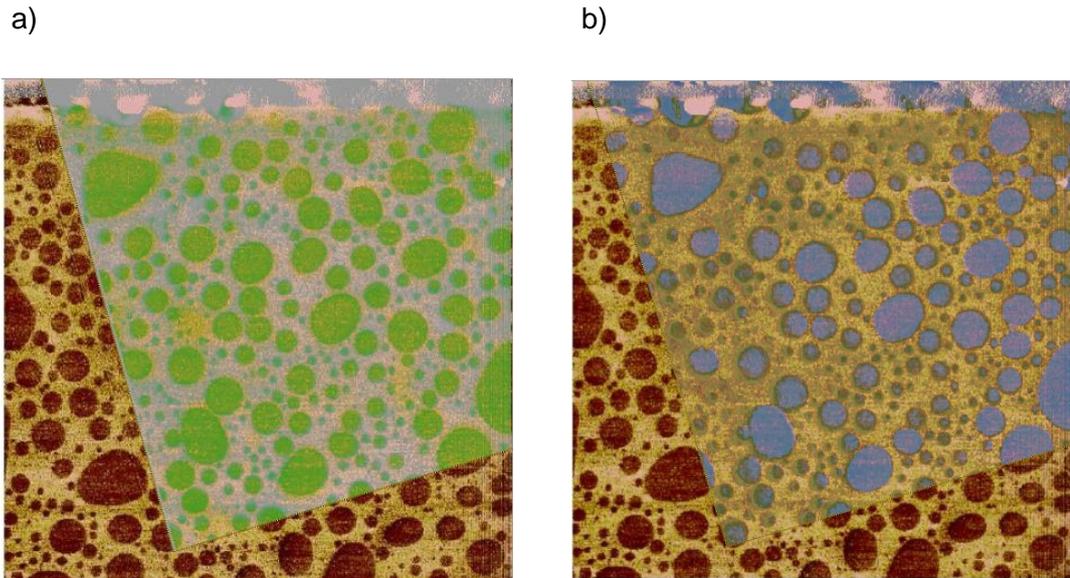


Abbildung 36 AFM Phase-Image 10x10 μm 512x512 Punkte/Linie (Nanoscope V Controller ,Multimode Bruker) mit Overlay (ImageLab) AFMIR IR-Image 10x10 μm 256x256 Punkte/Linie a) Wellenzahl 1492 cm^{-1} PS hohes Signal (grün) PMMA niedriges Signal (weiß) b) 1481 cm^{-1} PS niedriges Signal (blau) PMMA hohes Signal (gelb)

Bei erster Betrachtung der Abbildung 36 sind die Ergebnisse der beiden Analysemethoden ident. Das bedeutet, dass mit dem AFMIR Analytik im Nanometerbereich betrieben werden kann. Die Bestimmung der erreichbaren räumlichen Auflösung ist mit diesem Versuch ebenfalls möglich. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die spektrale Auflösung ausreicht, um Absorptionsbanden zweier Materialien, die im Abstand von 11 cm^{-1} liegen, auflösen zu können.

Mithilfe der überlappenden Bereiche von beiden Images wurde von den gemessenen Strukturen eine Partikelgrößenverteilung erstellt und damit die räumliche Auflösung des AFMIR bestimmt

Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenbestimmung wurde mit der Software IMAGEJ durchgeführt. Dabei wurden die Images in Binärbilder (1 = PMMA und 0 = PS) umgewandelt. Der Schwellenwert für PS wurde so gesetzt, dass die kleineren PS-Phasen zur Bestimmung der Größe der Partikel vom Algorithmus ebenfalls mit einbezogen werden konnten. Ähnlich kleine Bereiche wie die der kleinsten PS-Phasen, die

Die Partikelgrößenverteilung (Abbildung 37 a)) wurde durch einen Kolmogorov-Smirnov Test (2-Stichproben) auf Gleichheit überprüft. Das Ergebnis bestätigt, dass sich die Verteilungen signifikant nicht unterscheiden ($\alpha = 0,05$: $D = 0,09713$, $Z = 1,14$, $p = 0,12886$).

PS-Phasen die in beiden Methoden nachgewiesen wurden, wurden anschließend gepaart. Mit diesen Paaren wurde getestet wie gut die Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Methoden ist. Ein Vergleich der beiden Methoden mittels linearer Regression zeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Methoden besteht und dass die beiden Methoden vergleichbare Werte liefern.

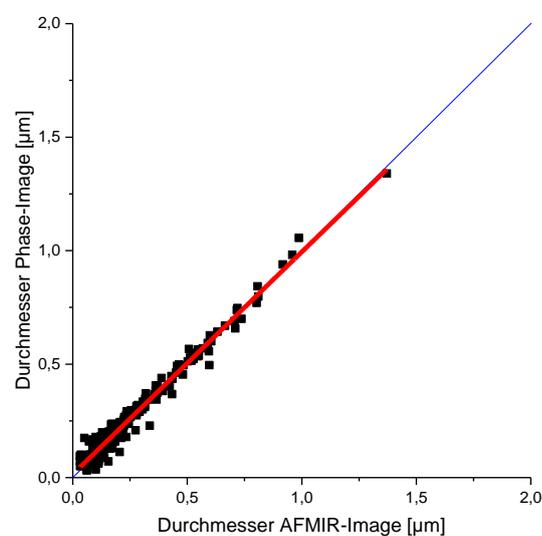


Abbildung 38 Regressionsgerade (rot) 45° Gerade (blau) $R^2 = 0,98$

Die PS-Phasen die in beiden Methoden detektiert wurden und eindeutig zugeordnet werden konnten, wurden auf Gleichheit durch einen gepaarten t-Test getestet. Es konnte nachgewiesen werden, dass ein signifikanter Unterschied zwischen den Methoden besteht ($\alpha = 0,05$: $t(243)=4,77$, $p < 0.001$). Die Mittelwerte der Durchmesser der PS-Phasen der Phase-Image Messungen ($M = 0,25 \mu\text{m}$, $SD = 0,20 \mu\text{m}$) sind signifikant größer als die der AFMIR-Image Messungen ($M = 0,24 \mu\text{m}$, $SD = 0,20 \mu\text{m}$). Die Differenz ist im Mittel 10 nm $SD = 30 \text{ nm}$. Die AFMIR-Messungen besitzen eine Pixelauflösung von 40 nm . Die Phase-Images besitzen eine Pixelauflösung von 20 nm . Die Größenordnung der Differenz zwischen den beiden Methoden liegt im Bereich der Pixelauflösung. Daher kann angenommen werden, dass die Unterschiede der beiden Methoden durch die Pixelauflösung zustande kommen und nicht durch die

Messmethode selbst. Die maximale Auflösung, die durch diesen Versuch erreicht werden konnte, ist daher auf Grund der Pixelauflösung mit 40 nm limitiert.

Eine Einteilung der Strukturen in Klassen mit einer Klassenbreite von 80 nm wurde erstellt. Betrachtet wurden die PS-Phasen mit einem Durchmesser im Intervall von 40 – 400 nm.

Tabelle 1 Klassenzuordnung Differenz der zugeordneten PS-Phasen der Messmethoden

Klasse [nm]	Anzahl	Zugeordnet	Nicht Zugeordnet	Mittelwert Differenz [nm]	Stabw Differenz [nm]	Abweichung Methoden [nm]
40 – 80	45	24	21	14	36	-22 - 50
80 – 160	104	88	16	9	30	-21 - 39
160 – 240	47	47	0	12	32	-20 - 44
240 – 320	24	23	1	15	25	-10 - 40
320 – 400	14	14	0	5	39	-34 - 44

Die Einteilung zeigt, dass die Abweichungen der Partikeldurchmesser der beiden Methoden in den einzelnen Klassen ebenfalls im Bereich der 40 nm liegen. In der Tabelle 1 sind die nicht eindeutig zuordenbaren PS-Phasen welche in beiden Methoden detektiert wurden aufgelistet. Beachtet werden muss, dass im Bereich von 40 bis 80 nm, das entspricht 2 Pixel, 21 PS-Bereiche nicht von beiden Methoden gleichermaßen erfasst wurden, d.h. nicht zuordenbar sind. Diese hohe Abweichung kommt durch die Wahl des Schwellenwertes zustande. Nur die Hälfte der PS-Phasen in diesem Bereich wurde eindeutig detektiert und war zuordenbar. Bei Betrachtung der Standardabweichung zeigt dies, dass PS-Phasen nicht eindeutig aufgelöst werden konnten, die kleiner als 80 nm sind. PS-Phasen im Durchmesser zwischen 80 und 160 nm konnten zu 85 % zugeordnet werden. Das bedeutet aber nicht, dass diese PS-Phasen nicht detektiert wurden, sondern nur dass sie nicht eindeutig zuordenbar waren. PS-Phasen in diesem Größenbereich wurden im Phase-Image nicht getrennt

dargestellt sondern größeren PS-Bereichen zugeordnet. Dies sind Fehler die durch die Auswertung entstanden sind. Vorerst kann dadurch die räumliche Auflösung die empirisch bestimmt werden konnte mit 80 nm angegeben werden.

5.2. Weitere Versuche

5.2.1. Affine Transformation

Mit derselben Probe PS/PMMA und an derselben Stelle wie im Versuch zur Bestimmung der räumlichen Auflösung wurden IR-Images mit den Wellenzahlen 1380, 1398, 1420, 1440, 1447, 1452, 1460, 1475, 1481, 1492, 1500, 1575, 1583, 1602, 1620, 1700 und 1732 cm^{-1} aufgenommen.

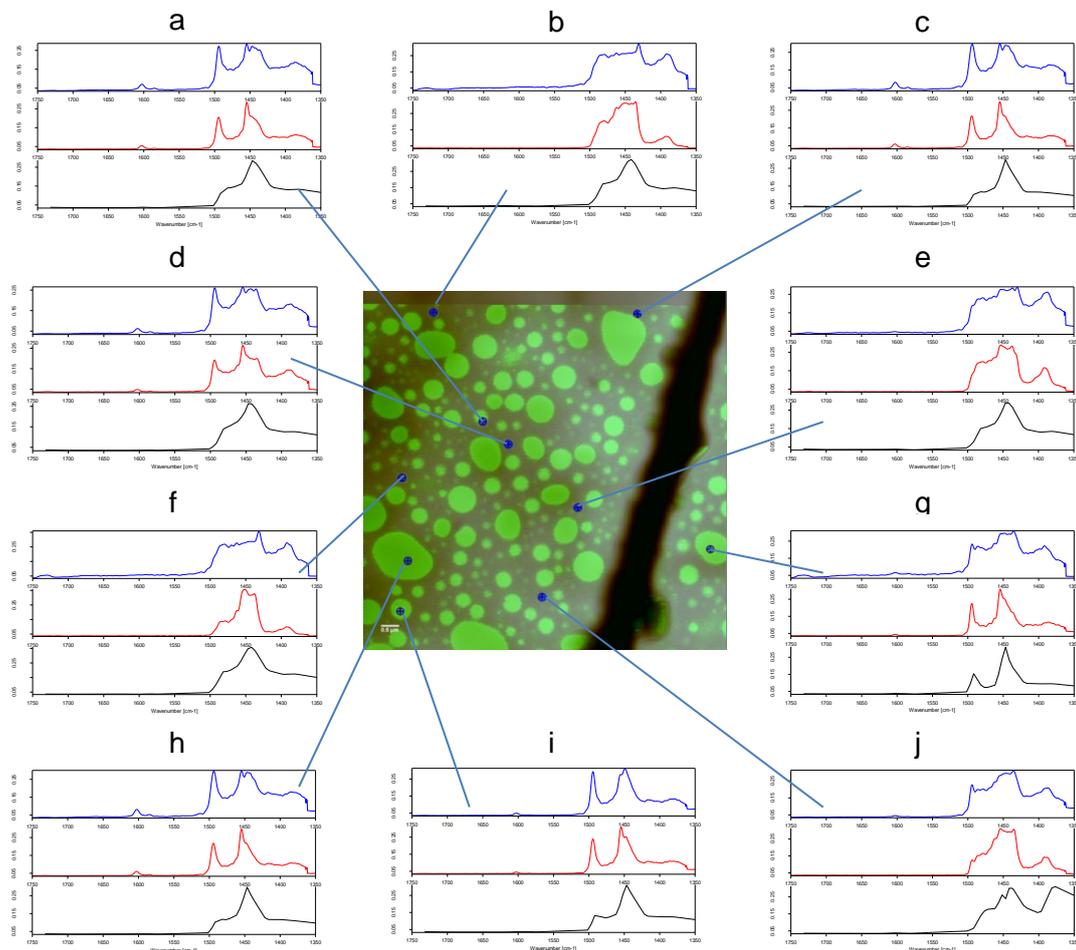


Abbildung 39 AFMIR-IR Image 10x10 μm 256x256 Punkte/Linie PS hellgrün. Overlay der affine Transformation Messpunkte und dazugehörige Spektren (blau: mit Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks; rot: mit kleinem Resonanzfrequenzfenster; schwarz: synthetisches Spektrum.

Diese Daten wurden anschließend wie in 3.4.3 beschrieben behandelt. Ebenfalls wurden an 10 Messpunkten über das Image verteilt je ein Spektrum mit dem Resonanzfrequenzfenster über beide Peaks und mit dem kleinen Resonanzfrequenzfenster aufgenommen. Aus den ausgerichteten IR-Images wurde an den Koordinaten der Messpunkte von jedem Layer der Datenpunkt ausgelesen und somit synthetische Spektren erzeugt. Die Ergebnisse der Vergleiche der aufgenommenen Spektren mit dem synthetischen sind in Abbildung 39 dargestellt.

Die blauen Punkte sind die Messpositionen an denen AFMIR-Spektren aufgenommen wurden. Die Positionen a, g, h und i waren an Stellen wo eindeutig größere PS nachgewiesen wurden. Die Positionen e, f und j waren an Stellen wo kleine PS-Phasen zu vermuten waren. Die Positionen b, c, und d waren an Stellen wo PMMA detektiert wurde. Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass es gute Übereinstimmungen des qualitativen Verlauf zwischen den aufgenommenen AFMIR-Spektren und den synthetischen Spektren gibt. Vorrangig wird dabei die Bande ganz links im Spektrum bei 1492 cm^{-1} beachtet. Bei PS ist sie vorhanden bei PMMA nicht. Die Spektren der Position b, e, f, g und j zeigen kaum Unterschiede auf. Die Spektren der Positionen h, i und c geben die PS Bande nicht exakt wieder. Es ist ein leichtes andeuten der Bande zu erkennen. Für die Position c sollte das AFMIR-Spektrum ein Spektrum für PMMA wiedergeben, es wurde aber ein Spektrum für PS erhalten. Das synthetische Spektrum zeigt wiederum ein Spektrum ähnlicher dem PMMA. Vermutlich stimmt hier die „reale“ Messposition und die Zuordnung der Messposition und die Koordinaten an der das synthetische Spektrum ausgelesen wurde nicht überein. Der Messpunkt liegt nahe einer großen PS-Phase deshalb kann es sein, dass diese Stelle PS beinhaltet und somit ein Spektrum von PS erhalten wurde. An den Stellen a und d gibt es keine Übereinstimmung. Beachtet werden muss hier aber ebenfalls die Position d denn eigentlich sollte es sich um eine Stelle handeln an der ein PMMA Spektrum zu erwarten wäre. Erhalten wurde aber ein AFMIR-Spektrum für PS.

5.2.2. Oxidierung von Si-Wafer Si/SiO₂ Strukturen

Dies war der erste Versuch für die Herstellung einer geeigneten Probe für die Bestimmung der räumlichen Auflösung des AFMIR. Der erste Zugang bestand darin Proben so herzustellen, dass die Struktur von USAF-Charts (A-B-A-B-A) durch Oxidieren an definierten Stellen in den Wafer eingetragen werden sollte. Dadurch

sollte gewährleistet werden, dass eine ebene Topographie zustande kommt. Die Images wurden mit einer für Si-O charakteristischen Wellenzahl von 1080 cm^{-1} aufgenommen. Die Signalunterschiede in den IR-Images sind folglich ein Hinweis auf die Strukturabstände und somit bei exakter Ausführung des Oxidierens und Einhalten der Strukturmuster, nach Messen dieser, ein Hinweis auf die erzielbare räumliche Auflösung des AFMIR.

