



Reversible Strukturierung von photosensitiven Polymerfilmen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades **Doktor der Naturwissenschaften** der Technischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

> vorgelegt von **Tobias König** Diplom-Physiker

Freiburg im Breisgau 26. Oktober 2011 Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2008 bis Oktober 2011 unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Svetlana Santer und Herr Prof. Dr. Jürgen Rühe am Lehrstuhl für Chemie und Physik von Grenzflächen der Technischen Fakultät des Instituts für Mikrosystemtechnik (IMTEK) der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg angefertigt.

Beginn des Promotionsverfahrens: Datum der Disputation: Dekan Prof. Dr. Bernd Becker 26. Oktober 201115. Dezember 2011

Prüfungskommission

Frau Prof. Dr. Svetlana Santer, Betreuerin und Erstgutachterin
Herr Prof. Dr. Jürgen Rühe, Zweitgutachter
Frau Prof. Dr. Margit Zacharias, Beisitz
Herr Prof. Dr. Alexander Rohrbach, Vorsitz

Diese Dissertation erscheint als Band 17 der Reihe Oberflächenchemie und -physik von Mikrosystemen (Der Andere Verlag) ISBN 978-3-86247-225-3.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Aktuation dünner photosensitiver Polymerfilme auf der Nanometerskala als Antwort auf optische Stimuli untersucht. Hierzu werden optisch aktive, metallische Strukturen in den Polymerfilm integriert. Die Metallstrukturen fungieren dabei als Nanoantennen, in denen Oberflächenplasmonen angeregt werden können. Das evaneszente Nahfeld der Oberflächenplasmonenschwingungen führt bei geeigneter Wahl der Metallstrukturen zu komplexen Intensitätsmustern mit hoher räumlicher Auflösung. Diese Intensitätsmuster führen im darüber befindlichen photosensitiven Film zu Topographieänderungen, die durch Änderung der Intensitätsverteilung reversibel ein- und ausgeschaltet werden können.

Im Gegensatz zur direkten Belichtung des Films mit Interferenzmustern (wie etwa bei Surface Relief Gratings) ergeben sich in dieser neuartigen Konfiguration mehrere Vorteile: (i) Das einfallende Fernfeld wird vollständig abgeschirmt und beeinflusst den photosensitiven Film praktisch nicht. (ii) Es ist lediglich eine homogene externe Belichtung erforderlich. Der Intensitätsverlauf ist ausschließlich durch die Metallstrukturierung bestimmt. (iii) Die Variation der Intensität erfolgt auf einer Nanometerskala, unterhalb der Beugungsbegrenzung der verwendeten Lichtwellenlänge.

Um Anwendungen wie die Manipulation adsorbierter Nanopartikel durch dynamische Topographieänderungen entscheidend weiterzuentwickeln, könnte hier durch ein geeignetes Design der Metallstrukturierung zwischen verschiedenen Intensitätsmustern umgeschaltet werden, indem man lediglich Polarisation und Wellenlänge der externen Belichtung variiert. Insbesondere dieser Aspekt ist für eine Vielzahl weiterer Anwendungen hochinteressant, wie etwa für die Konstruktion variabler lithographischer Masken oder wiederbeschreibbaren Massendatenspeichern.

Abkürzungsverzeichnis

SP	Surface Plasmons
ЕОТ	Extraordinary Optical Transmission
FDTD	Finite-Difference Time-Domain
PML	Perfect Match Layer
AFM	Atomic Force Microscopy
DFL	Deflection
SMS	Supramolekulares System
SRG	Surface Relief Gratings
CL	Colloidale Lithography
SNOM	Scanning Nearfield Optical Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
EBL	Electron Beam Lithography
РММА	Polymethylmethacrylat
EPMA	Epoxypropyl-Metacrylat
DDA	Discrete Dipole Approximation
RCWA	Rigorous Coupled Wave Analysis
FWHM	Full Width At Half Maximum
RMS	Root Mean Square

Inhaltsverzeichnis

Ku	Kurzfassung III				
Ab	Abkürzungsverzeichnis IV				
1.	Einle 1.1. 1.2. 1.3. 1.4.	Plasmonische Nanolithographie	1 5 8 11		
2.	Ziel	der Arbeit	15		
3.	Expe	erimenteller Teil	17		
	3.1.	Experimenteller Versuchsaufbau	18 18 21		
	3.2.	Kolloidale Lithographie	23 23 24		
	3.3.	 3.2.3. Nanoloch	27 30 30 32		
	3.4. 3.5.	3.3.3. Einfluss der Spitzengeometrie	 34 37 39 42 46 46 		
4.	Reve 4.1.	3.5.2. Finite-Difference Time-Domain Methode	51 55 56		
	4.2.4.3.4.4.	Umschaltung der Topographie durch Polarisationänderung Umschalten der Rauheit durch verschiedene Wellenlängen	62 64 66		

5.	Rev	ersible Nanostrukturierung von Polymerfilmen: Au-/Ag-Nanoantennen	69
	5.1.	Abstrahlverhalten der Gold- und Silbernanoantennen	70
	5.2.	Außergewöhnliche Transmissionen an den Nanostrukturen $\hfill \ldots \ldots \ldots$	75
	5.3.	Rauheits- und Reversiblitätsanalyse	78
	5.4.	Zusammenfassung	80
6.	Тор	ographiereliefs durch selbstinduzierten Polymerrückfluss	83
	6.1.	Feldänderung durch Variation der Polymerschichtdicke	84
	6.2.	Bestimmung des selbstinduzierten Polymerrückflusses $\ldots \ldots \ldots$	87
	6.3.	Bestimmung der Selbstinduktion	88
	6.4.	Übergang von Tripel- zu Doppelstrukturen	90
	6.5.	Zusammenfassung	93
7.	Тор	ographieänderungen des Polymers durch ein Silbernanoloch	97
	7.1.	Einfluss der Polarisation auf die Topographie	98
	7.2.	Charakterisierung der Nahfelder	101
	7.3.	Umschaltdynamik der Topographie	105
	7.4.	Variation der Nanolochparameter	106
	7.5.	Zusammenfassung	108
8.	Plas	monenbedingte Nahfeldinterferenz an periodischen Nanoschlitzen	111
	8.1.	Erzeugung und Charakterisierung der Schlitzform	112
	8.2.	Zeitlicher Ablauf und Ursache der Topographieänderung	115
	8.3.	Halbierung der Nanoschlitzperiode	118
	8.4.	Bestimmung der optimalen SP-Kopplung	120
	8.5.	Zusammenfassung	124
9.	Syst	ematische Topographieuntersuchungen an periodischen Nanoschlitzen	127
	9.1.	Einfluss der Wellenlänge, Polarisation und Polymerschichtdicke	128
	9.2.	FDTD-Simulationen an symmetrischen Nanoschlitzen	131
	9.3.	Einfluss der Schichtdicke auf die Topographieänderung	138
	9.4.	Zusammenfassung	138
10	. Kris	tallbewegung induziert durch Massentransport des Polymers	141
	10.1	. Nahfeld induzierte Bewegung des Kristalls	142
	10.2	. Fernfeld induzierte Bewegung des Kristalls	147
	10.3	. Vergleich der beiden Belichtungsmethoden	149
	10.4	Zusammenfassung	151

11. Zusammenfassung der Arbeit		
Anhang		
A. Simulation und Design geeigneter Antennengeometrien	157	
 B. SMS B-D: Reversibles Topographieänderung B.1. SMS B: Untersuchung der Doppelstruktur bei unterschiedlichen Wellenlängen B.2. SMS C: Topographieänderung durch Erwärmung B.3. SMS D: Strukturrelaxierung bei Raumtemperatur 	160161161	
C. In-situ-Elastizitätsmodulmessung	165	
Literaturverzeichnis		
Danksagung		
Erklärung gemäß Promotionsordnung		

1. Einleitung

1.1. Plasmonische Nanolithographie

Nanolithographie, unterstützt durch Oberflächenplasmonen (engl. Surface Plasmons (SP)), wurde erst 2004 als eine Alternative zur klassischen optischen Lithographie eingeführt [1, 2, 3]. Ein kurzer geschichtlicher Abriss zeigt, dass diese Technologie für Nanolithographie erst seit kurzem zur Verfügung steht: Die entscheidende Entdeckung der SP geht im Jahre 1957 auf Ritchie [4] zurück, Kretchmann und Raether [5] setzten 1988 Standards für die ersten optischen Aufbauten und machten ihren Aufbau für die Sensorik interessant. Ebbeson [6] brachte 1998 den Effekt als erster mit einer außergewöhnlichen Transmission an Nanostrukturen in Verbindung (engl. Extraordinary Optical Transmission (EOT)) und 2004 vollzogen Luo und Ishihara [1] sowie Srituravanich et al. [2] die erste plasmonische Nanolithographie in Fotolack.