Bei den ersten Testversuchen mit einer Si-Wafer Probe mit nur auf einer Hälfte aufgetragenen 40 nm dicken SiO_2 -Schicht sind keine Unterschiede zwischen den Si-AFMIR-Spektren und den SiO_2 -AFMIR-Spektren sichtbar gewesen. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht bekannt, dass mit Silizium als Substrat die Schichtdicke größer sein sollte, um das zu messende Material mit diesem Setup zum Generieren eines Signals anzuregen (siehe 5.2.4.). Spektren von einem Si-Wafer mit einer $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken SiO_2 -Schicht wurden zu einem späteren Zeitpunkt erfolgreich aufgenommen (siehe 6.2).

Weiters wurde nach mehrmaligen unzufriedenstellenden Versuchen angenommen, dass mit dem QCL4 und seiner Intensität die 40 nm SiO_2 -Schicht nicht zum thermischen Ausdehnen gebracht werden kann. Entscheidend hierfür ist die Intensität des Lasers. Der QCL4 hat eine schwache Intensität. Ein Anhaltspunkt dafür war zusätzlich, dass bei 60 nm Polystyrol auf Gold die vorhandenen Banden von Polystyrol in diesem Bereich nicht immer erhalten wurden³. Rückblickend spielte dafür vermutlich die Pointing-Problematik eine entscheidende Rolle (siehe 4.1.).

Deshalb wurde eine Lösung gesucht, die garantieren sollte, dass immer ein aussagekräftiges Signal erhalten wird. Einerseits folgte für die weiteren Versuche daraus, dass das absorbierende Material im Wellenzahlenbereich des QCL2, auf Grund seiner hohen Intensität, Absorptionsbanden besitzen sollte und andererseits, dass die zu messende Schicht über 200 nm dick sein sollte. Mit einer Schichtdicke von 200 nm wurden bei Polystyrol auf Gold immer die Banden von 1452 cm^{-1} und 1492 cm^{-1} erhalten. Folglich gab es auch keine Probleme beim Generieren eines Signals von PMMA durch Bestrahlung mit dem Laser bei einer Wellenzahl von 1450 cm^{-1}

³ Diese Messungen wurden gemeinsam mit Ramer Georg im Rahmen eines anderen Projekts durchgeführt.

5.2.3. Polymethylmethacrylat (PMMA) strukturierter Silizium Wafer

Ein weiterer Zugang war Proben mit Polymethylmethacrylat (PMMA)-Resist beschichteten Si-Wafer herzustellen, welche mit Focused Ion Beam (FIB) nanostrukturiert wurden (siehe Abbildung 40).

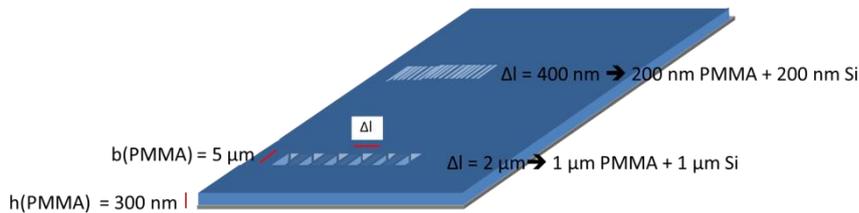


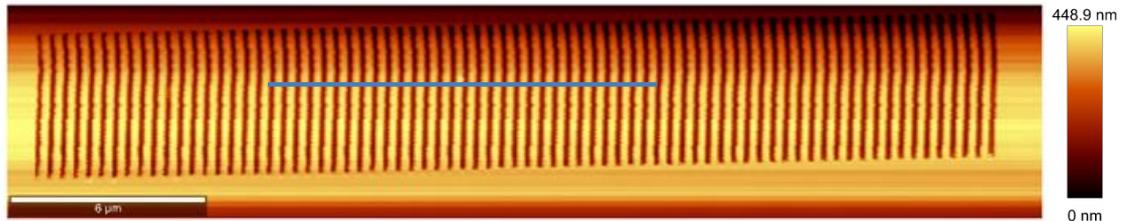
Abbildung 40 Proben Skizze für die Strukturierung des PMMA

Ein Vorteil dieser Proben ist, dass die Bereiche die erhöht sind (PMMA) auch im IR-Image ein erhöhtes Signal aufweisen. Da beim Aufnehmen des IR-Images auch gleichzeitig die Topographie aufgezeichnet wird kann die erzielte räumliche Auflösung über die Topographie bestimmt werden.

Die Breite der PMMA Stege verlief von $1 \text{ }\mu\text{m}$ in 100 nm Schritten bis zu 200 nm . Die Messungen erfolgten von der größten bis zur kleinsten Struktur. Kleinere Strukturen als 200 nm konnten nicht hergestellt werden. Dementsprechend war die Bestimmung der größtmöglichen räumlichen Auflösung mit 200 nm limitiert.

Um festzustellen wie gut die Kantenschärfe der Strukturen ist und wie exakt die Abstände hergestellt wurden, wurden Bilder der Topographie der kleinsten Strukturen im Tappingmode mit einem WITec alpha 300 RSA+ aufgenommen (als Beispiel ist die 200 nm Struktur in Abbildung 41 a) angegeben). Die Strukturen sind regelmäßig angeordnet und ihre Abstände sind gleich. Zu erwähnen ist, dass die 200 nm Stege nur so wie sie von der Cantilever-Spitze abgefahren werden können, wiedergegeben werden. Dies ist eine Eigenheit des AFM und dadurch können Abmessungen nur relativ angegeben werden (siehe Abbildung 41 b)).

a)



b)

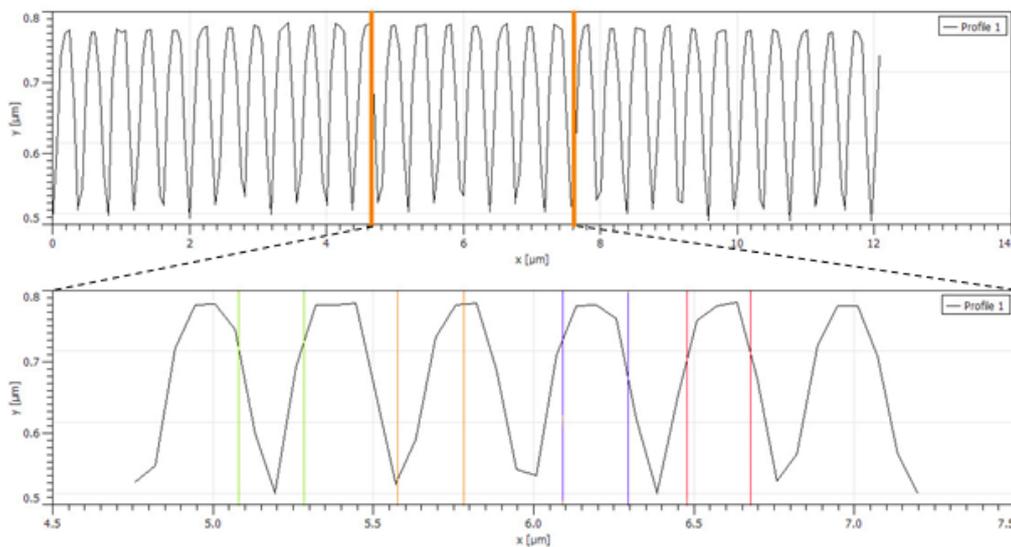


Abbildung 41 a) AFM Messung 200 nm Strukturiertes PMMA Topographie 300 nm Tapping-Mode (WITec alpha 300 RSA+) b) Linienprofil Abstände derselben farbigen Markierung ist 200 nm

Es wurde festgestellt, dass mit der durch den Herstellungsprozess mit der FIB nach unten limitierten Schichtdicke, mit ca. 300 nm, das Aspektverhältnis (Verhältnis aus der Tiefe bzw. Höhe einer Struktur zu ihrer (kleinsten) lateralen Ausdehnung) der Strukturen mit den kleinen Abständen so gering war, dass die Cantilever-Spitze des beim AFMIR verwendeten Cantilever auf Grund ihrer Geometrie nicht mehr bis zum Silizium Substrat hinabreichen konnte. Das Limit der noch sinnvoll zu analysierenden Strukturen wurde mit diesen Proben mit den verwendeten Cantilever bei 500 nm Abständen erreicht.

Eine Problematik stellte hier auch die Einstellung des Regelsystems des AFM dar. Ohne Verwendung des I-Gain bzw. bei nur geringem I-Gain verlor der Cantilever beim Abfahren der Struktur durch die scharfen Kanten den Kontakt zur Probe. Der erhöhte I-Gain führte dazu, dass die Probe exakter abgefahren werden konnte und der Kontakt zur Probe nicht verloren ging. Gleichzeitig aber führte ein hoher I-Gain zu einem Schwingen des Cantilevers und somit zur Generierung eines Störsignals.

Dass der Cantilever, durch sich wiederholende Strukturen mit scharfen Kanten, den Kontakt verliert, ist in der Theorie beschrieben. Dieses Artefakt in den AFM Topographie Images wird als Edge Overshoot bezeichnet. Es tritt vor allem bei rechteckigen Strukturen auf und es wird durch die Hysterese in z-Richtung bei piezoelektrischen Scannern verursacht [14],[30].

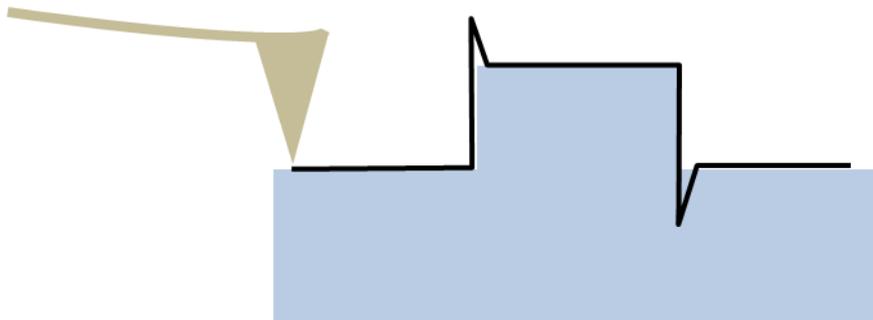


Abbildung 42 Skizze Edge Overshoot

Die Darstellung der Topographie wird im Erkennen der räumlichen Struktur durch den Edge Overshoot nicht wesentlich beeinflusst. Nur die z-Richtung, d.h. die Höhe der Probenstelle, wird verfälscht dargestellt. Anders ist dies beim IR-Image. Für ein Signal ist es notwendig, dass der Cantilever Kontakt mit der Probe hat. Erst dann ist gewährleistet, dass im IR-Image bei der eingestellten Wellenzahl zwischen nicht absorbierendem Material und bei dieser Wellenzahl absorbierendem Material unterschieden werden kann. Durch den Verlust des Kontakts mit der Probe geht an dieser Stelle diese Information jedoch verloren. Somit kann die räumliche Auflösung nicht exakt bestimmt werden, da die Grenze zwischen absorbierendem und nicht absorbierendem Material nicht detektiert wird.

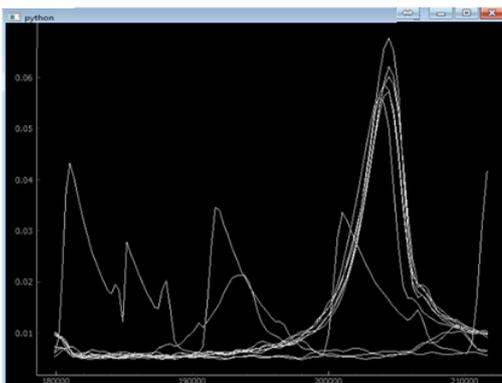
Durchführung der Messungen:

Ein Test Image über $1\ \mu\text{m}$ Strukturen wurde durchgeführt. Während der Aufnahme wurden die Parameter des Setpoints, des I-Gains und die Scangeschwindigkeit variiert, um die Auswirkungen der einzelnen Parameter auf das Messsignal zu analysieren.

Ein langsamerer Scanvorgang als $0,08$ Linien/s und die Variation des Setpoints, brachte bei diesen Messungen keine wesentlichen Verbesserungen. Die Scangeschwindigkeit zu reduzieren hat noch einen zusätzlichen Nachteil. Bei einer Scangeschwindigkeit von $0,01$ Linien/s dauert der Scan zu lange um garantieren zu können, dass die restlichen Einstellungen (Signal, Kontakt) konstant bleiben. Ein Scan mit einer Auflösung von 256×256 Punkte/Linie und $0,01$ Linien/s dauert ca. 43 min.

Das Problem des Edge Overshoot wird merklich durch die Erhöhung des I-Gains reduziert. Zur Vermeidung des Edge Overshoot wurde im Falle der Messung von $1\ \mu\text{m}$ Strukturen ein hoher I-Gain (> 40) benötigt. Bei einem I-Gain von 30 ist das vom PMMA erhaltene Signal noch höher als die Störsignale im eingestellten Resonanzfrequenzbereich, bei einem I-Gain von 40 überragen die Störsignale bereits deutlich das Signal. Diese Störsignale waren im eingestellten Frequenzbereich wiederzufinden.

a)



b)

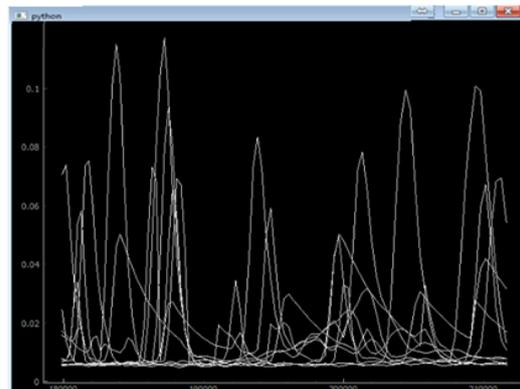
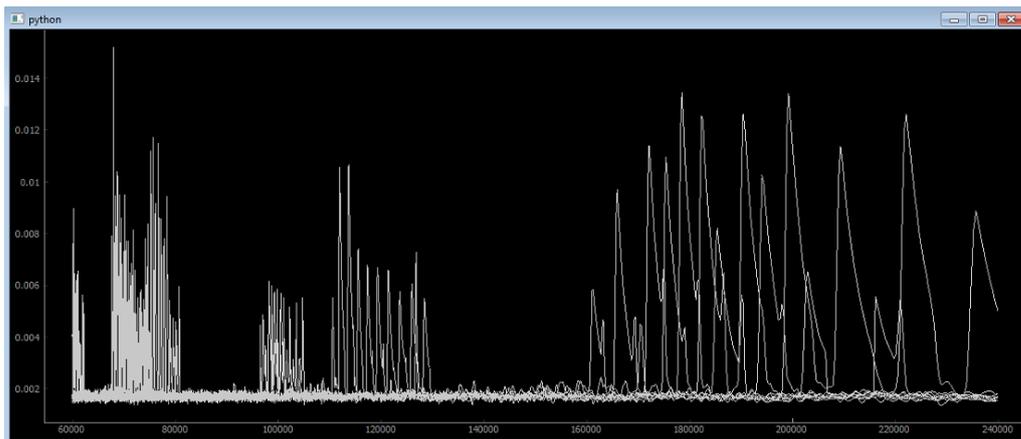


Abbildung 43 Resonanzfrequenz Signal während Image Aufnahme der $1\ \mu\text{m}$ Strukturen a) I-Gain 30 b) I-Gain > 40 mit Störsignalen

Es wurde zum besseren Verständnis des Verhaltens der Störsignale zusätzlich ein Scan ohne zugeschalteten Laser über die komplette Bandbreite des

Resonanzfrequenzbereichs gemacht. Diese Störsignale waren im gesamten eingestellten Frequenzbereich wiederzufinden. Die Abbildung 44 zeigt eine Momentaufnahme der Signale, die in der ganzen RF-Bandbreite bei nicht zugeschaltetem Laser und hohem I-Gain (> 40) aufgetreten sind. Nach Beobachtung des Resonanzfensterbereichs wurde erkannt, dass die Signale in der Lage und Höhe nicht reproduzierbar auftreten.