Innerhalb einer nanostrukturierten metallischen Maske können SP angeregt werden. Die Nanostrukturierung kann aus einem periodischen oder nicht-periodischen Gitter bestehen. Das Gitter muss aus einem Metall bestehen, das die notwendigen freien Ladungsträger besitzt, denn nur diese führen an der Oberfläche die sogenannte Plasmaoszillationen aus [4]. Die Strukturierung der Nanostruktur muss so geschaffen sein, dass das einfallende Licht mit den SP in Wechselwirkung tritt. Das Licht selbst kann die SP nicht anregen (Impulsfehlanpassung), daher wird ein Dielektrikum als ein Koppler zwischen Licht und SP benötigt.

Um diese Kopplung zu verstehen, hilft eine Interpretation des elektrischen Felds an einer Grenzfläche zwischen einem Metall ϵ_m und einem Dielektrikum ϵ_d . In der folgenden Gleichung betrachten wir ausschließlich die Feldkomponente parallel zur Grenzfläche, auch definiert als p- bzw. TM-polarisiert und das Feld im Dielektrikum, und diese lautet wie folgt:

$$E = E_0 e^{\mathbf{i}(k_x \, x + k_z \, z - \omega t)} \tag{1.1}$$

Die Wellenzahl $k_x = k_{SP} = 2\pi \cdot \lambda_{SP}^{-1}$ liegt parallel zur Grenzfläche, wobei λ_{SP} die Wellenlänge der Plasmaoszillation wiedergibt. k_z beschreibt die Ausbreitung in z-Richtung. Für den sogenannten nicht strahlenden Fall muss k_z imaginär werden, damit die Welle in z-Richtung exponentiell abfällt. Um dies zu veranschaulichen, hilft ein Blick auf die Dispersionsrelation für eine freie Welle, die wie folgt lautet:

$$k_z = \sqrt{k_0^2 \cdot \epsilon_d - k_x^2} \tag{1.2}$$

Beim nicht strahlenden Fall, also wenn die SP an die Oberfläche gebunden sind, muss $k_x^2 > k_0^2 \cdot \epsilon_d$ sein. Dies geschieht z.B. beim Prismenkoppler bzw. bei der



Abbildung 1.1: Um Oberflächenplasmonen und somit ihre Plasmafrequenz ω_{SP} zu treffen, muss eine Anpassung durch einen Koppler vorgenommen werden (a). Dieser Koppler kann eine Glasschicht sein (b). Bei einem Ein-Grenzflächensystem ist die Wellenzahl der Plasmonen gegeben durch die Dispersionsrelation. Die Gleichung zeigt damit, dass Strukturen möglich werden, die kleiner als die benutzte Wellenlänge sind. Weiterhin können auch Gitter, gegeben durch eine periodische Struktur, als Koppler eingesetzt werden.

Kretschmann-Raether-Anordnung in Abbildung 1.1 (b) nur dann, wenn der Einfallswinkel größer ist als die Totalrefelexion $(k_x = k_0 \cdot \epsilon_m \cdot \sin \theta)$. Weiterhin folgt aus der vierten Maxwellgleichung für elektromagnetische Wellen (siehe hierzu Abbildung 3.17 und entsprechende Randbedinungen) und Gleichung (1.2) die Dispersionsrelation von SP:

$$k_{SP} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \tag{1.3}$$

Für eine genaue Ableitung sei auf Raether [5] verwiesen. Betrachtet an einem Beispiel bei einer gewählten Wellenlänge von 532 nm ist die Wellenlänge der SP 51% kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge. Somit können kleinere Strukturen als die benutzte Wellenlänge erzeugt werden. Diese Kopplung zwischen Licht und SP kann, wie im Beispiel verwendet, durch Glas erfolgen. Siehe hierzu auch Abbildung 1.1 (a) und die Überhöhung der Wellenzahl bei gleicher Frequenz ω_0 durch den Koppler Glas.

Die Eindringtiefe in das anliegende Medium wird durch die Wellenzahl k_z bestimmt und lautet bei der e^{-2} -Intensität: $\hat{z} = \operatorname{Re}(i \cdot k_z)^{-1}$. Der Imaginärteil von k_z gibt die sogenannte innere Dämpfung wieder. Die laterale Ausbreitung muss über die Dispersionsrelation der SP bestimmt werden und lautet: $\hat{x} = \operatorname{Re}(i \cdot k_x)^{-1}$. Hierzu sei auf weiterführende Literatur wie von Homula [7] verwiesen.

Weiterhin ist es auch möglich, die Wellenzahl des einfallenden Lichts durch einen Gitterkoppler zu vergrößern. Im Prinzip kann der Gitterkoppler auch durch eine Nanostruktur ersetzt werden. Hierfür müssen die Strukturen kleiner sein als die Hälfte der benutzten Wellenlänge. Damit können auch SP an nicht-periodischen Strukturen erzeugt werden [8].

Sind die SP an lokalen Punkten angeregt, lässt sich ihr Abstrahlverhalten durch das angrenzende Medium beeinflussen. Ist die periodische Struktur mit der gleichen Permittivität umgeben, kann das Licht auf der einfallenden Seite resonant mit der abgewandten Seite optimal koppeln [6]. Werden nun unterschiedliche Dielektrika für die einfallende und abgewandte Seite verwendet, wird das Abstrahlverhalten auf der abgewandten Seite gedämpft [9]. Weiterhin geht in der Bestimmung des Abstrahlverhaltens die Nanostruktur als wichtigster Faktor mit ein. Ist die Struktur periodisch, kann die Intensität mit Hilfe der Streutheorie bestimmt werden [10].

In der vorliegenden Arbeit werden die Intensitäten durch eine numerische Simulation (engl. Finite-Difference Time-Domain (FDTD)) bestimmt und der gesamte mehrschichtige Aufbau wird durch eine effektive Dielektrizitätszahl ϵ_{eff} beschrieben. Über diesen Zusammenhang kann die entsprechende SP-Wellenzahl für nicht-periodische Strukturen wie folgt bestimmt werden [11]:

$$k_{sp} = \operatorname{Re}\left(\sqrt{\epsilon_{eff}}\right) \cdot k_0 \tag{1.4}$$

Zum Beispiel beträgt die effektive Dielektrizitätszahl für ein Vier-Grenzflächensystem mit integrierter metallischer Nanostruktur, das in Kapitel 8 genauer erläutert wird, ϵ_{eff} =5,14. Damit lassen sich bei einer verwendeten Wellenlänge von 532 nm Strukturen von 235 nm erzeugen. Lässt man weiterhin solche SP-Wellen miteinander interferieren, werden Perioden von 166 nm bzw. Strukturen von 83 nm erzeugt. Diese Erzeugung von $\lambda/6$ -Strukturen durch SP-Interferenz zeigt, dass die SP-Wellen erhebliches Potenzial für die Nanolithographie haben.

Luo und Ishihara [1] verwendeten einen Aufbau, um lithographische Muster in einen negativen Fotolack auf einem Wafer zu erzeugen. Diese Art von Aufbau hatte ein direktes Anwendungsziel für die Miniaturisierung in der Halbleiterindustrie und die Möglichkeit der Wiederverwendbarkeit der Maske. Srituravanich et al. [2] konzentrierten ihre Bemühungen auf die Effizienz und umgaben die ebenfalls mit Elektronenstrahllithografie (engl. Electron Beam Lithography (EBL)) hergestellten Strukturen mit Polymethylmethacrylat (PMMA). Dieser sogenannte Spacer bewirkt, dass die SP auf der abgewandten Seite wieder abgestrahlt werden können, wenn die Metallschicht mit einem Material mit gleicher Permittivität umgeben sind.

Abbildung 1.2 zeigt exemplarisch den komplexeren Aufbau von Srituravanich sowie die Resultate der Ishihara-Gruppe. Die Ishihara-Gruppe verwendete einen Laser von 436 nm Wellenlänge und erhielt unter Verwendung eines Silberstreifens (100 nm-Periode) periodische Topographiereaktionen im Fotolack. Da die Maske nur eine 1/5-



Abbildung 1.2: Um die SP möglichst resonant an den periodischen Lochstrukturen (b: Aluminiumschichtdicke 80 nm, Periode 500 nm, Durchmesser 160 nm via EBL) anzuregen, wurde als Spacer PMMA verwendet, damit die Löcher mit der nahezu gleichen Permittivität umgeben sind (a). Nach der Belichtung $\lambda=365$ nm und Entwicklung des SU8-Fotolacks (c) zeigen Peaks an den Stellen der Löcher in der Größe von $\lambda/3$ (d). Die kleinsten Strukturen, die die Zhang-Gruppe mit der sogenannten plasmonischen Nanolithographie erzeugen konnte, war 40 nm bei einer Periode von 90 nm [2]. Auf den Spacer kann auch verzichtet werden, wie die Ishihara-Gruppe zuvor mit 100 nm-Strukturen durch SP-Interferenz gezeigt hat (e) und begründet ihre Vermutung mit einer numerischen Simulation (f) [1].

Öffnung bei einer Periode von 300 nm aufwies, mussten die Strukturen aufgrund einer SP-Interferenz entstanden sein. Die Gruppe erklärt die Strukturen mit einer numerischen Simulation an der Metalloberfläche.

Das Verfahren der Zhang-Gruppe kann dagegen als direkte Lithographie bezeichnet werden. Da die Zhang-Gruppe den SU8-Fotolack direkt auf den Spacer auftrug, konnte jede Probe nur einmal verwendet werden. Weiterhin lag der Imprint direkt am Ort des periodischen Nanolochs und wurde rückseitig mit einer gefilterten Quecksilberdampflampe bei 365 nm Wellenlänge beleuchtet. Trotz der verwendeten inkohärenten Quelle wurden Strukturen von 90 nm unter der Verwendung von 40 nm-Löchern in den Fotolack belichtet. Diese Vorarbeit half der Zhang-Gruppe, eine sogenannte Superlinse [12] zu entwickeln. Die Linse weist keinen negativen Brechungsindex auf: Ihre Beugungslimitierung wurde durch eine Verstärkung der evaneszenten Felder verbessert. Die Verstärkung und damit die Verbesserung der Abbildung erfolgte durch eine zusätzliche Silberschicht auf der PMMA-Schicht.

In den zitierten Arbeiten wurden immer permanente Strukturen in einem geeigneten Fotolack erzeugt. Die entscheidende Idee dieser Arbeit ist nun, die Rolle des polymerisierenden Fotolacks gegen eine isomerisierende Polymerschicht auszutauschen. Im Prinzip bedeutet dies, dass die Entwicklung des Fotolacks entfällt, die Strukturen unmittelbar beobachtet werden können und bei einer geeigneten Wahl des Polymers eine reversible Änderung der Oberflächenstruktur durch Photoisomerisation möglich ist. Ein sehr bekanntes Beispiel sind hierfür die sogenannten Azobenzolpolymere, die als Seitengruppen in eine Polymerkette integriert werden.

1.2. Photosensitive Polymere

Azobenzolderivate können durch Absorption eines Photons einen Übergang von der (thermodynamisch stabileren) trans-Konformation in eine (metastabile) cis-Konformation isomerisieren [13, 14, 15, 16]. Dieser photochemisch induzierte Übergang ist reversibel. Durch Stimulation mit Wärme oder Licht kann die Azobenzolgruppe in die thermodynamisch stabile trans-Konformation reisomerisieren, siehe hierzu Abbildung 1.3 (a). Die Änderungen der physikalischen Eigenschaften lassen sich am Beispiel des Azobenzolpolymers verdeutlichen. Seine Größe ändert sich fast um den Faktor zwei, damit benötigt das Molekül in der cis-Konfiguration mehr freies Volumen. Gleichzeitig ändert sich das Dipolmoment von 0 Debye im trans- zu 3 Debye im cis-Isomer. Wird das Azobenzolmolekül nun an ein Polymer gebunden, verändert dies die Eigenschaft der Photoisomerisation über mehrere Längenskalen [17]. Neben einer Reihe von Arbeiten zu Bulkmaterialen haben in den vergangenen Jahren besonders Azobenzol modifizierte dünne Polymerfilme das Interesse der Forschung auf sich



Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der E-Z- bzw. tran-cis-Isomerisierung eines Azobenzolpolymers [18] (a). Die Größe des Azobenzolpolymers ändert sich um nahezu Faktor zwei unter Belichtung λ_1 . Durch Temperaturänderung ΔT oder eine größere Wellenlänge λ_2 , lässt sich das Azobenzolpolymer reversibel in den trans-Zustand versetzen. Eine Rasterkraftaufnahme eines SRG, erzeugt durch ein Interferenzmuster [19], zeigt den Massentransport (Molecular Motion) als gehinderte Bewegung (Domain Motion) (b). Nur Azobenzolpolymere, die senkrecht zur Polarisation orientiert, sind vollziehen die Isomerisierung.

gezogen [18, 19].

Durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht mit einer inhomogenen Intensitätsverteilung, die mit Hilfe eines Interferenzmusters generiert werden, lassen sich sogenannte Surface Relief Gratings (SRG) erzeugen [20, 21, 22, 23], siehe hierzu auch Abbildung 1.3 (b). Hierbei findet eine topographische Veränderung des Films statt, bei der sich ein Muster von Rillen (Relief) ausbildet. Die Variation der Höhe des SRG folgt streng der räumlichen Variation der Belichtung. Bisherige Untersuchungen zeigen, dass die Ausbildung des Reliefs auf den Transport von Polymermaterial zurückzuführen ist. Je nach Art der Azobenzolpolymers wandern die Polymerketten entweder in Richtung hoher Lichtintensität oder genau umgekehrt in Richtung Intensitätsminima.

Grundsätzlich läuft der lichtinduzierte Prozess auf drei Ebenen ab [24]: 1. Die molekulare Bewegung (E-Z-Isomerisierung). Diese Bewegung findet lediglich statt, wenn die Polarisation des einfallenden Lichts parallel zum Übergangsdipolmoment des Azobenzolmoleküls steht. Somit werden die Azobenzole senkrecht an der Polarisation ausgerichtet und können durch eine zirkulare Polarisation wieder gleichmäßig verteilt werden. 2. Die Bewegung von Domänen. Hierzu können die Azobenzolpolymere an ein Polymerkette angebunden sein. Die Bewegung wird sozusagen behindert und es kommt zu einer Bewegung der Domänen. 3. Der makroskopische Materialtransport. Hierbei findet die Bewegung auf der makroskopischen Skala statt. Der extern erzeugte Gradient sorgt für einen massiven Materialtransport, der bis dato noch nicht eindeutig geklärt ist [22].

Der Massentransport der Polymerketten ist in zweierlei Hinsicht interessant: Zum einen befindet sich das Polymer bei praktisch allen Experimenten zu jedem Zeitpunkt in einem glasartigen Zustand. Ein Massentransport ist also zunächst nicht einfach zu verstehen. Des Weiteren ist interessant, dass durch die Belichtung und die damit verbundene Isomerisierung des Azobenzolmoleküls Bereiche mit periodisch variierendem chemischem Potenzial entstehen.

Die Verbindung zwischen Belichtungsintensität und den resultierenden Kräften ist bisher jedoch noch weitgehend unverstanden. Es ist beispielsweise noch nicht komplett verstanden, welche Phasenbeziehung zwischen der lokalen Belichtungsstärke und der Transportrichtung und -geschwindigkeit besteht. Es gibt sogar vereinzelt Berichte, wo sich der Transport noch nach Abschalten des Lichts fortsetzt, was sich mit den gängigen Mechanismen nicht einfach erklären lässt. Man kann subsumieren, dass zur Erklärung der Transportprozesse bereits eine ganze Reihe von Modellen vorgeschlagen wurde, doch können diese die Phänomenologie nicht vollständig erklären [25, 26, 27]. Die Modellierung bleibt unter anderem dadurch ungenau, dass die Stärke der Kräfte auf molekularer Skala nicht gut charakterisiert ist, und somit keine (quantitativen) Vergleiche zwischen Theorie und Experiment gezogen werden können.

Die Bewegung des Azobenzolpolymere lässt sich behindern, indem es an eine Polymerkette gebunden wird. Weiterhin lässt sich die Bewegungsfreiheit einschränken, in dem ein Ende zusätzlich kovalent an eine Oberfläche gebunden wird. Bei diesen sogenannten azobenzolmodifizierten Polymerbürsten lassen sich ebenfalls SRG-Experimente durchführen. Die hierbei endeckten neuartigen Phänomene könnten zu einem detailliertem Verständnis des Massentransports beitragen, wie Untersuchungen zeigen [28, 29]. Bei diesen Arbeiten wurde entdeckt, dass abhängig von den Belichtungsbedingungen permanente oder reversible Strukturen in die oberflächengebundenen Polymerschichten eingeschrieben werden konnten.

Bei Polymerbürsten sind die Polymerketten in hoher Pfropfdichte kovalent an ein festes Substrat gebunden. Dabei werden die Ketten durch gegenseitige sterische Beeinflussung, d.h. die räumliche Ausdehnung der Moleküle hat Einfluss auf den Verlauf der Reaktion, mehr oder weniger senkrecht zur Substratoberfläche stark gestreckt werden. Bei Belichtung mit Licht zeigt die Bürste zunächst ein Verhalten ähnlich den physisorbierten Filmen, d.h. das Polymermaterial wird aus Bereichen geringer Intensität in Bereiche hoher Belichtungsintensität transportiert, die Bürste bildet zunächst ebenfalls ein periodisches Relief aus. Nach anschließendem Waschen mit einem für die Polymerketten guten Lösungsmittel wird aus den Bereichen, aus denen das Material zurückgewichen ist, nahezu vollständig abgerissen. Zum einen ist hier die Stärke der aufgebauten Kräfte bemerkenswert. Immerhin sind einige Nanonewton erforderlich, um kovalente Bindungen wesentlich zu deformieren oder zu brechen. Aktiv müssen solche Kräfte beispielsweise in Lösung durch starke hydrodynamische Spannungen oder durch direkte Anwendung von sogenannten Sonden wie Spitzen eines Rasterkraftmikroskops oder optischen Pinzetten erzeugt werden. Die Charakterisierung des Kettenabrisses bietet mithin einen vielversprechenden Ansatzpunkt, um die Natur des Massentransports und mithin die Phasenbildung der Azobenzolpolymere selbst im Detail zu verstehen.