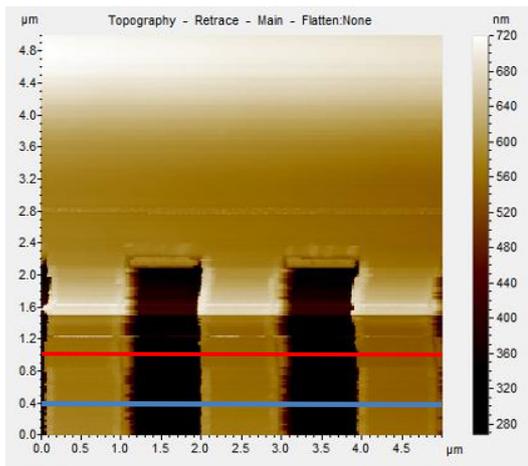
**Abbildung 44 Ganze Bandbreite des Resonanzfrequenzbereich ohne Laser I-Gain > 40
Höhe und Lage des Störsignal**

Bei 700 nm Strukturen ist der Edge Overshoot erst bei einem I-Gain von ungefähr 60 besser geworden. Es wurde schon ein I-Gain von ca. 40 benötigt um die Struktur exakt abzufahren, d.h. bei 700 nm und folglich auch bei 500 nm Strukturen ließ sich der Edge Overshoot nicht vermeiden. Da das Signal an der Stelle des Abhebens der Cantilever-Spitze nicht vorhanden war, konnte mit dieser Art von Proben die räumliche Auflösung des AFMIR nicht bestimmt werden.

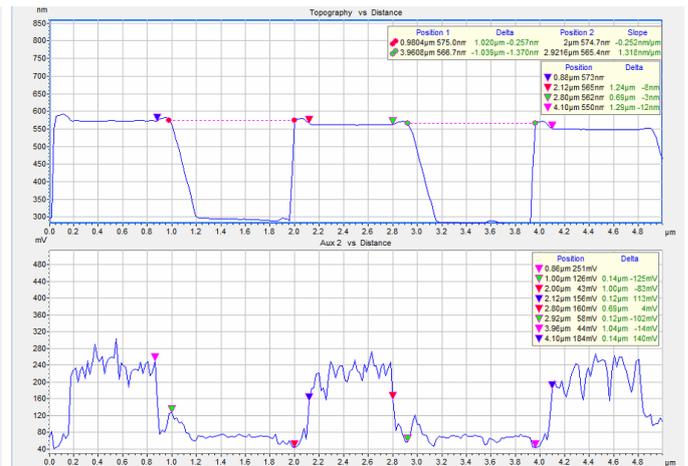
Ergebnisse der Messungen:

Die Messung der Topographie und des IR-Image der 1 μm Strukturen ist in Abbildung 45 ersichtlich. Die erhöhten Stellen im Topographie-Image bestehen aus PMMA, die niedrigen sind das Si-Substrat. Die PMMA-Stellen zeigen im IR-Image wie erwartet ein höheres Signal als die Silizium Flächen.

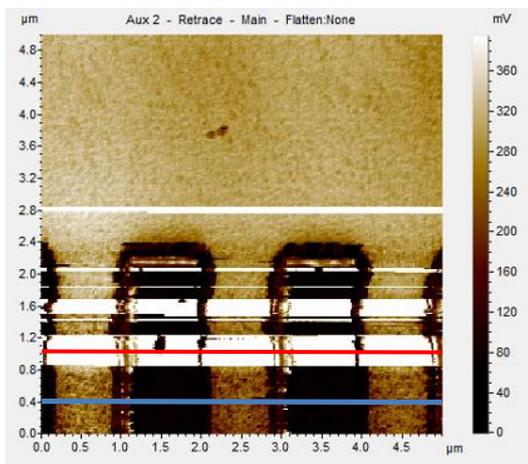
a)



c)



b)



d)

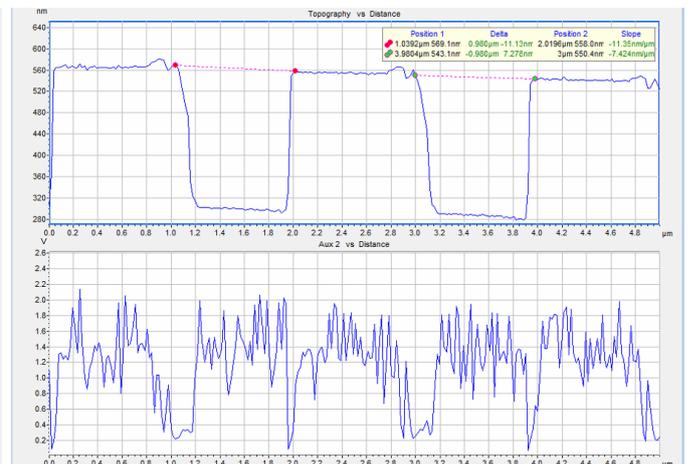
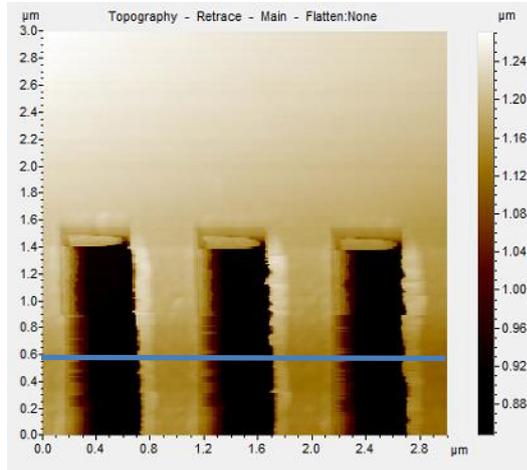


Abbildung 45 AFMIR Image PMMA strukturiert auf Si Substrat 1 µm Strukturen 5x5 µm 256x256 Punkte/Linie a) Topographie b) IR-Image Wellenzahl 1450 cm⁻¹ c) Linienprofil (blau) oben Topographie unten IR-Absorption. I-Gain 30 Markierung im Bereich Edge Overshoot d) Linienprofil (rot) oben Topographie unten IR-Absorption I-Gain > 40

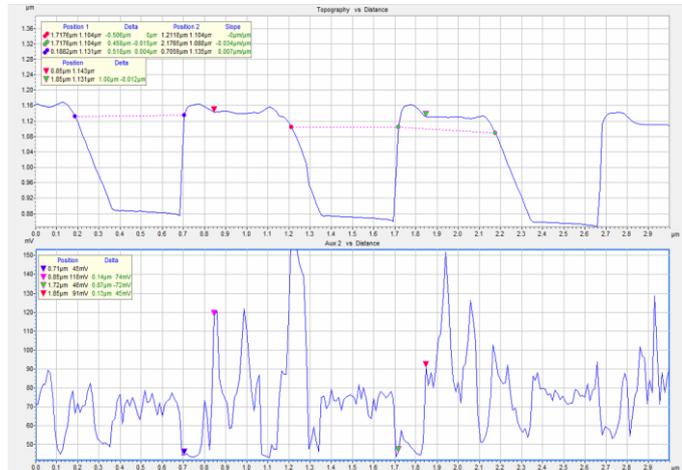
Die weißen Streifen im IR-Image sind Stellen, wo der I-Gain zu hoch war und zu einem Schwingen des Cantilevers und somit zur Generierung des zuvor beschriebenen Störsignals führte. Dies hatte zur Folge, dass auch im Bereich des nicht absorbierenden Materials ein Signal vorgetäuscht wird. Außerdem wird das eigentliche AFMIR Signal durch das vom I-Gain verursachte Signal überlagert. Die Darstellung in Abbildung 45 ist so skaliert, dass die Unterschiede zwischen dem Signal von PMMA und Silizium gut zu sehen sind. Die weißen Streifen im IR-Image

repräsentieren ein für die gewählte Skala zu hohes Signal. Dieses ist über den ganzen Bereich bis auf die Bereiche der Kanten der Topographie gleich hoch.

a)



c)



b)

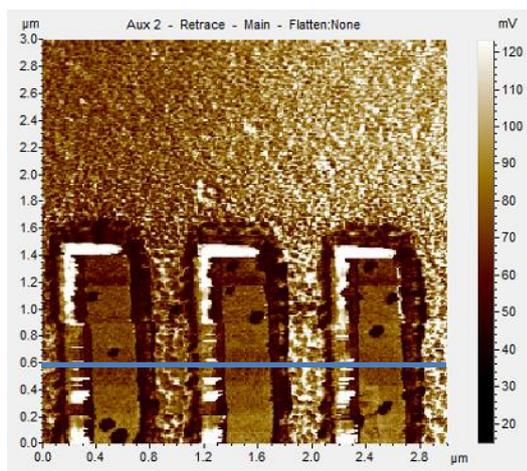


Abbildung 46 AFMIR Image PMMA strukturiert auf Si Substrat 500 nm Strukturen 3x3 µm 256x256 Punkte/Linie a) Topographie b) IR-Image Wellenzahl 1450 cm⁻¹ c) Linienprofil (blau) oben Topographie unten IR-Absorption. I-Gain 30

Das Image der 500 nm Strukturen trennt die Stellen an denen sich PMMA befindet noch sichtbar zu jenen des Siliziums. Das Linienprofil ist hingegen nicht eindeutig. Es gibt keine durchgehenden Stellen mit erhöhtem Signal. Das Signal an der Siliziumstelle wurde durch den I-Gain verursacht.

Zusammenfassung:

Die Messungen der 1 μm und 500 nm Strukturen haben gezeigt, dass mit dieser Art von Probe (hohe wiederholende Strukturen mit engen Abständen) Limitationen für die Messungen vorhanden sind. Erstens lässt die Cantilevergeometrie nicht jedes Aspektverhältnis zu. Zweitens kann es zu Störsignalen kommen, wenn der I-Gain zu hoch eingestellt ist. Um diese Störsignale zu unterdrücken muss der I-Gain niedrig gehalten werden, wodurch es zu einem Edge Overshoot kommen kann. Somit müssen bei Auftreten des Edge Overshoot Fehler in der Größenbestimmung hingenommen bzw. beachtet werden.

5.2.4. Planarisieren der Trenches im Siliziumwafer mit Polymer: Spin coating-Versuche

Als weiteren Zugang zur Herstellung geeigneter Proben wurde Spin coating von Polymer auf Si Wafer herangezogen. Die Strukturen wurden durch Materialabtrag mit der FIB in den Si-Wafer eingearbeitet und anschließend sollten nur diese Trenches mit einem geeigneten Polymer befüllt werden. Eine Technologie die eine solche Probe mit ebener Topographie herstellen konnte, war nicht bekannt bzw. verfügbar. Die Realisierung sollte deshalb durch Spin coating des Polymers auf den strukturierten Wafer erfolgen. Die Si Wafer Probe, die für diese Versuche hergestellt wurde, enthielt 1 μm * 5 μm große und 70 nm tiefe Strukturen.

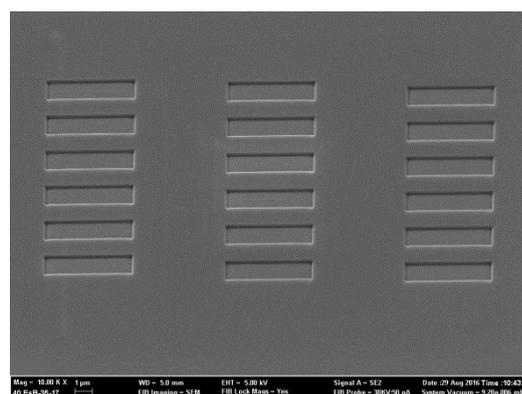


Abbildung 47 SEM Aufnahme Si-Wafer Probe mit Trenches 1 μm * 5 μm * 70 nm

Erste Tests wurden mit Polyvinylalkohol (PVAL) auf Testproben durchgeführt, um herauszufinden ob eine ebene Topographie auf strukturierten Proben hergestellt

werden konnte. Die Testproben bestanden aus mit PMMA beschichtetem Si-Wafer mit Topographieunterschieden zwischen Si zu PMMA von 200 nm. Die Wahl fiel auf PVAL, weil PVAL als wasserlösliches Polymer leicht zu handhaben war, es eine Absorption bei 1442 cm^{-1} im Bereich des QCL2 besitzt und die Entfernung des Films, bei nicht brauchbaren Ergebnissen mit dest. H_2O gut und vollständig erfolgen konnte. Die getesteten Strukturen waren $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ große Quadrate mit 200 nm Tiefe. Eine annähernd ebene Topographie konnte mit diesem Verfahren nicht erhalten werden. Darüber hinaus wurde direkt auf einem Si-Wafer getestet, ob eine 70 nm dünne Schicht PVAL detektiert werden kann. Da dies nicht der Fall war, wurde anstelle von PVAL mit PMMA versucht, direkt auf den angefertigten Si Wafer Proben, eine ebene Topographie zu bekommen.

Erste Spin coating-Versuche von PMMA auf strukturierten Si Wafer zeigten ebenfalls keine ebene Topographie. Beim anschließenden Wiederentfernen der PMMA Schicht mit Aceton wurden Ablagerungen in den Trenches entdeckt. Diese wurden mit Raman-Spektroskopie untersucht, zeigten aber keine PMMA Banden auf. Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Einsatz von Ultraschall waren vergeblich um die Ablagerungen zu entfernen. Die Verunreinigungen wurden vorerst nicht beachtet, da der Hauptfokus auf einer ebenen Topographie und damit dem Erzielen einer PMMA-freien Schicht an den Stellen rund um die Trenches lag (siehe Abbildung 48).

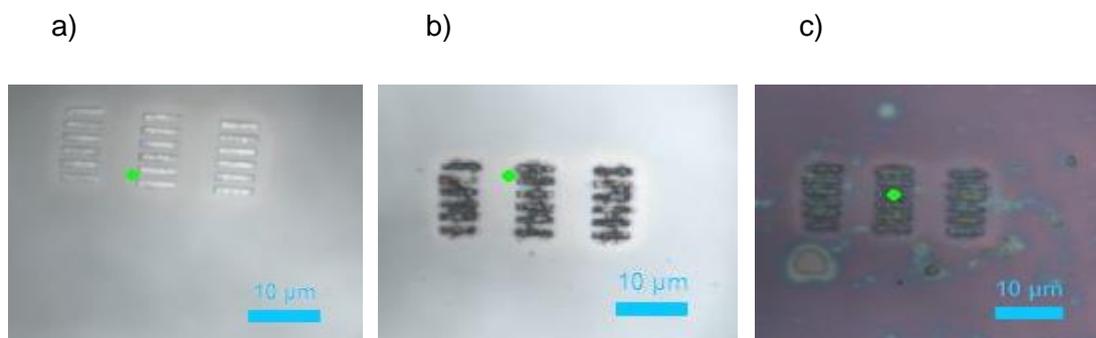


Abbildung 48 100x Vergrößerung der Trenches mit einem Horiba Jobin Yvon Micro-Raman Spektrometer (LabRam 800 HR) a) neue Probe b) nach Auftragen von PMMA und anschließendem entfernen der Schicht mit Aceton (Verunreinigungen) c) Trenches beschichtet mit PMMA.

Im Folgenden wurde auch mit PMMA getestet, ob bei einer 70 nm PMMA-Schicht auf Si-Substrat ein Signal erhalten werden kann.

Nach mehreren Versuchen wurde festgestellt, dass die Cantilever-Spitze die Signalstärke beeinflusst. So konnte erst nach dem Austausch des alten Cantilever ein Spektrum und ein Image über einen Kratzer in der Polymerschicht erhalten werden.