Der bisherige Forschungsstand zeigt die intensiven Bemühungen, um den Massentransport von Azobenzolmolekülen zu verstehen. Alle Gruppen versuchten mit externem erzeugtem Interferenzmuster, dem sogenannten Fernfeld, die Bewegung zu beeinflussen. Im folgenden Abschnitt liegt der Fokus der Betrachtung auf der Erzeugung eines Nahfelds und der Wechselwirkung mit dem Azobenzolmolekül. Im Idealfall könnte jedes Azobenzolmolekül als Sonde fungieren und die Intensität des Nahfeldes photochemisch abbilden.

1.3. Oberflächenplasmonen induzierter Massentransport

Weltweit gesehen sind die Gruppen, die mit Azobenzol induzierten Massentransport Nahfelder abbilden, überschaubar. Die Royer- bzw. die Bachelot-Gruppe arbeiten intensiv daran, die SP in der Kombination mit Azobenzol dazu zu benutzen, um optische Nahfelder unterhalb der Beugungsbegrenzung zu beobachten. Photochemisches Abbilden (photochemical imaging) ist eine Methode, um relativ schnell, ohne direkte Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probe, Nahfelder abzubilden. Es kann auch dazu benutzt werden, um fundamentale Fragen bezüglich der Stärke des molekularen Transports zu beantworten.

Der lichtinduzierte Massentransport erzeugt Topographieänderungen im Polymerfilm, die mit dem Rasterkraftmikroskop (engl, Atomic Force Microscopy (AFM)) gemessen werden [30]. Migrationen von Azobenzolmolekülen werden ausgelöst durch örtliche beschränkte Nahfelder, die zu einer topographischen Änderung an der Oberfläche des Polymerfilms führen. Die Gruppe war zuerst nicht daran interessiert, den Massentransport zu entschlüsseln, sondern die optischen Nahfelder ortsaufgelöst abzubilden und sie mit Simulationen zu vergleichen. Erst in einer späteren Veröffentlichung widmete sich die Gruppe dem Thema Massentransport bzw. den Reaktionen des Azobenzolmoleküls bezüglich angeregter Nahfelder [31, 32].

Ein Vergleich mit anderen Methoden wie der optischen Rasternahfeldmikrokopie (engl. Scanning Nearfield Optical Microscopy (SNOM)) zeigt, welches Potenzial die Nahfeldcharakterisierung durch eine lichtempfindliche Schicht hat. Die Auflösung bei SNOM ist im Wesentlichen gegeben durch die Geometrie der Sonde, d.h. der Aperturdurchmesser ist dass Auflösung bestimmende Element und nicht die verwendete Wellenlänge. Dieser Aperturdurchmesser liegt in der Regel zwischen 30 und 50 nm. Wichtiger, um den Unterschied zwischen den Methoden hervorzuheben, ist nicht die Auflösung, sondern das Nahfeld selbst. Durch SNOM wird das Nahfeld, das von Interesse ist, durch die Sonde modifiziert. Dies geschieht wegen einer Vielzahl von Wechselwirkungen, wie Dipol-Dipol-Kopplung oder Mehrfachstreuung zwischen Messsonde und Probe.

Wie dieser Prozess von Fehlabbildungen mit SNOM vermieden oder umgangen werden kann, zeigt ein Blick in die Entwicklung der photochemischen Bildgebung. Kawata [33] und André [34] haben als erste versucht, mit einem photosensitiven Polymer das optische Nahfeld abzubilden. Während diese Bemühungen erfolgreich gezeigt haben, dass topographische Änderungen durch Partikel funktionieren, war es ihnen nicht möglich, an die räumliche Auflösung der Rastersondenmethoden anzuknüpfen. Dies lag daran, dass Kawata lediglich die Partikel als Streumaske benutzte und sie in einem anschließenden Schritt wieder entfernen musste. Es blieb also immer noch bei der indirekten Bildgebung.

Erst durch die Integration der Nanostruktur in die Azobenzolschicht ist es gelungen, die Nahfelder direkt abzubilden. Diese Idee der Beleuchtung von innen wurde zwar von der Ishihara-Gruppe [1] und der Zhang-Gruppe [35] vollzogen, aber die Royer/Bachelot-Gruppe kombinierte den Aufbau als erste mit einer dünnen Azobenzolpolymerschicht [30]. Hierbei verfolgten sie das Prinzip, dass jedes Azobenzolmolekül als Sonde funktioniert und die Intensität des elektrischen Feldes abbildet. Zum ersten Mal konnten die optischen Nahfelder sowohl ohne optische Rastersonde als auch ohne zusätzlichen Entwicklungsschritt abgebildet werden. Diese Abbildungsmethode konnte als neues Werkzeug eingesetzt werden, um räumliche Informationen des Nahfelds großflächig von beliebigen Strukturen zu bekommen.

Die Abtastung der belichteten Probe erfolgt über ein AFM. Die Auflösung des AFM ist im Wesentlichen bestimmt durch die Spitzengeometrie, genauer gesagt durch den Spitzenradius. Dieser Radius ist typischerweise kleiner als 10 nm und kann durch spezielle Nanotube-Spitzen noch weiter unterschritten werden. Die Sensitivität der photochemischen Bildgebung durch SP liegt bei der Molekülgröße des Azobenzols selbst. Bei dieser Betrachtung befinden wir uns bei einem Ein-Molekül-Sensor, der ebenfalls Gegenstand intensiver Forschung ist [36].

Zusammengefasst hat die Nahfeldabbildung mit Azobenzolpolymeren die folgenden Vorteile: 1. Die topographischen Modifikationen des Polymerfilms können direkt nach der Belichtung mit einem AFM gemessen werden. Das Substrat muss nicht weiter chemisch behandelt werden, eine Entwicklung entfällt. 2. Der Polymerfilm kann durch ein entsprechendes Lösemittel entfernt werden, womit die Probe mehrmals verwendet werden kann, ohne die metallische Struktur zu verändern. 3. Bei diesem Verfahren treten keine elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen Probe und Sonde auf. Damit vermeidet diese Methode ein zu niedriges Signal-Rausch-Verhältnis, das sonst bei SNOM-Messungen auftritt.

Abbildung 1.4 soll exemplarisch einen Versuchsaufbau der Royer/Bachelot-Gruppe zeigen. Die silbernen Nanostrukturen wurden in einem separaten Schritt durch EBL auf Glas erzeugt. Im Gegensatz zu ihrer früheren Veröffentlichung [30] weisen die Nanostrukturen schärfere Kanten (Dreieckstruktur) auf und wurden zu sogenannten Fliegenschleifen (engl. Bow-ties) bzw. Hot-Spots (c) angeordnet [37]. Der sogenannte Nanospalt, also der Spalt zwischen den beiden Dreiecken, ist Ausgangspunkt einer komplexen Dipolstrahlung, die sich als negatives Bild im lichtempfindlichen Polymer abbildet (d). Ein direkter Vergleich mit den via diskreter Dipolnährung (engl. Discrete Dipole Approximation (DDA)) berechneten Felder zeigt, dass das DR1-Polymer teilweise eingefangen wird. Zur Begründung wird die x-Komponente herangezogen sowie der Betragsquadrat aus allen Feldkomponenten. Da das Azobenzolpolymer frei beweglich ist, ist der Massentransport von der Polarisation und somit von der Feldkomponente unabhängig. In weiteren Veröffentlichungen aus dieser Gruppe wird die Simulationen verbessert, indem FDTD mit der Monte-Carlo-Simulation kombiniert wird [31, 32]. Diese Methode soll die Änderung der Primitivität während der Belichtung mit einbeziehen.

Einen anderen Ansatz verfolgt die Royer/Bachelot-Gruppe durch SP-Interferenz [11]. An metallischen Gittern, die um eine ebene Metallfläche angeordnet sind, werden SP angeregt, die miteinander auf einer Ebene interferieren können. Siehe hierzu das Schema in Abbildung 1.4 (f). Das Konzept von 2004 stammt von den Vordenkern der SP-Interferenz [1, 2]. Diese Technik beinhaltet die Anregung von SP-Wellen an einer metallischen Maske, die im Kontakt mit einer lichtempfindlichen Schicht steht. Hier wurde nun der Fotolack durch ein DR1-Azobenzolpolymer ersetzt. Dieser Prozess ermöglicht Nanomuster ohne Restriktion zum Beugungslimit und der Fotolack bildet das gesamte Plasmonenfeld ab.

In ihren Untersuchung von 2007 [11] benutzte die Royer/Bachelot-Gruppe EBL, um die Gitterstrukturen von 20 nm Tiefe in PMMA zu schreiben und um sie anschließend mit 50 nm Silber und Azobenzolpolymer zu beschichten. Die angeregten Felder wurden durch ein semi-analytisches Modell gekoppelter elektromagnetischen Moden (engl. Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA)), berechnet. Mit diesem Modell konnte die Gruppe ausschließlich die Interferenzmuster bei idealen Strukturen auf der Ebene er-



Abbildung 1.4: Metallische Nanostrukturen auf Glas (a, c) bedeckt mit einem lichtempfindlichen Polymer (b, engl. Azobenezene Disperced Red 1). Unter Lichteinfluss entstehen die signifikanten SP-Überhöhungen direkt an den Nanostrukturen (d). Das hier verwendete Azobenzolpolymer hat die Eigenschaft, dass es sich an dem Minimum der Intensität ausrichtet. Am Kontaktpunkt der metallischen Dreiecke der sogenannten Hot-Spots bilden sich besonders deutlich die SP-Überhöhungen aus. Mit der diskreten Dipolnährung DDA wurde die Feldintensität simuliert (e) [37]. Durch ein Gitter können SP erzeugt werden, die auf einer Ebene miteinander interferieren können (f). Damit können mit dem in (g) gezeigten Gitter noch komplexere Strukturen (h) im Azobenzolpolymer erzeugt werden [11].

klären.

1.4. Anwendung von funktionalen nanostrukturierten Polymerfilmen

Bisher wurde die Erzeugung von hochauflösenden Nahfeldern, die in einem lichtempfindlichen Polymer sichtbar werden, diskutiert. Mit der genauen Kenntnis der Intensität, die diesen Massentranport verursacht, bekommt man einen genauen Einblick über die physikalischen Abläufe in der lichtempfindlichen Schicht. Sind die Felder zum Beispiel durch ein Experiment mit einer Azobenzolpolymerschicht bekannt, könnten die Nanostrukturen zur Ablagerung oder Anordnung von Molekülen dienen.

Entsprechende theoretische Vorarbeiten, um neutrale Moleküle mit SP-Interferenz abzulagern, wurden von der Zhu-Gruppe [38] erarbeitet. Ein entsprechendes schematisches Diagramm zeigt Abbildung 1.5 (a). Zwei eindimensionale Silberdoppelschlitze werden dazu eingesetzt, um SP-Polaritionen zu erzeugen, die sich entlang der Silberschicht ausbreiten und ein Interferenzmuster erzeugen. Diesen Aufbau hat die Gruppe benutzt, um Moleküle auf der sub-100 nm-Skala zu fokussieren. Begründet wurde diese Ablagerung von Formaldehyd-Molekülen mit einer Monte-Carlo-Simulation in Kombination mit einer FDTD-Software (CST Microwave Studio). Die neutralen Moleküle



Abbildung 1.5: Die Generierung eines Gradienten ist eine notwendige Bedingung, um Partikel zu verschieben oder gezielt anzulagern. Monte-Carlo-Simulationen kombiniert mit einer numerischen Simulation zeigen, dass durch elektrische Wechselfelder durch SP-Interferenz bzw. SP-Polaritonen erzeugt sind (a), neutrale Moleküle durch den AC-Stark-Effekt gezielt abgelagert werden könnten (b) [38].

erfahren eine optische Dipolkraft, die proportional zum räumlichen Gradienten der Lichtintensität ist (AC-Stark-Effekt). Mit diesem Verfahren konnte die Zhu-Gruppen die räumliche Verteilung von Molekülen bei einer SP-Wellenlänge von 530 nm bestimmen, siehe Abbildung 1.5 (b). Weiterhin könnte der Aufbau auch zur Anordnung von Quantengasen, Kolloids und biologischen Zellen dienen. Im Hinblick auf eine experimentelle Realisierung könnte die hergestellte Nanostruktur mit einem Azobenzolpolymer beschichtet werden. Die nach der Belichtung mit dem AFM gemessene Periode könnte viel genauer auf SP-Wellenlänge geschlossen werden. Denn die gemessene Periode schließt auch Rundungen an den Kanten und die Rauheit des Metalls ein.

Das gezielte Ablagern von neutralen Molekülen durch optische Kräfte stellt ein zu realisierendes Experiment dar (abgesehen vom Formaldehyd-Molekül-Strahl bei 0.63 K). Ein weiteres naheliegendes Experiment zur Verschiebung von Partikeln liegt in der Polymerschicht selbst. Das Azobenzolpolymer selbst vollzieht eine behinderte Bewegung und es kommt zu einer Bewegung von sogenannten Domänen (siehe hierzu auch Kapitel 1.2). Liegt nun ein Partikel auf dem Azobenzolpolymer, wird es durch die Domänenbewegung mit einbezogen.

Das Konzept, dass die Oberfläche selbst die Bewegung verursacht, wurde bereits früher von Santer und Rühe [39] im Zusammenhang mit oberflächengebundenen Polymeren vorgeschlagen. Darin wird der Ansatz beschrieben, durch funktionale Polymersubstrate die Bewegung adsorbierter Nanoobjekte zu ermöglichen. Hierzu gehört auch, ihre Manipulation und Anordnung auf Oberflächen zu unterstützen oder zu beschleunigen oder ganze Ensembles von Teilchen simultan zu bewegen. Der Kerngedanke ist dabei, die Polymersysteme derart rekonfigurierbar zu machen, dass durch definier-



Abbildung 1.6: Bewegung von adsorbierten Nanopartikeln ist möglich, wenn die entsprechende Topographie reversibel geschaltet werden kann. Ein Ansatz hierzu ist Nanophasenseparation von oberflächengebundenen Polymerbürsten (a-b, engl. mixed brushes), die durch eine sogenannte gutes und schlechtes Lösungsmittels stabil schalten lassen. Diese Methode ermöglicht eine Verschiebung über die Distantanz von 1 μ m nach 50 Schaltzyklen (c) [41]. Für die effiziente Handhabung eines solchen Verfahrens ist der Austausch von Lösungsmitteln jedoch unhandlich. Es ist daher wünschenswert, Topographieänderungen durch einfachere Stimuli auszulösen. Nun könnten solche lichtempfindliche Bürsten auch mit Oberflächenplasmonen angesteuert werden und damit eine noch vielseitigere Anwendung finden. An der Erarbeitung dieser Grundlagen setzt die vorliegende Dissertation an.

te Stimuli Eigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Topographie und Oberflächenenergien auf der Nanometerskala beeinflusst und verändert werden können. Die Topographieänderungen müssen hierbei in der Größenordnung der adsorbierten Objekte liegen [40, 39].

Diese lokalen Fluktuationen können dazu genutzt werden, um mechanische Kräfte auf die adsorbierten Nanoobjekte auszuüben. Im Allgemeinen stellen Polymersysteme dabei die geeignete Materialgruppe dar, da sie bezüglich biologischer, chemischer und physikalischer Funktionalität ein breites Spektrum von Verträglichkeiten zur Verfügung stellen [41]. Insbesondere Polymerbürsten bieten hierzu eine Reihe vielversprechender Ansätze. Durch Nanophasenseparation innerhalb eines dünnen Films lassen sich topographische Variationen in der Oberflächenenergie und in der Zusammensetzung auf der Nanometerskala erzeugen. Übergänge zwischen verschiedenen Phasen können durch Temperaturunterschiede oder effektiver durch Änderungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels erreicht werden [42, 43, 44].

Anhand einer brownschen Bewegung eines Nanopartikels soll die Partikelverschie-

1. Einleitung

bung durch Bürsten exemplarisch erläutert werden [41]. Abbildung 1.6 (a) zeigt schematisch den Aufbau einer sogenannten Zwei-Block-Bürste, d.h. zwei verschiedene Polymerketten, die sich durch ihre Homopolymere unterscheiden. Durch ihren unterschiedlichen chemischen Aufbau reagieren sie verschieden auf sogenannte gute und schlechte Lösungsmittel (Lösungsmittelqualität). Diese Lösungsmittel haben zur Folge, dass sich die Bürsten in unterschiedlicher Länge von der Oberfläche strecken. Eine Topographie einer unbehandelten Oberfläche ist in Abbildung 1.6 (b) dargestellt. Werden die Lösungsmittel nun zyklisch geändert, hat das eine Topographieänderung zur Folge und damit kann die Position eines absorbierten Partikels manipuliert werden, siehe Abbildung 1.6 (c).

2. Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit soll die Aktuation dünner photosensitiver Polymerfilme auf der Nanometerskala als Antwort auf optische Stimuli untersucht werden. Hierzu werden optisch aktive, metallische Nanostrukturen in den Polymerfilm integriert. Die Metallstrukturen fungieren dabei als Nanoantennen, in denen Oberflächenplasmonen (SP) angeregt werden können.

Das evaneszente Nahfeld der SP-Schwingungen erzeugt bei geeigneter Wahl der Metallstrukturen Intensitätsmuster mit hoher räumlicher Auflösung. Diese Intensitätsmuster sollen im darüber befindlichen photosensitiven Film zu Strukturänderungen führen. Durch Variation von Polarisation oder Wellenlänge soll die Intensitätsverteilung und damit die Struktur reversibel ein- und ausgeschaltet werden können.