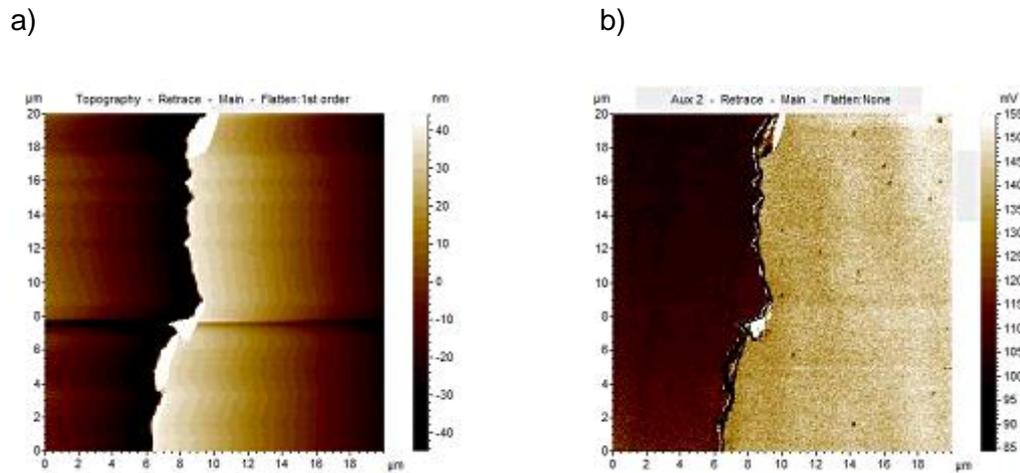


Abbildung 49 AFMIR Image 70 nm PMMA auf Si Substrat Kante eines Kratzers 20x20 µm 256x256 Punkte/Linie a) Topographie b) IR-Image Wellenzahl 1450 cm⁻¹

Diese Messungen führten zu Auseinandersetzung, wie sehr das Signal von der Beschaffenheit der Messspitze des Cantilever beeinflusst wird. Weitere Messungen von 60 nm Polystyrol (PS) auf Gold zeigten, dass nach oftmaligem Messen, vor allem nach der wiederholten Aufnahme von Images über eine Kante, sich das Signal bei Proben mit geringer Schichtdicke zwischen einer Messung mit neuem Cantilever und gebrauchtem stark verringerte. Beobachtet wurde, dass von Gold bei einer mehrmals verwendeten Cantilever-Spitze sogar ein höheres Signal als vom Polystyrol erhalten wurde. Dies liegt wahrscheinlich am I-Gain der durch das Einbringen eines Störsignals an der raueren Goldstelle ein höheres Signal vortäuscht.

Von PMMA auf Silizium als Substrat wurde das Limit der Schichtdicke, welche mit einem gebrauchten Cantilever noch analysiert werden konnte, bei 100 - 140 nm erreicht. Für die Bestimmung der räumlichen Auflösung über zwei Materialien bei welches eines bei der eingestellten Wellenzahl eine Absorption aufweist, sollte es daher keine Probleme geben, wenn die Schichtdicke des absorbierenden Materials, in diesem Fall PMMA, 200 nm oder größer ist. Da einerseits bei den beschriebenen Spin coating-Versuchen mit vorstrukturierten Si Wafern keine annähernd ebene Topographie erhalten werden konnte und mit einer Tiefe von 70 nm der Trenches auch nur eine zu dünne Schicht von PMMA zu erwarten wäre, wurde auch die Behandlung der Ablagerungen nicht weiter untersucht.

Nach diesen gewonnenen Erkenntnissen ist eine weitere Probe in Auftrag gegeben worden. Realisiert wurde diese mit einer Probe mit 1 μm Strukturen und 400 nm Strukturen mit einer Tiefe von 300 nm. Mit dieser Probe wurden noch keine weiteren Spin coating-Versuche durchgeführt, da erstens die Überlegung aufgekommen ist das überschüssige PMMA nasschemisch abzutragen und zweitens erweckte die Methode der Micro-Phase Separation von PS/PMMA-Blend den Anschein der vielversprechendere Weg zu sein.

5.3.Diskussion und Anmerkungen für Image Anwendungen des AFMIR

Mit den Messungen der PS/PMMA-Blend (siehe 5.1) konnte eine räumliche Auflösung von 80 nm bestimmt werden. Dies ist ein Richtwert für zukünftige Anwendungen mit Messungen mit der Einstellung 256x256 Punkte/Linie und 10 μm als Größe des Images. Für eine höhere räumliche Auflösung muss der Scanbereich verringert werden. Die maximale räumliche Auflösung ist durch den Cantilever-Durchmesser mit 20 nm beschränkt. Dies bedeutet, dass bei einer Verringerung des Scanbereichs auf 5x5 μm mit einer Einstellung 256x256 Punkte/Linie die Pixelauflösung die maximale Auflösung schon entspricht.

Das RE-PTIR Signal hängt, von der Laserintensität, der Stärke des Signals, der Schichtdicke der zu messenden Probe und dem Substratmaterial ab (siehe 2.4). Der Kontakt mit der Probe spielt ebenfalls eine Rolle, weshalb das Signal vermutlich auch von der Beschaffenheit der Cantilever-Spitze beeinflusst wird. Verunreinigung der Cantilever-Spitze verändern die Wechselwirkungen zwischen Probe und Cantilever. Eine Beschädigung der Spitze führt zusätzlich dazu, dass die Kontaktfläche verändert wird, was wiederum die Wechselwirkungen zwischen Probe und Cantilever verändert. Das Verhalten des Signals bezüglich der Messspitzen-Beschaffenheit muss in weiteren Versuchen näher untersucht werden. Versuche wurden in dieser Arbeit geplant aber aus Zeitmangel nicht durchgeführt.

Mit der aus den in 5.2. dargestellten Versuchen gewonnenen Erkenntnissen sollte Gold für zukünftige Messungen als Substrat herangezogen werden. Das Signal bei Proben mit Silizium als Substrat ist deutlich geringer und die Höhe des Signals hängt stärker von der Schichtdicke ab als auf Gold.

Besitzt die zu messende Probe tiefe Strukturen muss beachtet werden, dass die Cantilevergeometrie nicht jedes Aspektverhältnis (Verhältnis aus der Tiefe bzw. Höhe einer Struktur zu ihrer (kleinsten) lateralen Ausdehnung) zu. Wenn der I-Gain zu hoch eingestellt ist, kann es zu Störsignalen kommen. Um diese Störsignale zu unterdrücken, muss der I-Gain niedrig gehalten werden, wodurch es zu Fehlern im exakten Abbilden der Strukturen kommen kann. Der Edge Overshoot ist ein weiteres Artefakt das durch einen zu geringen I-Gain auftritt. Dieser muss für Image Anwendungen des AFMIR ebenfalls beachtet werden, da es an dieser Stelle sonst zu Fehlinterpretationen der IR-Image-Ergebnisse kommen kann.

6 Anwendung auf Realproben

Im zweiten Teil der Arbeit wurden für die Halbleitertechnik relevante Realproben untersucht. Modellproben der Fa. AMS AG wurden analysiert um für die Herstellung von Trough Silicon Vias (TSV) relevante Informationen zu erhalten. Die Proben waren Silizium-Wafer-Stücke, welche an der Kante eine während des Herstellungsprozesses von TSV entstandene Polymerschicht enthalten. Ziel der Messungen war es chemische Informationen über die Polymerschicht zu bekommen und die räumliche Verteilung des Polymers zu untersuchen. Als Anhaltspunkt für die möglicherweise vorhandenen Absorptionsbanden des Polymers wurden mit einem IR-Mikroskop (Bruker Hyperion 3000) Reflexions-Absorptions-Messungen und ATR-Messungen mit einem speziellen Objektiv (ATR-Objektiv20x von Bruker) gemacht. Zur Vorbereitung wurden zusätzlich Spektren von unterschiedlichen Siliziumwafer aufgenommen. Das Ziel der ATR-Messungen und der Reflexions-Absorptions-Messungen war vorrangig Informationen über die Polymerschicht zu erhalten um Vorhersagen über die Wellenzahlen an denen Absorptionsbanden zu erwarten waren, treffen zu können.

Es wurden drei Probentypen durch die Fa. AMS AG hergestellt:

- 1) **Q-BND-Ref:** Anstelle von Through Silicon Vias (TSV) wurden mehrere Millimeter lange, 100 μm breiten und rund 250 μm tiefe Gräben auf einen Silizium-Träger geätzt. Die Probe wurde direkt im Anschluss entlang des Grabens gebrochen. Das während des Herstellungsprozesses entstandene Polymer, welches analysiert werden sollte, befindet sich auf der Seitenwand des Grabens. Im Normalfall wird nach der Ätzung das Polymer durch geeignete Reinigungsschritte entfernt. Um zu testen ob mit dem AFMIR diese

Polymerschicht untersucht werden kann, wurde auf die Reinigungsprozedur nach der Oxidätzung verzichtet.

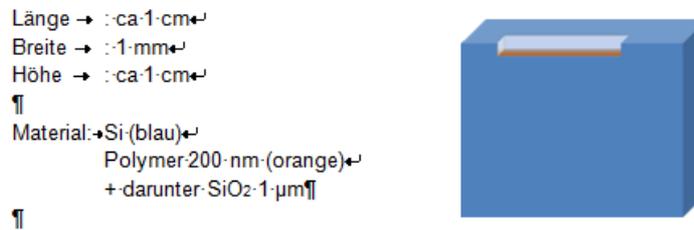


Abbildung 50 Skizze der Q_BND_REF Proben

- 2) **Q-BND-TSV**: Die Probe wurde direkt nach der Oxidätzung quer durch einen TSV gebrochen.
- 3) **Si-100**: Der fertige Wafer wurde nach komplettem Schichtaufbau quer durch den TSV gebrochen.

Im Zuge dieser Arbeit wurde ausschließlich die Probe 1 untersucht.

6.1. Vorversuche zu Si-Wafer

Als Vorversuche wurden Si-Wafer untersucht um herauszufinden, wie Si-Wafer als Substrat das Signal des AFMIR beeinflusst. Es wurden eine Reihe von Si-Wafer Materialien mittels FTIR Mikroskopie und dem AFMIR vermessen. Si-Wafer, wie sie in der Halbleiterindustrie verwendet werden, werden meist im Czochralski Verfahren hergestellt [31]. Diese Wafer enthalten Bulk-Sauerstoff in Form von -Si-O-Verbindungen. Weiters werden sie auch mit Fremdatomen dotiert. Dies führt zusätzlich zu einer Breitbandabsorption im mittleren Infrarot-Bereich. Getestet wurden folgende Varianten:

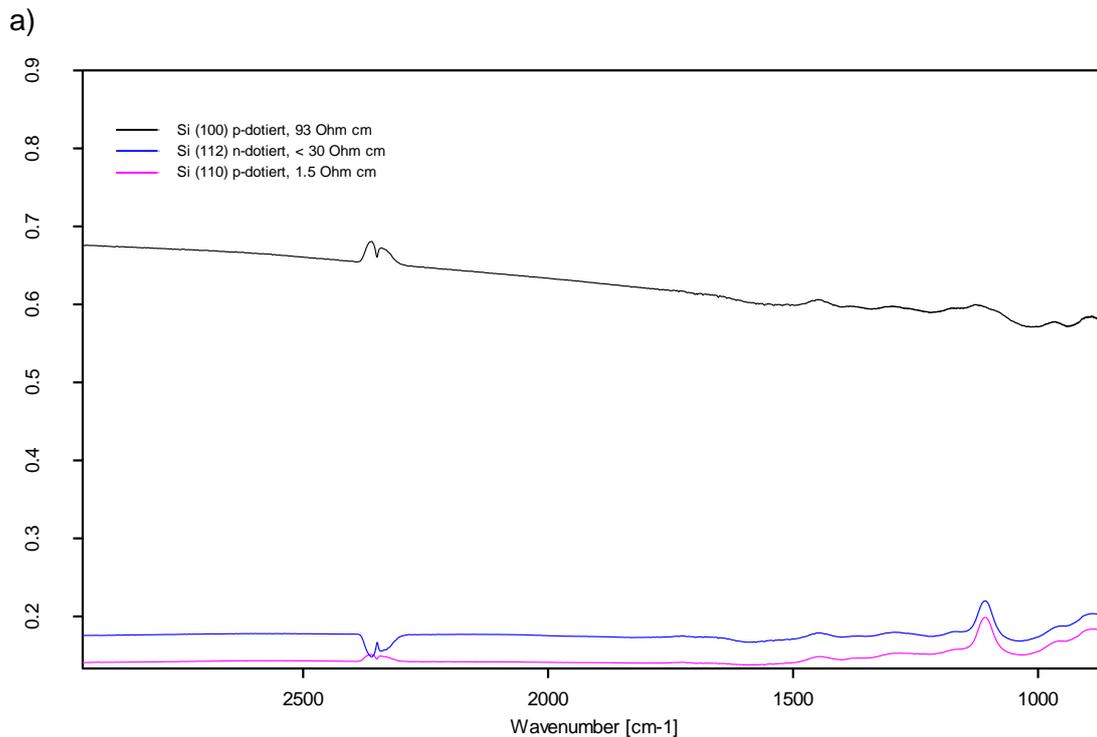
- 1) Si (100) p-dotiert, 93 Ω cm
- 2) Si (112) n-dotiert, < 30 Ω cm
- 3) Si (110) p-dotiert, 1.5 Ω cm
- 4) Si (100) undotiert, > 3000 Ω cm

Die ersten drei Materialien wurden im Czochralski Verfahren hergestellt, während das vierte Material im Floatzone Verfahren produziert wurde. Floatzone Wafer sollten

kaum Bulk-Sauerstoff enthalten und daher als Substrat besser geeignet sein als Si-Wafer die im Czochralski Verfahren hergestellt wurden.

FTIR-Spektren:

In Abbildung 51 sind Spektren der ersten drei der untersuchten Wafer dargestellt. Der Wafer (1) besitzt eine hohe Breitbandabsorption gegenüber den anderen beiden (2 und 3). Daher ist dieser als Substrat am wenigsten geeignet. In Abbildung 52 sind FTIR Transmissionsspektren des mit HF behandelten Czochralski-Si Wafers (2) verglichen mit dem Floatzone Wafer (4). zu sehen. Obwohl die SiO₂-Schicht auf der Oberfläche des im Czochralski Verfahren hergestellten Wafers mit HF entfernt worden war, bleibt die Bande bei 1107 cm⁻¹ bestehen. Diese Bande kann Si-O zugeordnet werden. Die Bande kann mit HF Ätzung nicht entfernt werden, da sie von Bulk Sauerstoff stammt. Die Verbreiterung der grünen Linie kommt durch „interference fringes“ zu Stande auf Grund der entstandenen Brechungsindexunterschiede an der Grenzfläche.



b)

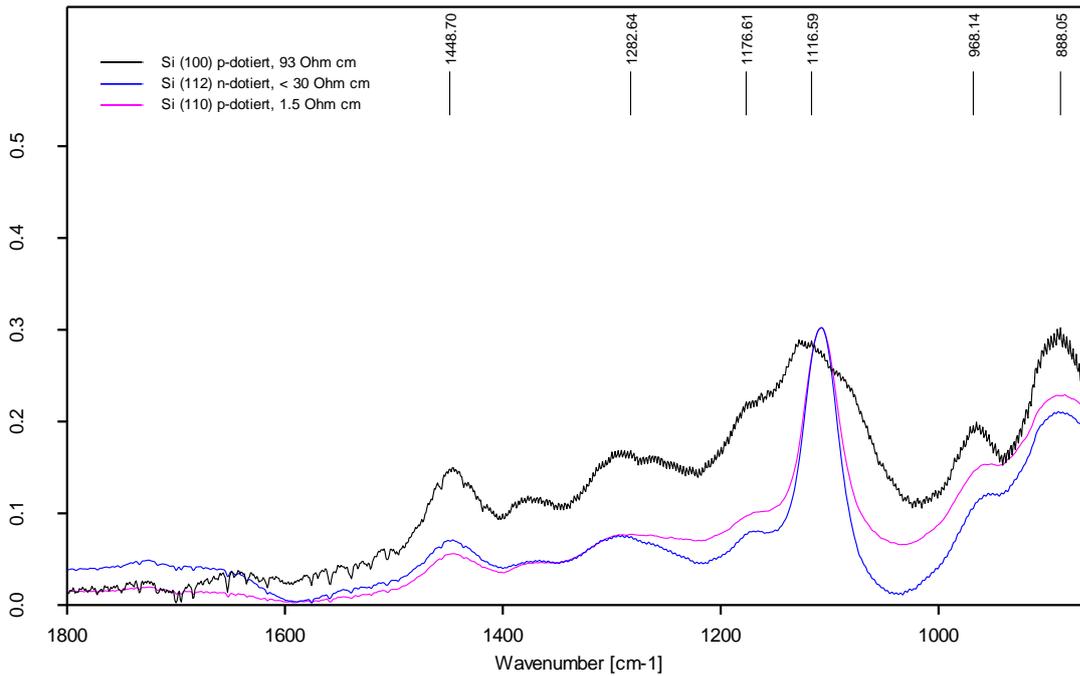
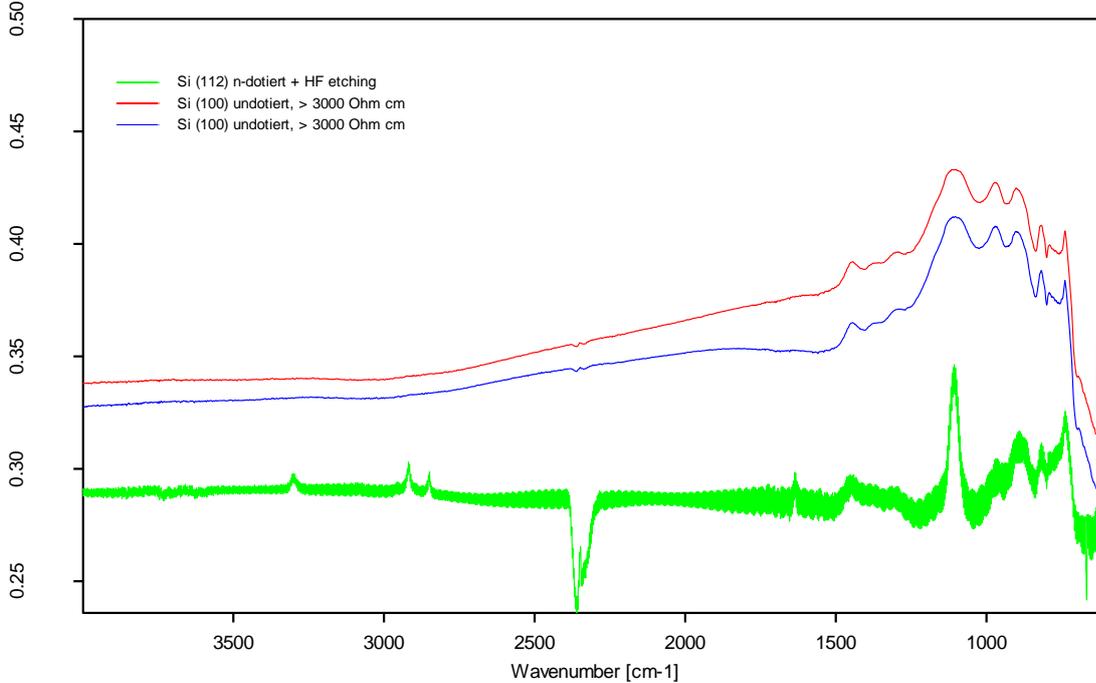