Für die experimentelle Umsetzung bedeutet dies, dass die optischen Elemente in ihren Abmessungen Dimensionen aufweisen müssen, die kleiner sind als die halbe Wellenlänge der zur SP-Anregung verwendeten elektromagnetischen Wellen. Nur auf diese Weise können SP erzeugt werden, deren Intensitätsverteilung unterhalb der Beugungsbegrenzung liegt. Weiterhin soll durch unterschiedliche Geometrien der Nanoantennen das Abstrahlverhalten der SP beeinflusst werden. Insbesondere soll die Metallstruktur so angeordnet werden, dass die sekundär erzeugten SP-Wellen im Bereich des photosensitiven Films interferieren. Die angeregten Nahfelder sollen den aufliegenden Film derart beeinflussen, dass sich die Intensitätsverteilung in der Morphologie widerspiegelt. Die optische Ansteuerung dieses sogenannten Metamaterials soll rückseitig erfolgen, damit die dem Film abgewandte Seite für weitere Experimente genutzt werden kann. Abbildung 2.1 zeigt das Konzept in einer schematischen Darstellung.

Im Gegensatz zur direkten Belichtung des Films mit Interferenzmustern (wie etwa bei Surface Relief Gratings, SRG) ergeben sich in dieser neuartigen Konfiguration mehrere Vorteile: (i) Das einfallende Fernfeld wird vollständig abgeschirmt und beeinflusst den photosensitiven Film praktisch nicht. (ii) Es ist lediglich eine homogene externe Belichtung erforderlich, der Intensitätsverlauf wird hauptsächlich durch die Metallstrukturierung bestimmt. (iii) Die Variation der Intensität erfolgt auf einer Nanometerskala unterhalb der Beugungsgrenze des verwendeten Lichts. (iv) Durch Variation der Polarisation oder Wellenlänge in Kombination mit der reversiblen Schaltbarkeit können unterschiedliche lokale Strukturierungen erfolgen.

In dieser Arbeit soll die Charakterisierung der Topographieänderung der photosensitiven funktionalen Polymerfilme als Funktion mehrerer Parameter erfolgen. Zu den Parametern gehören sowohl Belichtungseigenschaften (Wellenlänge und Polarisation), als auch die Art des Metalls sowie Größe und Form der metallischen Nanostrukturen.



Abbildung 2.1: Schema des photosensitiven Polymerfilms mit integriertem Metallgitter. Durch Belichtung mit einer bestimmten Wellenlänge werden Oberflächenplasmonen (SP) angeregt. Hierbei wird die SP-Wellenlänge durch die Gitterperiode und -struktur bestimmt. Die Abbildung zeigt, wie sich die resultierende Intensitätsverteilung zu der entsprechenden Topographieänderung verhält. Die Topographieänderung erfolgt reversibel und kann anschließend wieder gelöscht werden. Durch Variation der Wellenlänge, Polarisation, Gitterperiode (Periode p=a+b) oder Gitterstruktur werden unterschiedliche SP-Abstrahlungen erzeugt, die letztendlich zu unterschiedlichen Topographiemustern führen.

Außerdem soll untersucht werden, ob die Schichtdicke des Polymers die Verteilung der Nahfeldintensität beeinflusst.

Die Darstellung der Ergebnisse dieser Untersuchung gliedert sich wie folgt: Nach der Beschreibung des Experiments in Kapitel 3 konzentriet sich Kapitel 4 auf die reversible Nanostrukturierung und zeigt deren Stabilität und Funktionalität. Kapitel 5 befasst sich verstärkt mit den optisch induzierten Abläufen in der hybriden Nanostruktur unter besonderer Berücksichtigung der Nanoantennen. Kapitel 6 zeigt den Einfluss der Schichtdicke des photosensitiven Polymers auf den darin induzierten Massentransport. Kapitel 7 erläutert die SP-Felder, die an einem Nanoloch angeregt werden und durch Polarisationsvariationen manipuliert werden können. Kapitel 8 erläutert die SP-Interferenz an einem Gitter und deren Modulation durch Variation der Schlitzform. Im nachfolgenden Kapitel 9 wird die SP-Interferenz bei unterschiedlicher Wellenlänge, Polarisation und Polymerschichtdicke betrachtet. Abschließend wird in Kapitel 10 die Bewegung eines Nanoobjekts durch den Polymermassentransport beschrieben.



3. Experimenteller Teil

Zentraler Teil der Dissertation ist der Versuchsaufbau bestehend aus dem Lasersystem gekoppelt mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM). Mit den speziell hierfür entwickelte *in-situ*-Messungen ist es möglich, Abläufe in Echtzeit und mit atomarer Auflösung zu beobachten. Um Felder unterhalb der Beugungsbegrenzung anzuregen, wurden Nanostrukturen aus Metall mit zwei verschieden Methoden hergestellt. Mit einer Maske aus kolloidalen Partikeln konnten Nanoantennen und Nanolöcher unterschiedlicher Größe produziert werden. Umgekehrt funktionierte es auch, indem in einer vorhandenen Metallschicht lithographisch Muster erzeugt wurden. Um letztendlich smarte Oberflächen herzustellen, wurden die Nanostrukturen mit einem lichtempfindlichen Polymer benetzt. Durch numerische Simulationen (FDTD-Methode), wird die Entwicklung des Versuchsaufbaus und die Nahfelder der Nanostrukturen ermittelt. Außerdem werden die erhaltenen Resultate erklärt.

3.1. Experimenteller Versuchsaufbau

Der experimentelle Versuchsaufbau ist in zwei Teile gegliedert: 1. der optische Aufbau, siehe hierzu Kapitel 3.1.1, und 2. das AFM, siehe hierzu Kapitel 3.1.2. Beim optischen Aufbau bzw. bei der Planung des Lasersystems wurde auf einen kollimierten Gaußstrahl sowie eine gute Langzeitstabilität bezüglich Intensität, Frequenz und Kohärenz Wert gelegt. Damit entspricht der Aufbau im etwa den Anforderungen aus der Laserlithographie. Anschließend wird die *in-situ*-Messung und die Wahl des Cantilevers erläutert.

3.1.1. Optischer Aufbau

Für die rückseitige Belichtung der Proben ist ein Lasersystem notwendig, das über einen längeren Zeitraum stabil ist. Die Anforderungen an den optischen Aufbau sind vergleichbar mit einem Aufbau für Laserinterferenz, d.h. der optische Tisch ist durch seine hohe Masse gedämpft und befindet sich in einem Raum mit konstanter Temperatur. Die Anforderung an die Stabilität der Laser bezüglich Bandbreite und Kohärenz sind bei der Anregung von SP nicht so hoch wie bei Laserinterferenz. Hier ist eine Bandbreite von rund 200 THz und Kohärenzlänge von 1 cm ausreichend. Eine ausführliche Abhandlung über Grundlagen über Lasertechnik findet sich in Pedrotti [45].

Es wurden zwei Laserwellenlängen UV¹ 375 nm und grün² 532 nm gewählt, um die Proben in einem relativ breiten Spektrum zu belichten. Durch die sich deutlich unterscheidende Dispersion der metallischen Nanostrukturen bei den genannten Wellenlängen können damit zwei unterschiedliche Abstrahlverhalten von SP beobachtet werden. Weiterhin war es für den Aufbau wichtig, dass zwischen den Wellenlängen und Polarisationen ohne mechanische Störung umgeschaltet werden konnte. Die Umschaltung zwischen den Wellenlängen geschah über eine Verschlussklappe (Shutter S), die Einstellung der Polarisation erfolgte über ein $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte.

Um die beiden Wellenlängen in den gleichen optischen Strahlengang zu integrieren, war ein dichromatischer Spiegel³ (Dichroic Mirror, DM) notwendig. Der gesamte Lichtplan ist in Abbildung 3.1 aufgezeichnet. Der dichromatische Spiegel legt damit die Position der Laser fest, da der Spiegel für die grüne Wellenlänge transmitiv und für die UV Wellenlänge reflektiv ist.

Der optische Aufbau bis zu dem dichromatischen Spiegel ist nun für beide Wellenlängen λ gleich und wird im Folgenden allgemein beschrieben: Um den Strahl an

¹Laser 2000, Laserdiodenmodul, 375 nm, 15 mW.

 $^{^2 \}rm Newport,$ Dioden gepumpter Festkörperlaser, $532\,\rm nm,\,15\,\rm mW.$

³Thorlabs, Longpass Dichroic Mirror, DMLP425.



Abbildung 3.1: Schema des *in-situ*-AFM-Aufbaus mit separater Laserbelichtung. Die Probe wird von der Rückseite beleuchtet, womit die Dynamik des photosensitiven Polymers direkt und an der gleichen Stelle vermessen werden kann. Die Nanostrukturen erzeugen bei Belichtung komplexe Nahfelder. Die resultierenden Felder werden an der Polymer-Luft-Grenzfläche als Topographie zeitabhängig aufgezeichnet. Die Topographieänderungen liegen unterhalb der Beugungsbegrenzung und können bis zu 10 nm aufgelöst werden. In Strahlenrichtung: Diodenlaser DL (375/532), Shutter S, Verzögerungsplatte $\lambda/2$, Spiegel M, Pinhole PM, Strahlteilerwürfel BCS, Dichromatischer Spiegel DM, Polarisation TM, Probe S und Rasterkraftmikroskop AFM.

die Ein-Zoll-Optik anzupassen, durchläuft er zuerst einen sogenannten Beam-Walk bestehend aus zwei Spiegeln. Durch das iterative Einstellen beider Spiegel wird der Strahl am Zentrum des Pinholes ausgerichtet. Eine genau Beschreibung dieser Handgriffe findet sich im Thorlabs-Handbuch [46].