Abbildung 51 Absorptionsspektren der Si Wafer (FTIR Mikroskop (Hyperion 3000)).
 schwarz: Si (100) p-dotiert, 93 Ω cm; blau: Si (112) n-dotiert, < 30 Ω cm; pink: Si (110) p-dotiert, 1.5 Ω cm a) ganzer Spektralbereich b) Ausschnitt 800 – 1800 cm⁻¹ von a)

a)



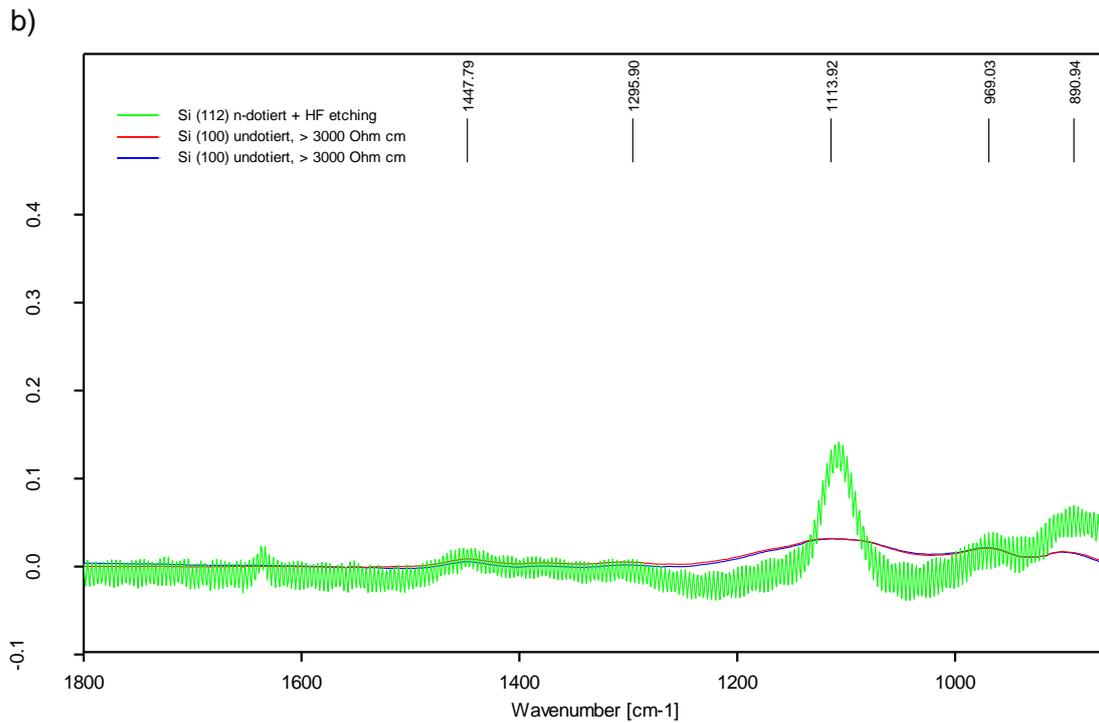
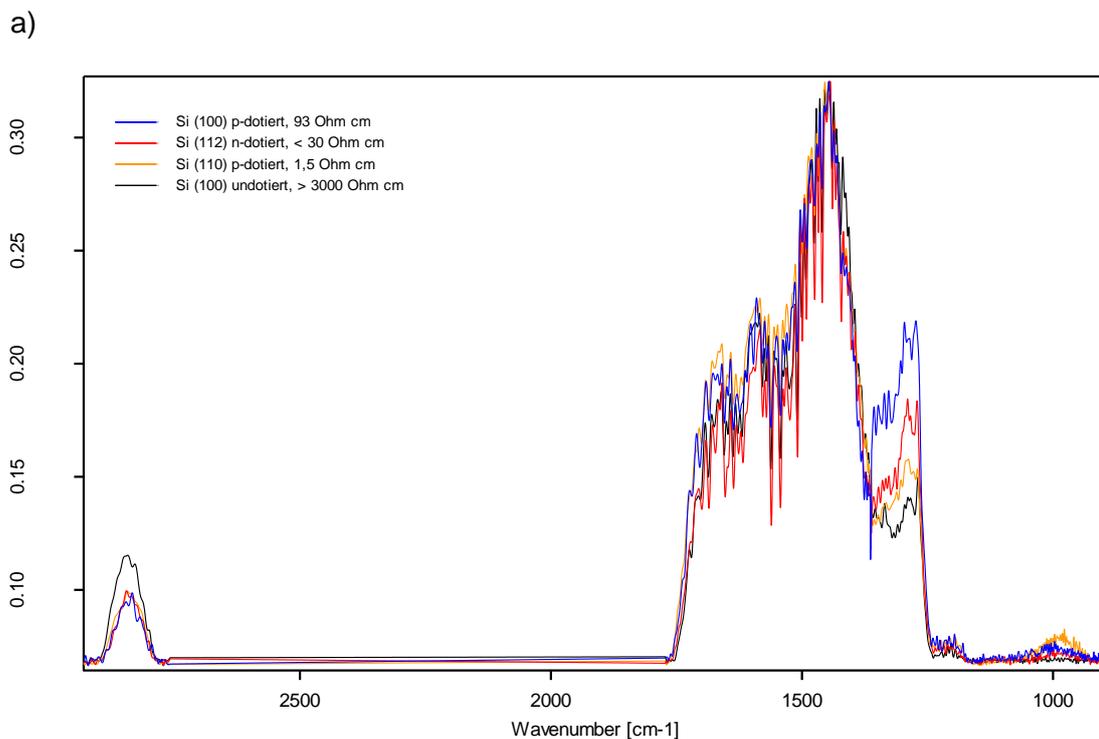


Abbildung 52 Absorptionsspektren Si Wafer (FTIR Mikroskop (Hyperion 3000)). rot und blau: Floatzone Si (100) undotiert, > 3000 Ω cm. Grün: Czochralski-Si nach HF-Ätzung a) ganzer Spektralbereich b) Ausschnitt 800 – 1800 cm⁻¹ von a)

AFMIR-Spektren:



b)

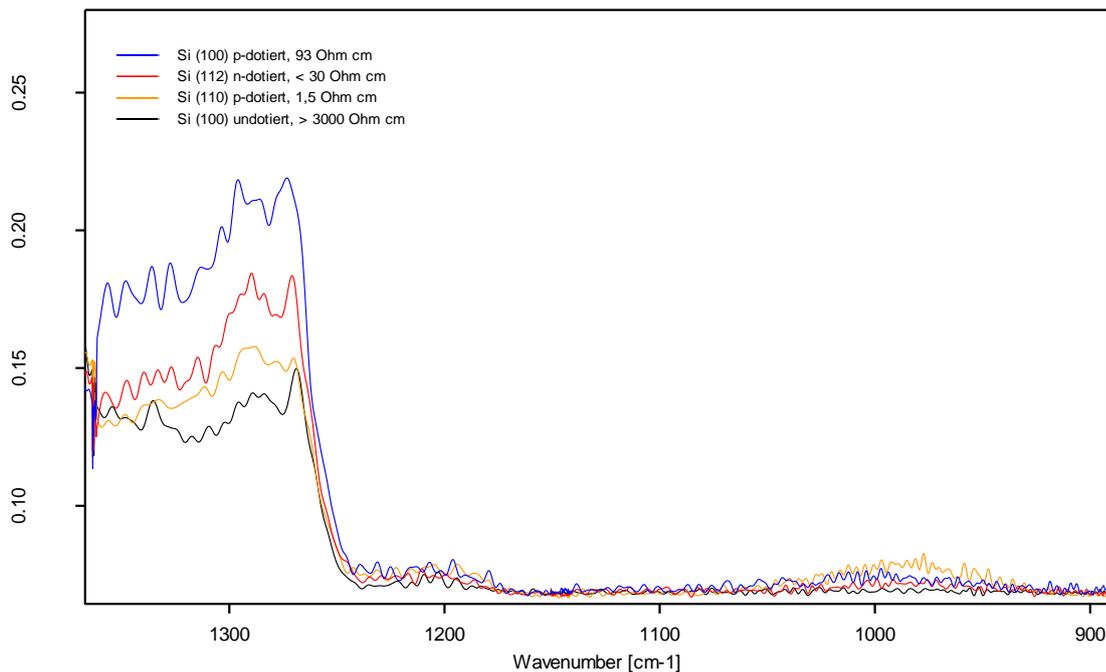


Abbildung 53 AFMIR-Spektren der Si-Wafer. blau: Si (100) p-dotiert, 93 Ω cm; rot: Si (112) n-dotiert, < 30 Ω cm; orange: Si (110) p-dotiert, 1,5 Ω cm schwarz: Si (100) undotiert, > 3000 Ω cm a) Spektralbereich der 4 QCL b) Ausschnitt Spektralbereich QCL3 und QCL4

In Abbildung 53 sind die AFMIR-Spektren der 4 Wafer Materialien zu sehen. Die Spektren sind auf die Wellenzahl 1450 cm⁻¹ normiert. Im Bereich des QCL2 gibt es kaum Unterschiede zwischen den Wafer. Im Bereich des QCL3 und QCL4 sind Unterschiede vorhanden. Banden die für Si-O sprechen würden sind aber nicht sichtbar

Ergebnisse der Vorversuche zu Si-Wafer:

Die native Oxidschicht beträgt nur einige Nanometer daher ist sie zu dünn um sie mit dem AFMIR messen zu können. Der Bulksauerstoff der Czochralski-Wafer stört aber bei den AFMIR-Spektren nicht. Die Unterschiede in den Spektren sind vermutlich auf die mangelnde pointing stability zurückzuführen. Trotzdem ist der Floatzone-Wafer als Substrat heranzuziehen, da dieser die geringste Absorption sowohl in den FTIR- als auch in den AFMIR-Spektren aufweist.

6.2. Messungen der Q-BND-REF Proben

Vorbereitung:

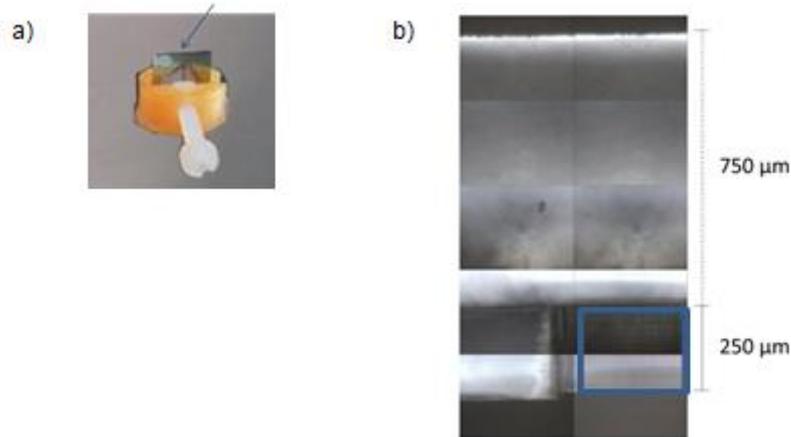


Abbildung 54 a) Messvorrichtung mit Probe b) Foto der Proben Kante. blaue Markierung zeigt die zu analysierende Fläche an

Die Modellproben bestehen aus Silizium. Unter der zu messenden Polymerschicht befindet sich eine 1 µm dicke SiO₂-Schicht. Die größte Herausforderung zur Analyse der Probe stellten dabei die Geometrie und der Zugang zur Fläche, auf der sich die zu analysierende Polymerschicht befindet, dar. Die zu analysierende Fläche befindet sich an der Kante, daher mussten die Proben fixiert werden, damit sie aufrecht standen und somit die Kante messbar war (siehe Abbildung 54).

6.2.1. Vorversuche

Um eine Referenz zu den AFMIR Spektren zu bekommen wurde mit herkömmlichen FTIR-spektroskopischen Methoden die Probe untersucht. Durch das Aufrichten der Probe konnte nicht in Transmission gemessen werden, da dies zur „Totalabsorption“ des Lichtes und somit zu keiner Intensität am Detektor führte. Als Alternative wurde in Reflexion gemessen, da Silizium mit einem Brechungsindex $n = 3,5$ stark reflektierend ist. Normalerweise werden bei IR-Messungen zwei Einkanal-Spektren aufgenommen. Eines vom Hintergrund (I_0) und eines von Hintergrund und Analyt (I). Anschließend wird durch Verhältnisbildung $\log(I_0 / I)$ das Absorptionsspektrum des Analyt erhalten. In diesem Fall war dies nur bedingt möglich, da keine Möglichkeit bestand von der

unter der Polymerschicht befindenden SiO_2 -Schicht ein Hintergrundspektrum aufzunehmen. Somit wurde als Hintergrund ein Spektrum von einer Stelle des restlichen Si-Bereichs gewählt. Das hatte zur Folge, dass sich auch die Absorptionsbanden des SiO_2 im Analyt Spektrum befinden und daher die Spektren kaum zu deuten waren. Ausgewertet wurde die Reflektion als Verhältnis der reflektierten Intensität der Messpunkte der analysierenden Probenfläche zur Intensität des Si.

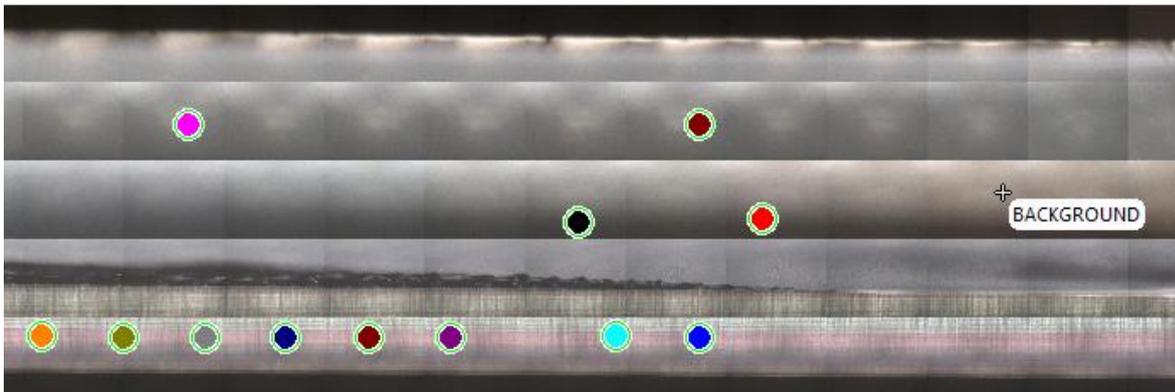


Abbildung 55 Foto der Probenkante. Farbige Markierungen zeigen die gewählten Messpunkte an. Rosa, schwarz, braun und rot sind Messpositionen am Substrat (Si-Wafer).