Anschließend wird der Strahl durch einen räumlichen Filter⁴ geleitet, um Intensitätsschwankungen aus dem gaußschen Strahl zu filtern. Hierfür wird der Strahl durch eine Apertur fokussiert, die nur 30 % größer ist als der Strahl selbst. Die dazugehörige Fokussierungslinse f und Apertur bzw. Pinhole D ergibt sich aus der Beugungsbegrenzung:

$$D = \frac{\lambda \cdot f}{\omega_0},\tag{3.1}$$

dabei beschreibt ω_0 den einfallenden Strahlenradius bei e⁻²-Intensität. Eine nachfolgende Apertur (nicht eingezeichnet) filtert die höheren Ordnungen.

Um einen rund 7 μ m breiten Strahl durch eine 10 μ m breite Apertur zu fokussieren, ist die Pinhole-Optik auf einem 4-Achsen-Tisch⁵ gelagert. Durch ein weiteres Iterationsverfahren aus 4-Achsen-Tisch, Pinhole-Halterung und Fokussierungslinse wird der Strahl bis zum Maximum der Ausgangsintensität eingestellt.

Die Strahlengröße wurde auf rund 1 cm festgelegt; hierfür wurde die Kollimierungslinse entsprechend gewählt. Eine genaue Ausrichtung der Kollimierungslinse ist für die Schärfentiefe des gaußschen Strahls wichtig. Die Schärfentiefe gibt den Bereich an, bei der mit ebenen Wellen gerechnet werden kann; dieser wird über die doppelte Rayleigh-Länge $z_R = \pi \cdot \omega_0^2 \cdot \lambda^{-1}$ bestimmt. Experimentell wird die Schärfentiefe bestimmt, indem der Strahl eine möglichst weite Strecke kollimiert durchläuft. Dabei wird u.a. aus der Änderung des Strahlenradius ω_0 die Schärfentiefe bestimmt. Die hier bestimmte Schärfentiefe beträgt rund 1,5 m und übertrifft damit den Strahlengang bis zur Probe. Mehr Details bezüglich Gauß-Strahlen findet sich in den folgenden Arbeiten [47, 45].

Die Polarisation und deren Umschalten spielt für das Experiment eine wichtige Rolle. Hierfür wurden Strahlteilerwürfel⁶ (engl. Beam Cube Splitter, BCS) wegen ihrer hohen Polarisationsgenauigkeit (rund 1:1000) eingesetzt. In der Kombination mit den $\lambda/2$ -Verzögerungsplatten kann die Polarisation entsprechend eingestellt werden. Die Polarisationskomponenten sind wie folgt definiert: Verläuft die elektrische Komponente parallel zur Tischebene, spricht man p- bzw TM-polarisiert. Verläuft die elektrische Komponente senkrecht zur Tischebene, spricht man von s- bzw. TE-polarisiert.

⁴Thorlabs, Spatial Filter System, KT310.

⁵Melles Griot, Four-Axis Device Manipulators, 17 AMT 001/D.

⁶Melles Griot, UV Polarizing Beamsplitter Cube, 375 nm: UPBS-375-050 und 532 nm: BSD-450-650-050.

Nachdem der Strahl vorbereitet wurde, wurde er über einen Breitbandspiegel rückseitig auf die Probe gelenkt. Bevor mit dem AFM gemessen werden konnte musste der Strahl noch ausgerichtet werden. Dies erfolgte in einem ersten Schritt durch zwei Blenden, die anstatt des AFMs im Strahlengang platziert (nicht abgebildet) werden. Mit einem entsprechenden Iterationsverfahren aus AFM-Ebene und Spiegel wurde der Strahl ausgerichtet. Nachdem das AFM eingebaut war, musste die Probe senkrecht zum Strahl eingestellt werden. Die Ausrichtung erfolgte über die Reflexion des Strahls an einer Dummy-Probe und das systematische Anfahren der Probe an den Cantilever. Erst als der Strahlengang der einfallenden mit dem reflektierten Strahl übereinstimmte, war die Probe ausgerichtet. Mit diesem Verfahren war sichergestellt, dass der Einfallswinkel Null beträgt.

3.1.2. AFM und Cantilever

Das für den *in-situ*-Versuchsaufbau verwendete AFM⁷ hat den Vorteil, dass der Cantilever auf einem Piezo gelagert ist und damit die Probe, die sich im Strahlengang befindet, nicht bewegt wird. Weil sich der piezoelektrische Scanner am Cantilever befindet, ist die maximale Scanfläche relativ klein und hier auf 30 µm beschränkt. Typischerweise wurde in dieser Arbeit ein Scanbereich von 3-10 µm verwendet. Um AFM-Artefakte auszuschließen, wurden die Proben teilweise auch unter einem alternativen AFM, dem sogenannten ex-situ-AFM⁸, gemessen. Der maximale Scanbereich beim ex-situ-AFM liegt bei 150 µm.

Bei den AFM-Messungen ist die Wahl des Cantilevers und die damit verbundene Spitze wichtig. Die Spitze selbst bestimmt im Wesentlichen das Auflösungsvermögen. Der sogenannte Spitzenradius ist bei den hier verwendeten Spitzen <10 nm. Weiterhin ist es erstrebenswert, möglichst kleine Cantilever und mit hoher Resonanzfrequenz zu verwenden, da diese eine höhere Güte und einen kleineren systematischen Fehler durch geringere Verbiegung aufweisen.

Dieses Verhältnis aus weichem Cantilever und kleiner Abmessung war hier aber wegen der Strahlengröße des Lasers nicht möglich. Um das weiche Azobenzolpolymer und die Messbarkeit mit dem AFM zu berücksichtigen, wurde ein Cantilever mit einer Federkonstante von rund 20 Nm^{-1} bei einer Resonanzfrequenz von rund 200 kHzgewählt⁹. Für die Messungen der harten Materialien wie Glas, Silizium oder Metall wurde ein Cantilever mit kurzen Abmessungen ($125 \,\mu\text{m}$), mittlerer Federkonstante ($42 \,\text{Nm}^{-1}$) und hoher Resonanzfrequenz ($330 \,\text{kHz}$) gewählt¹⁰.

⁷Agilent, Molecular Imaging, Picoscan.

⁸Digital Instrument (heute Brucker) Nanoscope IIIa.

⁹App Nano, Long Cantilever Probes Model-ACL, APP-ACL.

¹⁰Nanosensors PPP-NCH.

3. Experimenteller Teil

Die Überprüfung der lateralen Auflösung der Mikrographen erfordert ein großes Maß an Erfahrung. Bei unsachgemäßer Steuerung kann die Spitze schnell stumpf werden oder durch Adhäsion können sich Partikel an der Spitze ansammeln. Die Verformungen oder Ablagerungen an der Spitze spiegeln sich in einem Meßartefakt wider. Diese Artefakte können nur durch Vergleichsproben bzw. -stellen identifiziert werden. Als Beispiele dienten Kristalle, die als Nebenprodukt bei der Polymerherstellung anfallen, mit einem Durchmesser von >2 nm als Referenzstelle, um die Qualität der Spitze während der Messung zu überprüfen. Die Messungen selbst wurden alle im Tapping-Mode durchgeführt.

Der Versuchsaufbau in Abbildung 3.1 ließ sich nicht nur zum *in-situ*-Scannen verwenden, sondern auch, um das Elastizitätsmodul *in-situ* zu messen. Dieser Messmodus soll ausführlicher im Anhang C besprochen werden.



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung, um hexagonale Nanostrukturen herzustellen. Eine Monolage von Partikeln mit $a_p=200 \text{ nm}$ Durchmesser (1) wird als Maske benutzt (2), um großflächig periodische Nanostrukturen auf Glas aufzubringen (3). Die hexagonale Struktur besteht aus kurzen p_s - und langen p_l -Perioden. Abschließend wird das Azobenzolpolymer aufgeschleudert (4). Der Prozess wird auch zur Herstellung von Nanolöchern benutzt. Hierbei muss Schritt (1) durch eine Monolage mit vergrößerten Abstand zwischen den Partikeln ersetzt werden.

3.2. Kolloidale Lithographie

Nanopartikel werden im Folgenden als Maske benutzt, um metallische Nanostrukturen zu erzeugen. Hierfür wurden die Partikel als Monolage auf das Glassubstrat aufgebracht, anschließend mit einer dünnen Metallschicht bedampft und danach wurden die Partikel wieder entfernt. Durch lokale Defekte wurden eine Vielzahl von Nanostrukturen erzeugt, die sich in unterschiedlicher Richtung auf der Glasoberfläche anordneten.