Für ebenfalls im Vorhinein durchgeführte ATR-Messungen war der Höhenunterschied zwischen der Si-Fläche und der zu messenden Fläche problematisch. Die Spitze des ATR-Kristalls beträgt $100\ \mu\text{m}$. Um nicht den Kristall an der Kante zu beschädigen musste der Messpunkt nahe an der Außenkante gewählt werden. Dadurch konnte nur der Randbereich der Fläche analysiert werden.

Ergebnisse der Vorversuche:

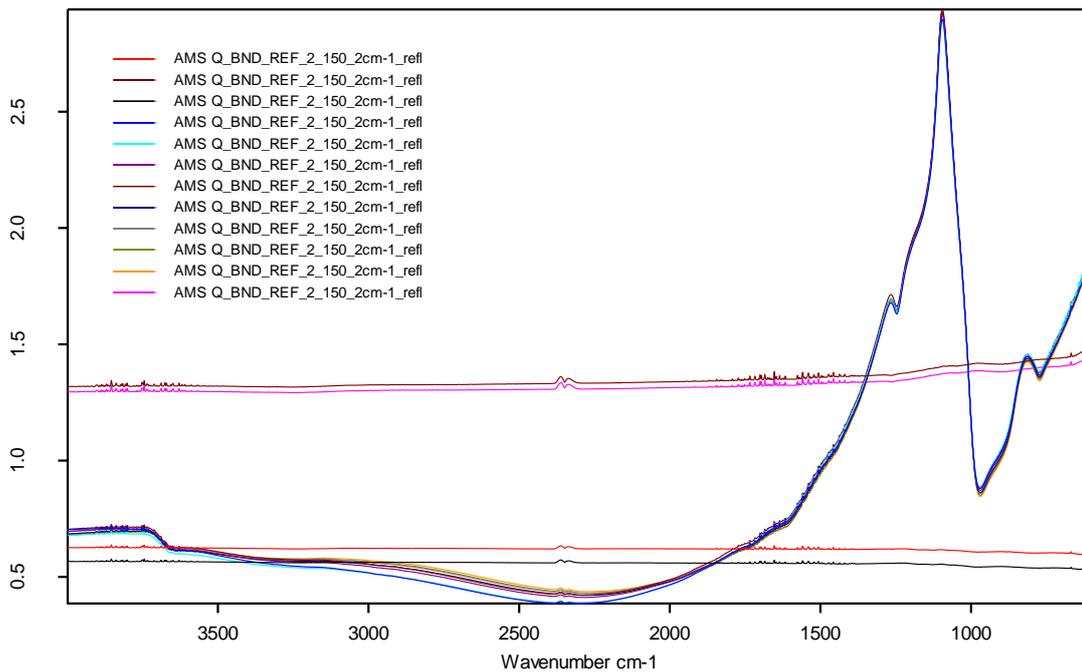


Abbildung 56 Reflexions-Absorption-Spektren an den Messpunkten der Abbildung 55

Die Spektren der einzelnen Messpositionen sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Spektren sind ident. In den Reflexions-Absorption-Spektren sind außer der Absorptionsbande 1080 cm^{-1} von SiO_2 keine anderen interpretierbaren Banden zu sehen. Die Bande bei 1265 cm^{-1} ist von der Bande bei 1080 cm^{-1} überlagert. In diesem spektralen Bereich besitzt SiO_2 eine sogenannte negative Absorption [32].

Das ATR Spektrum ist in Abbildung 57 dargestellt. Es besitzt intensive Banden unterhalb 1300 cm^{-1} und eine kleine breite Bande von 1600 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} . Die Zuordnung der Banden ist nicht eindeutig. Vermutlich sind die Banden unter 1300 cm^{-1} Si-O zuzuordnen und die Bande um 1600 cm^{-1} der Polymerschicht.

Durch diese Messungen konnte noch keine Information über das Polymer erhalten werden.

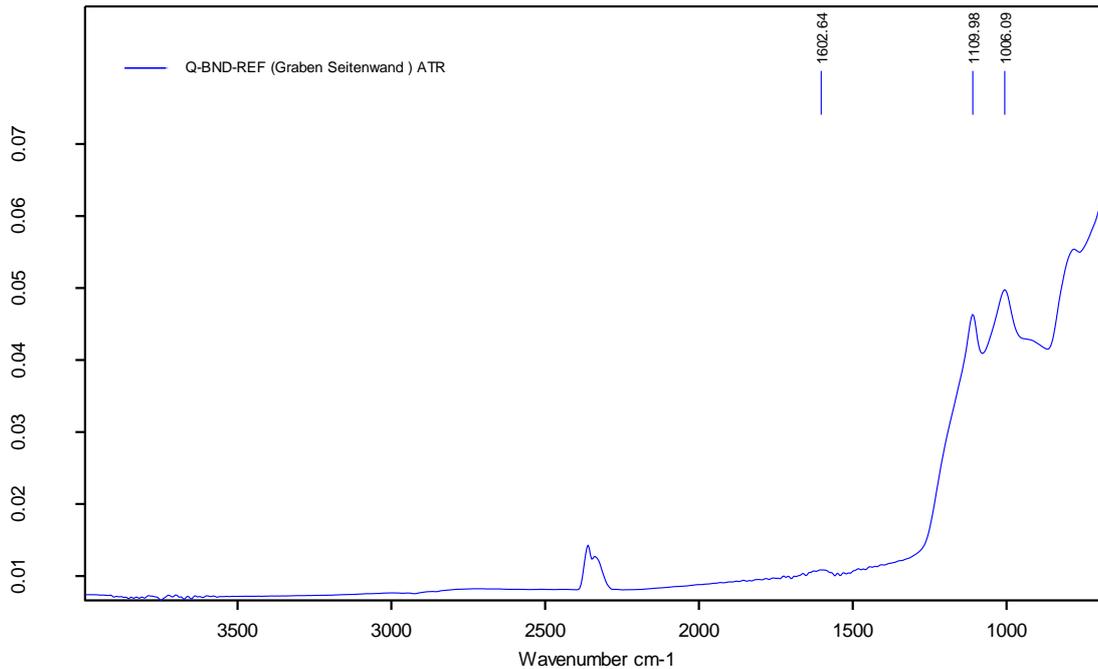


Abbildung 57 ATR-Spektrum Q-BND-REF (Graben Seitenwand)

6.2.2. AFMIR Messungen

Im AFMIR Spektrum der Q-BND-REF Proben (siehe Abbildung 58) waren zwei breite Absorptionsbanden um ca. 1060 cm^{-1} und um ca. 1265 cm^{-1} zu erkennen und im Bereich der -C=C-R Verbindungen mögliche Banden um 1600 cm^{-1} , die Bande im Bereich von 1600 cm^{-1} konnten aber nicht exakt gedeutet werden. Diese Bande findet sich auch in den ATR-Spektren wieder. Die Molekülstruktur des zu erwarteten Polymers besitzt womöglich Banden auf Grund der beinhaltenden C-F Verbindungen in diesem Bereich [33]. Die Bande bei 1060 cm^{-1} war eindeutig SiO_2 zuzuordnen.

Die Bande bei 1265 cm^{-1} war zu Beginn nicht eindeutig einem Material zuzuordnen. Es ist gut möglich, dass diese Bande von Si-O Bindungen sowie von möglicherweise überlagernden C-F herrühren. Eine Erklärung dafür, dass die Bande bei 1265 cm^{-1} in den Reflexions-Messungen nicht vorhanden ist, besteht darin, dass die SiO_2 -Absorption bei 1265 cm^{-1} abhängig von Einstrahlwinkel und Polarisation der eingestrahlten IR-Strahlung ist. Harbecke et al. zeigten, dass bei einer dünnen Schicht SiO_2 die Absorptionsbande bei 1265 cm^{-1} bei p-polarisierter IR-Strahlung stark durch den Einstrahlwinkel beeinflusst wird. Dies wird als Berreman Effekt bezeichnet und wurde ebenfalls von Wong und Yen gezeigt [32]. Das Bruker Hyperion 3000 besitzt einen Strahlengang durch den die Probe von annähernd 90° mit standardmäßig

eingestellter unpolarisierter IR-Strahlung angestrahlt wird, von der Probenflächennormale betrachtet im Winkel von 0° . Messungen an einer Referenzprobe von Si mit einer $1\ \mu\text{m}$ Schicht SiO_2 und einem Pol-Filter zeigten, dass sich die Bande bei $1265\ \text{cm}^{-1}$ je nach Polarisation verändert. Bei p-polarisierter IR-Strahlung wird die Bande bei $1050\ \text{cm}^{-1}$ nicht verändert, die die Bande bei $1265\ \text{cm}^{-1}$ hingegen schon.

Durch diese Messungen konnte gezeigt werden, dass auch die Bande von $1265\ \text{cm}^{-1}$ in den AFMIR Spektren der Probe wahrscheinlich von SiO_2 stammt. Der Strahlengang des AFMIR ist so gewählt, dass die Probe mit p-polarisiertem Laser von der Probenflächennormale im Winkel von 65° angestrahlt wird. Diese Bedingungen führten zu einem unterschiedlichen Spektrum im Vergleich zu dem das vom Hyperion 3000 erhalten wurde.

An der SiO_2 -Referenzprobe wurde ebenfalls ein Spektrum mit dem AFMIR aufgenommen (siehe Abbildung 58). Das Spektrum dieser Messung besitzt dieselben Banden wie die Messung an der Q-BND-REF-Probe. Abweichungen gibt es im Bereich von $1600\ \text{cm}^{-1}$. Obwohl es diese Abweichungen sowohl zu den reinen Si als auch zu den SiO_2 -Spektren gibt, können diese nicht eindeutig dem Polymer zugerechnet werden.

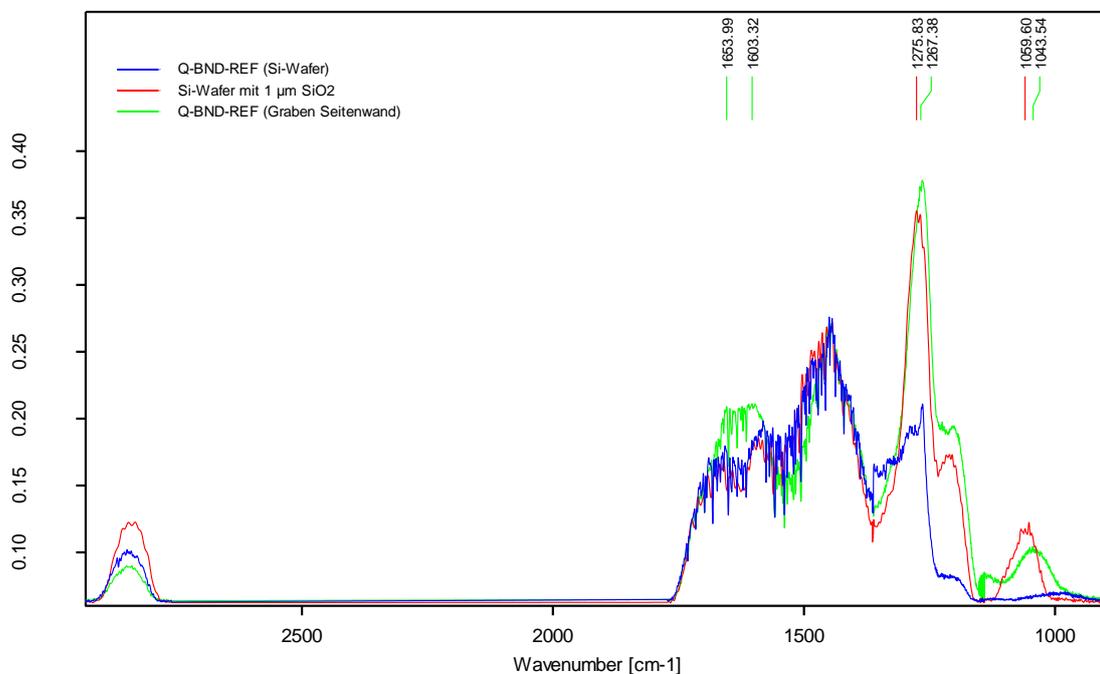


Abbildung 58 AFMIR-Spektren grün: Q-BND-REF (Graben Seitenwand), blau: Q-BND-REF (Si-Wafer (Substrat)), rot: Si-Wafer mit $1\ \mu\text{m}$ SiO_2

6.2.3. Vergleich AFMIR Spektren mit Reflexions-Absorptions-Spektren

Damit die AFMIR Spektren der SiO₂-Referenzprobe mit Reflexions-Absorption-Spektren verglichen werden konnten, mussten Reflexions-Absorption-Spektren mit p-polarisierter Laserstrahlung und einem Einstrahlwinkel von 65° aufgenommen werden. Dies ist mit dem Hyperion 3000 nur mit einem speziellen Zubehör möglich. Als eine Annäherung für ein solches Setup wurde das AFMIR verwendet. Der elektrisch gekühlten MCT Detektor (VIGO System S.A.) wurde in den Strahlengang des von dem auf der Probenbühne befindenden Si-Wafer mit 1 µm Schicht SiO₂ reflektierten Strahls hinter dem AFM, ähnlich wie in den Messungen mit der Kamera in 4.1.2 (siehe Abbildung 16) eingebaut. Als Referenz R₀ wurde die Reflexion von einem PVD Gold Substrat gewählt. Die Einkanalspektren sind in Abbildung 59 (schwarz, violett) dargestellt. Diese Messung konnte nur mit der Referenzprobe und, auf Grund der Geometrie der Probe, nicht mit der Q-BND-REF-Probe durchgeführt werden. Die Bande bei 1275 cm⁻¹ ist deutlich zu erkennen. Diese zeigt das Verhalten der negativen Absorption bei p-polarisierter IR-Strahlung und diesem Einstrahlwinkel. Sie besitzt eine höhere Intensität gegenüber der der Gold Referenz. Die Bande bei 1060 cm⁻¹ zeigt eine normale Absorption auf die Intensität ist geringer als der der Gold Referenz. Die Banden bei 1060 cm⁻¹ und um ca. 1265 cm⁻¹ der Q-BND-REF Proben sind somit eindeutig dem SiO₂ zuzuordnen.

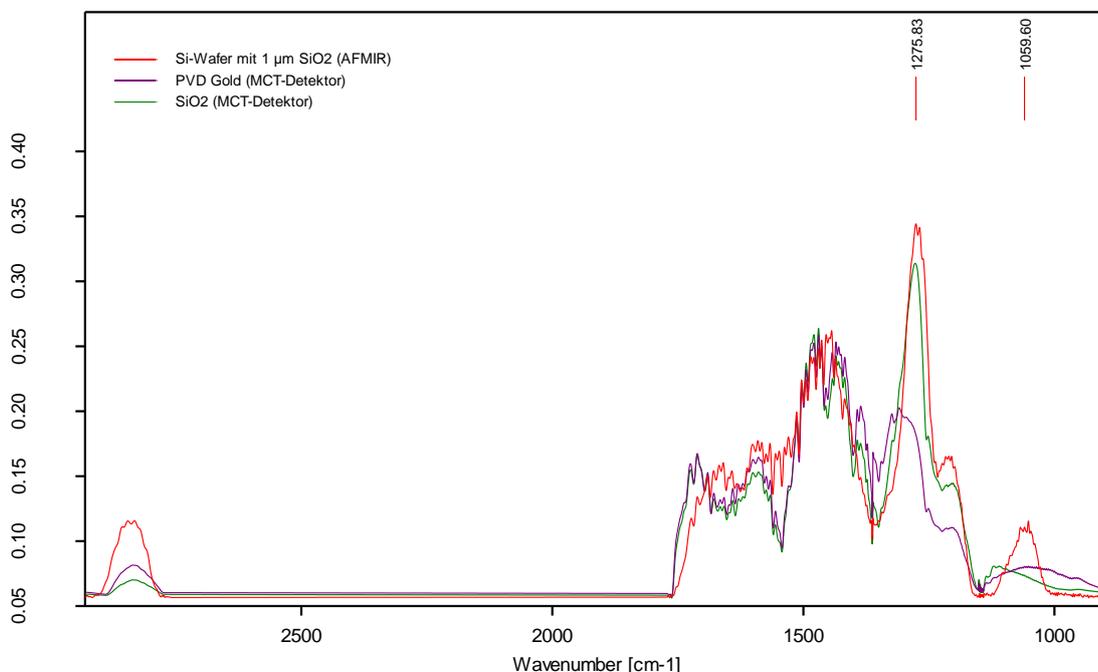


Abbildung 59 Vergleich rot: AFMIR Spektrum von Si-Wafer mit einer 1µm Schicht SiO₂ mit schwarz: Reflexions-Einkanalspektrum derselben Probe (MCT-Detektor). Violett:

Referenz ist ein Reflexions-Einkanalspektrum von PVD Gold (MCT-Detektor).

6.2.4. RAMAN und TOF-SIMS

Da sowohl im Reflexions-Absorptions-Spektrum als auch im Spektrum der ATR-Messungen keine deutlichen Absorptionsbanden enthalten sind, die auf das Polymer hindeuten und auch die AFMIR Spektren nur schwer interpretierbar sind, wurden auch weitere Analysenmethoden herangezogen: konfokale Raman-Spektroskopie und TOF-SIMS. Die Raman-Spektroskopie liefert ähnlich der Infrarotspektroskopie Informationen über Molekülschwingungen, wobei hier inelastisch gestreute Photonen gemessen werden.

RAMAN Messung:

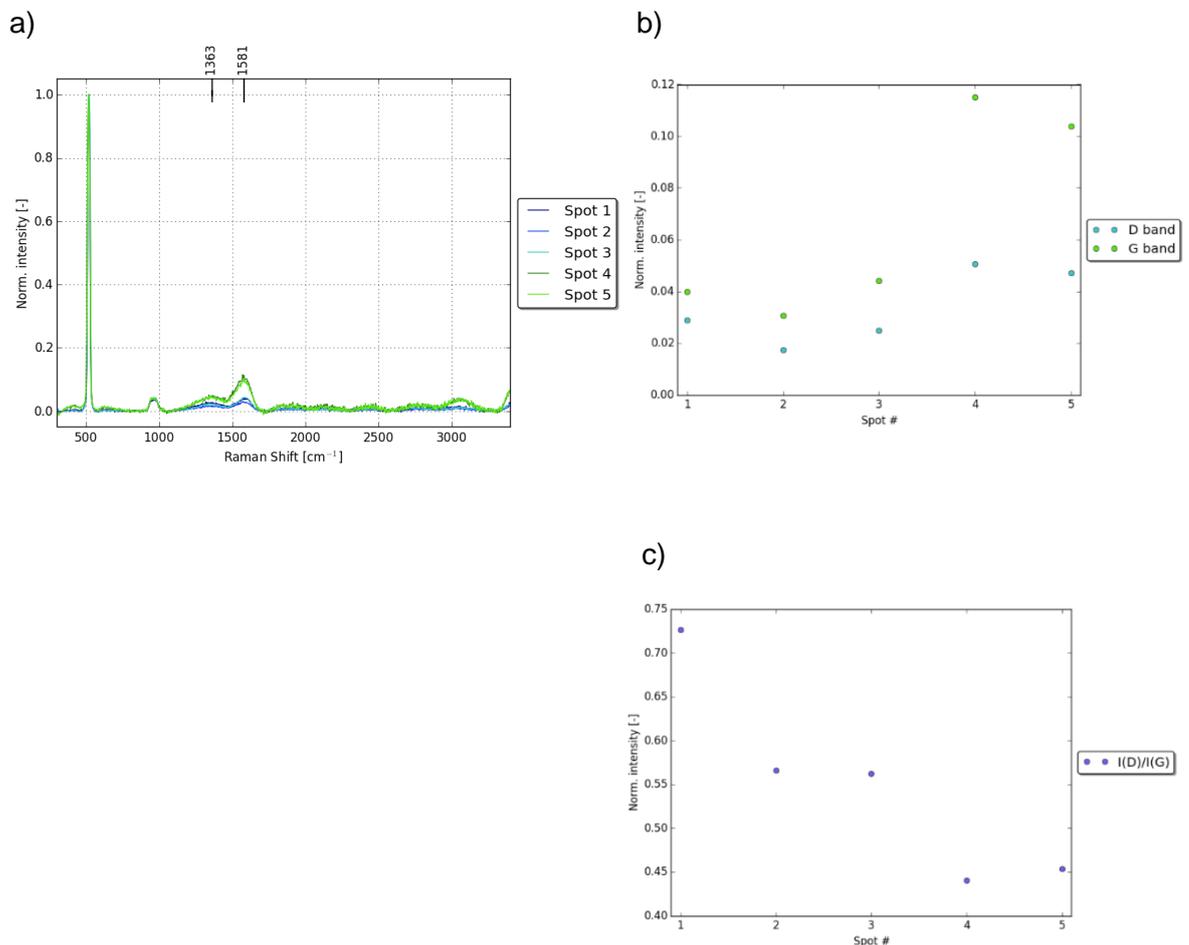


Abbildung 60 a) Raman Spektren eines Linienprofils der Oberfläche. Spot 1 liegt nahe am Boden des Grabens, Spot 5 liegt Richtung Oberfläche. Die Spektren sind baselinienkorriert und auf die Si Bande bei 500 cm^{-1} bezogen. b) Höhe von D- und G-Peak c)Verhältnis von D- und G-Peak.

Das Polymer besteht womöglich aus keiner einheitlichen Struktur. In der Literatur finden sich Angaben der Absorptionsbanden des entstandenen Polymers bei ähnlichen Versuchen des CF-Ätzens [33]. Im Bereich der C=C Kohlenstoffverbindungen gibt es 2 Banden, der G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) und D ($\sim 1360\text{ cm}^{-1}$) Peak des Kohlenstoffs, die auf die Modifikation des entstandenen Kohlenstoff schließen lassen. Das Verhältnis der beiden Peaks ist bei Modifikationen mit nur sp^2 hybridisierten C Atomen konstant. Wenn ein Fluor- anstelle eines Kohlenstoff-Atoms angehängt wird, erhöht sich das D/G-Peak Verhältnis. Dies ist ein Indikator für das Polymer. Damit kann auch auf die Fluor-Konzentration entlang des Grabens geschlossen werden [34].

In einem Linienprofil der Oberfläche (siehe Abbildung 60) der Probe mittels Raman Mikrospektroskopie lässt sich ein eindeutiger Trend in der Polymerverteilung erkennen. Die Fluor Konzentration ist höher am Boden des Grabens und nimmt ab in Richtung Oberkante des Grabens.

TOF-SIMS:

Die TOF-SIMS Messungen ergaben Hinweise auf Kohlenstoff-Fluor basierte Polymere.

TOF-SIMS ist auch in der Lage, chemische Bilder von Oberflächen aufzunehmen. Für die hier behandelten Proben war das jedoch aufgrund der niedrigen Signalintensität nicht möglich.

6.2.5. Ergebnisse der Analyse der Q-BND-REF-Proben

Durch die Geometrie der Probe und der unter der zu messenden Schicht befindenden SiO_2 -Schicht, wurden keine eindeutigen spektralen Banden die dem Polymer zuzuordnen sind, erhalten. Diese Information wäre aber notwendig gewesen, um dann mit dieser Wellenzahl ein Image über eine größere Fläche aufzunehmen. Image Aufnahmen wurden mit mehreren Wellenzahlen aufgenommen, aber diese ließen keine Aussage über die Verteilung des Polymers entlang der Grabenwand zu. Die AFMIR Messungen wurden mit p-polarisierter Laserstrahlung und einem Einstrahlwinkel von 65° aufgenommen. Bei diesen Einstellungen ist die SiO_2 -Bande bei 1265 cm^{-1} sehr intensiv. Um den starken Einfluss dieser SiO_2 -Bande zu verringern wären Messungen mit s-polarisierter Laserstrahlung von Vorteil. Die Polarisation ist

beim AFMIR durch den Strahlengang und deren Anordnung der Optik eingestellt. Es besteht jedoch die Möglichkeit die Polarisation des MIRcat direkt zu verändern. Dies könnte jedoch zu einer Neujustage der Optik führen. Eine einfachere Methode wäre den Einstrahlwinkel zu verändern, nämlich so, dass die Intensität dieser Bande abnimmt. Dies kann durch den eingebauten „Rotation-Mount“ sehr einfach erfolgen und hätte vermutlich keine Neujustage der Optik zur Folge.

Die durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass das AFMIR für die Messung dieser Proben eine zukunftssträchtige Methode darstellt. Auf Grund der Tatsache, dass bei den RAMAN Messungen Anzeichen die auf das Polymer schließen lassen, vorhanden sind, und auch eine unterschiedliche Verteilung des Polymers entlang der Grabenwand aufgezeigt wird, sollten weitere Messungen mit s-polarisiertem Laser und einem optimiertem Einstrahlwinkel mit dem AFMIR durchgeführt werden auch wenn es dadurch notwendig wird die Optik neu zu justieren. Dies wurde im Zuge dieser Arbeit noch nicht in Kauf genommen, da wie in dieser Arbeit schon erwähnt die zeitlichen Ressourcen beschränkt waren.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das im Vordergrund stehende Ziel der Ermittlung der räumlichen Auflösung des AFMIR konnte erreicht werden. Vorerst kann die erreichbare räumliche Auflösung des AFMIR mit 80 nm angegeben werden. Ebenfalls konnte nachgewiesen werden, dass mit dem verwendeten und hier dargestellten Design des AFMIR erfolgreich Analytik im Nanometerbereich betrieben werden kann.

Die Proben wurden erfolgreich durch Micro-Phase Separation hergestellt und wiesen eine Struktur auf, mit der die räumliche Auflösung bestimmt werden konnte. Einer der Vorteile der Herstellung von Referenzproben durch Micro-Phase Separation ist, dass die Herstellung der Proben ohne großen Aufwand erfolgen kann und es mit der Methode des Phase-Images eine geeignete Referenzmethode gibt. Die Herstellung von Referenzproben kann dabei noch optimiert werden indem PS/PMMA Blends mit unterschiedlichen Molekulargewichten von PS und PMMA verwendet werden. In weiteren Versuchen könnten andere Blend-Materialien untersucht werden um die erhaltene maximale räumliche Auflösung zu bestätigen und die Leistungsstärke des AFMIR bezüglich Messungen im Nanometerbereich weiter zu testen.

Die größte Herausforderung für weitere Evaluierungen mit Referenzanalytik und Testmessungen für das AFMIR ist dabei die Herstellung einer geeigneten Probe, die in zukünftigen Projekten weiter ausgetestet werden muss. Die Methode der Micro-Phase Separation führt zu Fehlerquellen, die nur schwer bis nicht quantifiziert werden können. Die AFMIR Messung der Probe zur Bestimmung der räumlichen Auflösung zeigte an einem Messpunkt zwei Peaks der Resonanzfrequenzbande im Spektrum auf. Womöglich liegt dies an einer Schicht PMMA unter dem PS. Ob die PS Bereiche bis zum Si-Substrat hinabreichen und wie sehr dies das Ergebnis beeinflusst, kann nicht angegeben und muss in weiteren Versuchen genauer untersucht werden.

Die weiteren Herstellungsmethoden von Proben in dieser Arbeit wiesen ebenfalls Schwachpunkte auf. Die Herstellung von mit PMMA nanostrukturierten Si-Wafer Proben für das AFMIR ist aufgrund des Aspektverhältnis der Strukturen problematisch. Außerdem kann ein Auftreten eines Edge Overshoot bei strukturierten Proben zu Fehlern in den Messungen führen. Der Vorteil wäre bei nanostrukturierten Proben aber, dass die Probenstruktur von vornherein bekannt ist und nur ein Material eine Absorption aufweist. Diese Arbeit hat gezeigt, dass die Herstellung von Proben mit einer notwendigen Höhe der zu messenden Schicht für AFMIR Messungen und gleichzeitig geringen Abständen der Strukturen einige Zeit in Anspruch nimmt, bis die exakten Parameter für die Strukturierungstechnik gefunden sind. Besser geeignet sind Proben in denen zur Strukturierung Trenches hineingearbeitet werden, da sie in der Herstellung unproblematischer sind. Das für das Erhalten von Proben zur Bestimmung der räumlichen Auflösung nötige Füllen der Trenches mit Polymermaterial und Planarisieren der Strukturen würde auch einige Zeit in Anspruch, hätte aber den Vorteil, dass das Problem des Edge Overshoot und das, dass beide Materialien eine Absorption besitzen nicht auftritt. Herausforderungen für zukünftige Versuche der Herstellung von Proben mit dieser Methode stellen das exakte Füllen insbesondere der Trenches im Nanometerbereich und gleichzeitige bzw. anschließende Planarisieren dar.

Für die im zweiten Teil der Arbeit durchgeführte Analyse der zu untersuchenden Industrieproben konnten noch nicht die gewünschten Ergebnisse erzielt werden. Eine Herausforderung stellt dabei die sich unter dem Polymer befindende SiO₂-Schicht dar, da SiO₂ im selben Spektralbereich wie das Polymer Absorptionsbanden besitzt und diese im Spektrum die Polymer-Absorptionsbanden überlagern. Die Lösung kann durch eine Veränderung des Einstrahlwinkels oder durch Änderung der Polarisation

des Lasers erreicht werden. Beides würde eine Neujustage des Setups benötigen. Darüber hinaus müssen für verwertbare Image Aufnahmen der Industrieproben vorher geeignete Referenzspektren des Polymers erstellt werden um herauszufinden wo die entsprechenden Absorptionsbanden liegen. Mit dem AFMIR ist die Aufnahme eines Referenzspektrums zur Zeit begrenzt möglich da die pointing stability Problematik zuerst gelöst werden muss. Ein Problem das durch die laser pointing Problematik auftritt und behoben werden muss, ist die Unkenntnis über das exakte Laserintensitäts-Spektrum im Fokus und starke Abweichungen des PVD Gold Spektrum zu einem mit einem sich vor dem Fokus befindenden MCT-Detektor gemessenen Spektrum. Dieses Gold Spektrum sollte als Normierungsfaktor dienen damit die AFMIR-Spektren mit FTIR-Spektren verglichen werden können. Eine Normierung mit MCT-Spektren wurde getestet, ermöglichte aber keine brauchbare Übereinstimmung mit FTIR-Spektren desselben Materials. Um die Laser-Pointing Problematik des AFMIR zu lösen, muss das Setup umgebaut bzw. neue Elemente zum Ausgleich der Pointing Abweichungen der Laser Spots der QCL Chips zueinander eingebaut und getestet werden. Weiters kann durch die Entfernung des Beamexpander der Strahlengang verkürzt werden, was wiederum die Wasserdampfabsorption reduziert und die Laserintensität in diesem Spektralbereich erhöht.

Für zukünftige Anwendungen des AFMIR und den Erhalt von repräsentativen Spektren müssen die oben genannten Punkte weiter bearbeitet und behoben werden. Wieviel Zeit dies in Anspruch nimmt und ob dadurch die Polymerverteilung auf der zu untersuchenden Industrieprobe erfolgreich detektiert werden kann, muss in weiteren Versuchen getestet werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] U. Memmert and U. Hartmann. Vermessung und Analyse von Nanostrukturen - Eine der großen interdisziplinären Herausforderungen für die kommenden Jahre. *Magazin Forschung* 2/1998.
- [2] TEXOCON, *Einführung in die Nanotechnologie*, 2008.
- [3] F. Lu, M. Jin, and M. A. Belkin, "Tip-enhanced infrared nanospectroscopy via molecular expansion force detection," *Nature photonics*, vol. 8, pp. 307-312, 2014.
- [4] A. Dazzi, F. Glotin, and R. Carminati, "Theory of infrared nanospectroscopy by photothermal induced resonance," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 124519, 2010.
- [5] A. Dazzi, R. Prazeres, K. Kjoller, and M. Reading, "High frequency deflection measurement of IR absorption," ed: Google Patents, 2011.
- [6] A. Dazzi and C. B. Prater, "AFM-IR: Technology and Applications in Nanoscale Infrared Spectroscopy and Chemical Imaging," *Chemical reviews*, vol. 117, pp. 5146-5173, 2016.
- [7] H. Günzler and H. M. Heise, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*. 3. Auflage, VCH Weinheim, 1996.
- [8] P. R. Griffiths and J. A. d. Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2. Auflage: Wiley, 2007.
- [9] R. Bhargava, B. G. Wall, and J. L. Koenig, "Comparison of the FT-IR mapping and imaging techniques applied to polymeric systems," *Applied Spectroscopy*, vol. 54, pp. 470-479, 2000.
- [10] J. C. J. Bart, *Plastics Additives: Advanced Industrial Analysis*, 2006.
- [11] E. Abbe, "Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung," *Archiv für mikroskopische Anatomie*, vol. 9, pp. 413-418, 1873.
- [12] L. Rayleigh, "XXXI. Investigations in optics, with special reference to the spectroscope," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 8, pp. 261-274, 1879.
- [13] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier optics* vol. 3. ed. : Englewood, Colo. : Roberts, 2005.
- [14] P. Eaton and P. West, *Atomic force microscopy*: Oxford University Press, 2010.
- [15] R. Reifenberger, *Fundamentals of Atomic Force Microscopy: Part I: Foundations*: World Scientific, 2015.
- [16] nanosurf, "<https://www.nanosurf.com/en/support/afm-modes>".
- [17] S. Magonov, V. Elings, and M.-H. Whangbo, "Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy," *Surface science*, vol. 375, pp. L385-L391, 1997.

- [18] A. Centrone, "Infrared Imaging and Spectroscopy Beyond the Diffraction Limit," *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)*, vol. 8, p. 101, 2015.
- [19] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, "Flow of a viscous liquid on a rotating disk," *Journal of Applied Physics*, vol. 29, pp. 858-862, 1958.
- [20] X. Li, Y. Han, and L. An, "Annealing effects on the surface morphologies of thin PS/PMMA blend films with different film thickness," *Applied Surface Science*, vol. 230, pp. 115-124, 2004.
- [21] S. Y. Heriot and R. A. Jones, "An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer-blend films," *Nature materials*, vol. 4, pp. 782-786, 2005.
- [22] G. Ramer, *Development and Characterization of a near-field infrared microscope by the coupling of AFM and QCL spectroscopy*. Vienna University of Technology Faculty of Technical Chemistry Institute of Chemical Technologies and Analytics.
- [23] G. Ramer, F. Reisenbauer, B. Steindl, W. Tomischko, and B. Lendl, "Implementation of Resonance Tracking for Assuring Reliability in Resonance Enhanced Photothermal Infrared Spectroscopy and Imaging," *Applied Spectroscopy*, vol. 71, pp. 2013-2020, 2017.
- [24] S. Dirlikov and J. L. Koenig, "Infrared spectra of poly (methyl methacrylate) labeled with oxygen-18," *Applied spectroscopy*, vol. 33, pp. 551-555, 1979.
- [25] R. Furstenberg, C. A. Kendziora, M. R. Papantonakis, V. Nguyen, and R. A. McGill, "Characterization and control of tunable quantum cascade laser beam parameters for stand-off spectroscopy," in *SPIE Defense+ Security*, 2016, pp. 98240L-98240L-12.
- [26] S. E. Harton, J. Lüning, H. Betz, and H. Ade, "Polystyrene/poly (methyl methacrylate) blends in the presence of cyclohexane: Selective solvent washing or equilibrium adsorption?," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 7729-7733, 2006.
- [27] C. Lee, K.-H. Han, K.-H. Kim, and J.-J. Kim, "Direct formation of nano-pillar arrays by phase separation of polymer blend for the enhanced out-coupling of organic light emitting diodes with low pixel blurring," *Optics express*, vol. 24, pp. A488-A496, 2016.
- [28] A. Dazzi, C. B. Prater, Q. Hu, D. B. Chase, J. F. Rabolt, and C. Marcott, "AFM-IR: Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization," *Applied Spectroscopy*, vol. 66, pp. 1365-1384, 2012.
- [29] *Atomic Force Microscopy - Temperature Dependent Properties of Polymers*: WITec Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH application note, 2009.
- [30] P. C. Braga and D. Ricci, *Atomic force microscopy: biomedical methods and applications* vol. 242: Springer Science & Business Media, 2004.
- [31] J. Grabmaier, *Silicon chemical etching* vol. 8: Springer Science & Business Media, 2012.

- [32] J. S. Wong and Y.-S. Yen, "Intriguing absorption band behavior of IR reflectance spectra of silicon dioxide on silicon," *Applied spectroscopy*, vol. 42, pp. 598-604, 1988.
- [33] A. Limcharoen, P. Limsuwan, C. Pakpum, and K. Siangchaew, "Characterisation of CF polymer film formation on the air-bearing surface etched sidewall of fluorine-based plasma interacting with AL₂O₃-TiC substrate," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 52, 2013.
- [34] W. Zhu, C. Pai, H. Bair, H. Krautter, R. Opila, B. Dennis, *et al.*, "Novel co-sputtered fluorinated amorphous carbon films for sub-0.25/ μm low/ κ /damascene multilevel interconnect applications," in *Electron Devices Meeting, 1998. IEDM'98. Technical Digest., International*, 1998, pp. 845-848.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Modell für die Herleitung der räumlichen Auflösung	10
Abbildung 2 Bereiche der einzelnen Messmodi entlang der Kraft-Abstandskurve	15
Abbildung 3 Skizze der Top-Down Anordnung für die RE-PTIR Anwendung	20
Abbildung 4 Vergleich der Schwingungssignale der PTIR und RE-PTIR Anregung	21
Abbildung 5 Micro-Phase Separation des Systems von PS/PMMA während des Spin coating-Prozess. Grafische Darstellung der 6 Phasen	23
Abbildung 6 Strahlengang des AFMIR.....	24
Abbildung 7 Skizze des unjustierten Laser	25
Abbildung 8 Skizze des justierten Laser	25
Abbildung 9 Skizze der Justage y- und z-Richtung Zusammenhang	26
Abbildung 10 AFMIR Fokussiereinheit gezeichnet in Solidworks a) altes Design b) neues Design.....	31
Abbildung 11 Spektren PVD Gold bei unterschiedlichen x-Justagen	35
Abbildung 12 Spektren PVD Gold bei unterschiedlichen y-Justagen	36
Abbildung 13 PMMA Spektrum bei zwei unterschiedlichen z-Justagen	37
Abbildung 14 Vergleich von PVD Gold Spektrum mit MIRcat Powerspektrum	38
Abbildung 15 Strahlengang und Kameraposition der Messung hinter dem AFM.....	39
Abbildung 16 Position der Kamera hinter dem AFM.....	40
Abbildung 17 Kamerabilder des Laserspot. Aufnahmen alle 5 Wellenzahlen über den Spektralbereich des MIRcat.....	41
Abbildung 18 Kamerabilder des Laserspot Wiederholmessung. Aufnahmen alle 10 Wellenzahlen	42
Abbildung 19 Strahlengang und Kamerapositionen der Messungen des Laser-Pointings.....	43
Abbildung 20 Ergebnisse des Laser-Pointings Position 1) 5 cm und Position 2) 84 cm nach Auskopplung des Strahlengangs	43
Abbildung 21 Ergebnisse des Laser-Pointings Kamera hinter dem AFM.....	45
Abbildung 22 Verlauf der Spotposition des QCL4 während des Durchstimmens	46
Abbildung 23 Verlauf der Spotposition des QCL3 während des Durchstimmens	46
Abbildung 24 Verlauf der Spotposition des QCL2 während des Durchstimmens	47
Abbildung 25 Verlauf der Spotposition des QCL2 während des Durchstimmens	47
Abbildung 26 a) 20x Vergrößerung der Markierung mit einem Horiba Jobin Yvon Micro- Raman Spektrometer (LabRam 800 HR). b) Markierung unter der AFMIR AFM Kamera (5400 AFM, Keysight Technologies).....	53
Abbildung 27 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 μm 256x256 Punkte/Linie Topographie und IR-Image a) Wellenzahl 1481 cm^{-1} hell PMMA dunkel PS b) Wellenzahl 1492 cm^{-1} hell PS dunkel PMMA	53

Abbildung 28 IR-RAMAN Image PS/PMMA-Blend 15x15 µm. Ausgewertet durch Vertex Component Analysis (VCA) (ImageLab). rot PS; blau PMMA; grün verbrannte Stellen (Markierung)	54
Abbildung 29 20x Vergrößerung der Markierung mit einem Horiba Jobin Yvon Micro-Raman Spektrometer (LabRam 800 HR) a) vor Ätzung mit Cyclohexan b) nach Ätzung mit Cyclohexan.....	55
Abbildung 30 Skizze des Resonanzfrequenz-Peak a) während der Laser Justage b) während der Image Aufnahme (blau markiert: kleine Resonanzfrequenzfenster	57
Abbildung 31 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 µm 256x256 Punkte/Linie Topographie.....	59
Abbildung 32 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 µm 256x256 Punkte/Linie Wellenzahl 1452 cm ⁻¹ IR-Image a) Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks b) kleines Resonanzfrequenzfenster (siehe Abbildung 30)	59
Abbildung 33 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 µm 256x256 Punkte/Linie Wellenzahl 1481 cm ⁻¹ IR-Image a) Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks b) kleines Resonanzfrequenzfenster (siehe Abbildung 30)	60
Abbildung 34 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 µm 256x256 Punkte/Linie Wellenzahl 1492 cm ⁻¹ IR-Image a) Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks b) kleines Resonanzfrequenzfenster (siehe Abbildung 30)	61
Abbildung 35 AFMIR Image PS/PMMA-Blend 10x10 µm 256x256 Punkte/Linie Wellenzahl 1732 cm ⁻¹ IR-Image a) Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks b) kleines Resonanzfrequenzfenster(siehe Abbildung 30)	62
Abbildung 36 AFM Phase-Image 10x10 µm 512x512 Punkte/Linie (Nanoscope V Controller ,Multimode Bruker) mit Overlay (ImageLab) AFMIR IR-Image 10x10 µm 256x256 Punkte/Linie a) Wellenzahl 1492 cm ⁻¹ PS hohes Signal (grün) PMMA niedriges Signal (weiß) b) 1481 cm ⁻¹ PS niedriges Signal (blau) PMMA hohes Signal (gelb).....	63
Abbildung 37 a) Partikelgrößenverteilung Phase-Image PS-Durchmesser (blau) AFMIR-Image PS-Durchmesser (rot). b) ImageJ Overlay Auswertung Phase-Image (blau); Auswertung AFMIR IR-Image 1492 cm ⁻¹ (grün).....	64
Abbildung 38 Regressionsgerade (rot) 45° Gerade (blau) R ² = 0,98	65
Abbildung 39 AFMIR-IR Image 10x10 µm 256x256 Punkte/Linie PS hellgrün. Overlay der affine Transformation Messpunkte und dazugehörige Spektren (blau: mit Resonanzfrequenzbereich über beide Peaks; rot: mit kleinem Resonanzfrequenzfenster; schwarz: synthetisches Spektrum.....	67
Abbildung 40 Proben Skizze für die Strukturierung des PMMA	70
Abbildung 41 a) AFM Messung 200 nm Strukturiertes PMMA Topographie 300 nm Tapping-Mode (WITec alpha 300 RSA+) b) Linienprofil Abstände derselben farbigen Markierung ist 200 nm	71
Abbildung 42 Skizze Edge Overshoot	72

Abbildung 43 Resonanzfrequenz Signal während Image Aufnahme der 1 μm Strukturen a) I-Gain 30 b) I-Gain > 40 mit Störsignalen.....	73
Abbildung 44 Ganze Bandbreite des Resonanzfrequenzbereich ohne Laser I-Gain > 40 Höhe und Lage des Störsignal	74
Abbildung 45 AFMIR Image PMMA strukturiert auf Si Substrat 1 μm Strukturen 5x5 μm 256x256 Punkte/Linie a) Topographie b) IR-Image Wellenzahl 1450 cm^{-1} c) Linienprofil (blau) oben Topographie unten IR-Absorption. I-Gain 30 Markierung im Bereich Edge Overshoot d) Linienprofil (rot) oben Topographie unten IR-Absorption I-Gain > 40.....	75
Abbildung 46 AFMIR Image PMMA strukturiert auf Si Substrat 500 nm Strukturen 3x3 μm 256x256 Punkte/Linie a) Topographie b) IR-Image Wellenzahl 1450 cm^{-1} c) Linienprofil (blau) oben Topographie unten IR-Absorption. I-Gain 30.....	76
Abbildung 47 SEM Aufnahme Si-Wafer Probe mit Trenches 1 μm * 5 μm * 70 nm	77
Abbildung 48 100x Vergrößerung der Trenches mit einem Horiba Jobin Yvon Micro-Raman Spektrometer (LabRam 800 HR) a) neue Probe b) nach Auftragen von PMMA und anschließendem entfernen der Schicht mit Aceton (Verunreinigungen) c) Trenches beschichtet mit PMMA.....	78
Abbildung 49 AFMIR Image 70 nm PMMA auf Si Substrat Kante eines Kratzers 20x20 μm 256x256 Punkte/Linie a) Topographie b) IR-Image Wellenzahl 1450 cm^{-1}	79
Abbildung 50 Skizze der Q_BND_REF Proben	82
Abbildung 51 Absorptionsspektren der Si Wafer (FTIR Mikroskop (Hyperion 3000)). schwarz: Si (100) p-dotiert, 93 Ω cm; blau: Si (112) n-dotiert, < 30 Ω cm; pink: Si (110) p-dotiert, 1.5 Ω cm a) ganzer Spektralbereich b) Ausschnitt 800 - 1800 cm^{-1} von a).....	84
Abbildung 52 Absorptionsspektren Si Wafer (FTIR Mikroskop (Hyperion 3000)). rot und blau: Floatzone Si (100) undotiert, > 3000 Ω cm. Grün: Czochralski-Si nach HF-Ätzung a) ganzer Spektralbereich b) Ausschnitt 800 – 1800 cm^{-1} von a)	85
Abbildung 53 AFMIR-Spektren der Si-Wafer. blau: Si (100) p-dotiert, 93 Ω cm; rot: Si (112) n-dotiert, < 30 Ω cm; orange: Si (110) p-dotiert, 1.5 Ω cm schwarz: Si (100) undotiert, > 3000 Ω cm a) Spektralbereich der 4 QCL b) Ausschnitt Spektralbereich QCL3 und QCL4.....	86
Abbildung 54 a) Messvorrichtung mit Probe b) Foto der Proben Kante. blaue Markierung zeigt die zu analysierende Fläche an	87
Abbildung 55 Foto der Probenkante. Farbige Markierungen zeigen die gewählten Messpunkte an. Rosa, schwarz, braun und rot sind Messpositionen am Substrat (Si-Wafer).....	88
Abbildung 56 Reflexions-Absorption-Spektren an den Messpunkten der Abbildung 55	89
Abbildung 57 ATR-Spektrum Q-BND-REF (Graben Seitenwand).....	90
Abbildung 58 AFMIR-Spektren grün: Q-BND-REF (Graben Seitenwand), blau: Q-BND-REF (Si-Wafer (Substrat)), rot: Si-Wafer mit 1 μm SiO ₂	91

Abbildung 59 Vergleich rot: AFMIR Spektrum von Si-Wafer mit einer 1µm Schicht SiO₂ mit
schwarz: Reflexions-Einkanalspektrum derselben Probe (MCT-Detektor).
Violett: Referenz ist ein Reflexions-Einkanalspektrum von PVD Gold
(MCT-Detektor).....92

Abbildung 60 a) Raman Spektren eines Linienprofils der Oberfläche. Spot 1 liegt nahe am
Boden des Grabens, Spot 5 liegt Richtung Oberfläche. Die Spektren sind
basislinienkorriert und auf die Si Bande bei 500 cm⁻¹ bezogen. b) Höhe von
D- und G- Peak c)Verhältnis von D- und G-Peak.....93