3.2.1. Herstellung der Nanostrukturen durch CL

In dieser Arbeit wurden metallische Nanoantennen durch kolloidale Lithographie (engl. Colloidale Lithography (CL)) hergestellt. Das bei der CL entstehende Hexagon weist eine kurze-Periode $p_s=a_p\cdot 3^{-1/2}$ und eine lange-Periode $p_l=2\cdot p_s$ auf, was mit der Partikelgröße a_p und zusammenhängt, siehe hierzu Abbildung 3.2. Die Größe der Partikel wurde auf $a_p=200 \text{ nm}$ festgelegt, womit Nanostrukturen zur SP-Erzeugung in einem breitem Lichtspektrum zur Verfügung standen. Durch Simulationen über ein breites Spektrum von Perioden stellte sich heraus, dass die Periode zum mindest kleiner sein sollte als die verwendete kleinste Wellenlänge, also <375 nm. Die SP-Bedingung, dass die Apertur $a < \lambda/2$ ist, wurde hier ebenfalls berücksichtigt. Die SP-Anregung ist auch von der Dicke des Metalls und der Wahl des Materials selbst abhängig (siehe dazu Anhang A).

Die Monolagen wurden in dieser Arbeit durch zwei Verfahren hergestellt: 1. Aufschleudern: Die in einer Flüssigkeit gelösten Partikel werden durch eine Rotationsbeschichtung aufgetragen. 2. Tauchbeschichtung: Substrat wird durch eine Grenzfläche mit Kolloids geführt.

3. Experimenteller Teil

Als Substrat wurde hier Glas¹¹ verwendet, dass vor der Anwendung mit Piranhasäure¹² und destilliertem Wasser gereinigt wurde. Durch verschiedene Drehgeschwindigkeiten konnten die in Wasser gelösten Partikel¹³ als Monolage aufgebracht werden, siehe hierzu das Schema in Abbildung 3.2. Durch die Wahl einer bestimmten Drehgeschwindigkeit konnten die Partikel entweder zufallsverteilt werden oder Regionen von hexagonalen Strukturen formen. Beide Arten von Monolagen kamen in dieser Arbeit zur Anwendung. Waren die Partikel in einem großen Abstand auf dem Substrat verteilt, eigneten sie sich als Maske für ein Nanoloch. Formten die Partikel eine geschlossene Monolage, konnten die Strukturen als Maske für Nanoantennen genutzt werden. Das Schema in Abbildung 3.2 beschreibt die weiteren Schritte der Bedampfung¹⁴ des Metalls und das Abziehen durch einen Tesa-Filmstreifen. Anschließend wurde das Azobenzolpolymer durch Aufschleudern aufgebracht.

Beim Aufschleudern ist die Fläche mit geschlossener Monolage relativ gering; deshalb wurde die Tauchbeschichtung verwendet, bei der sich die Monolage nahezu über das ganze Substrat aufbringen ließ. Abbildung 3.3 zeigt hierfür den schematischen Aufbau. Hierzu wurden oberflächenmodifizierte Partikel verwendet, die durch Epoxypropyl-Metacrylat (EPMA) hydophiler wurden¹⁵ und sich in einer Wasser-Hexan-Grenzfläche als eine Monolage ablagerte [48].

In einem Becherglas wurde im Verhätlnis 1:1 eine Hexan-Wasser-Grenzfläche gebildet. Zwischen dieser Grenzfläche wurden 5 μ L der in Ethanol gelösten Partikel injiziert. Anschließend wurde das Glassubstrat maschinell¹⁶ durch die Grenzfläche geführt. Bei einer Geschwindigkeit von 10 mm min⁻¹ konnte die Monolage gleichmäßig auf das Glassubstrat übertragen werden. Durch einen gleichmäßigen Stickstoff-Strom wurde die Probe anschließend vorsichtig getrocknet. Die Partikel, die sich auf der Rückseite ablagerten, wurden abgewischt.

3.2.2. Nanoantennen

Nachdem die Monolage kolloidaler Partikel bedampft und entfernt ist bleibt eine komplexe metallische Nanostruktur. Die doppelte Periode durch das Hexagon zeigt sich als wiederkehrendes Muster. Die Partikel ordnen sich zu nahezu perfekten hexagonalen Strukturen zusammen, die als Cluster zusammengefasst werden können. Wahrscheinlich durch äußere Einflüsse während des Herstellungsprozesses, wie ungleichmäßiges

 $^{^{11} \}mathrm{HellmaOptic},$ Silizium
dioxid, $0.5\,\mathrm{nm}$ RMS Rauheit an $10\,\mu\mathrm{m}^2.$

 $^{^{12}\}mathrm{Piranhas} \ddot{\mathrm{a}}\mathrm{ure:}~\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$ und $\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ im Verhältnis 3:1 für 2 Stunden.

 $^{^{13}{\}rm Micromod}$ Partikeltechnologie, micromer, plain, 200 nm, Lösung: Wasser, $25\,{\rm mg\,ml^{-1}}.$

¹⁴Tectra GmbH, Minicoater, Druck 10⁻⁶ mbar, Schichtdickenmessung durch Schwingquarz.

 $^{^{15}{\}rm Micromod}$ Partikeltechnologie, micromer, PS-EPMA, 200 nm, Lösung: Alkohol, $25\,{\rm mg\,ml^{-1}}.$

 $^{^{16}\}mathrm{Zwick}$ GmbH & Co. KG, ZHU zwicki-Line 0.2/Z2.5.



Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung. Das durch Piranhasäure gereinigte $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Glassubstrat wurde maschinell in der Pfeilrichtung durch eine Hexan-Wasser-Grenzfläche geführt. Zwischen der Grenzfläche befinden sich oberflächenmodifizierte Latex-Partikel mit einem Kerndurchmesser von 200 nm. Durch die Modifizierung der Partikeloberfläche mit EPMA wurden die Partikel hydrophiler und lagerten sich an der Hexan-Wasser-Grenzfläche als Monolage an. Mit dem Durchführen des Substrats durch die Grenzfläche konnte die Monolage auf das Glassubstrat übertragen werden.

Verdunsten des Lösungsmittels, führt dies zu einem Versatz zwischen den Clustern. Dieser Versatz führt zu Nanostäben und innerhalb der Cluster zeigen sich Nanopunkte.

Die Nanostrukturen entsprechen in ihrer Form einer gaußschen Glocke bzw. einer Normalverteilung. Die freistehenden Nanopunkte werden daher durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$y(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A}{w'} \exp\left(-\frac{2}{w'^2}(x-x_0)^2\right)$$
 mit (3.2)

$$A = h w' \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$
 und (3.3)

$$w' = \frac{w}{\sqrt{\ln 4}} \tag{3.4}$$

Dabei gibt y(x) die Gaußglocke wieder mit der Amplitude A, die von der Höhe hund Breite w' abhängig ist. Die Breite wird definiert durch ihre Halbwertsbreite w, also die Breite bei halber Höhe. Somit wird die Punkstruktur vollständig durch zwei Parameter, der Höhe h und der Breite auf halber Höhe w beschrieben. Die Nanostäbe können durch Superposition aus den angegebenen Gaußglocken beschrieben werden. Durch den Parameter x_0 kann die Glocke entsprechend verschoben werden. Das Profil in Abbildung 3.4 zeigt eine Struktur, die durch eine Superposition beschrieben werden kann (1), sowie ein Nanopunkt (2) mit eingefügter Gaußglocke. Weiterhin wurden in



Abbildung 3.4: Kolloidale Lithographie kann dazu genutzt werden, um metallische Nanoantennen herzustellen. Während dem Herstellungsprozess entstehen Regionen mit perfekt angeordneten Hexagonen, die nach dem Abziehen der Partikel als Nanopunkte erscheinen. Versatz zwischen den Regionen führt zu Nanostäben. Das Profil in (a) zeigt ein typisches Profil solch einer Nanostruktur. Entsprechend der Anordnung lässt sich das Profil in eine lange und kurze Periode aufteilen. Weiterhin kann die Struktur zu periodisch auftretenden Gaußglocken zerlegt werden. Nanopunkte weisen eine Höhe von 30 nm mit einen Aspektverhältnis von 0,6 auf, Nanostäbe werden mit einem Aspektverhältnis von 1 definiert bei einer Höhe zwischen 50 und 70 nm. Durch Superposition von einzelnen gaußschen Peaks können die miteinander verbundenen Nanostäbe (1) und separat stehende Nanopunkte (2) für Simulationen nachgebildet werden. SEM-Aufnahmen (bedeckt mit einer 20 nm-Goldschicht) in (b) bestätigen die gaußsche Form der Nanostrukturen.

der Abbildung SEM-Aufnahmen hinzugefügt (b). Dies soll zeigen, dass die Strukturen gerundet sind.

Sind die Cluster in einem perfekten hexagonalen Muster angeordnet, weisen die Nanopunkte eine Höhe von 30 nm und Breite von 50 nm auf. Die kurze und lange Periode gibt ihre Position an. Durch leichte Verschiebungen im Cluster oder Größenvariationen der Partikel bilden sich auch verschmolzene bzw. überlappende Nanopunkte, die als Nanostäbe bezeichnet werden. Die Nanostäbe weisen eine Höhe von 50 bis 70 nm auf bei einem Aspektverhältnis von eins. Das Aspektverhältnis ist definiert als Quotient aus Breite¹⁷ und Höhe der Nanostruktur. Um die großen Nanostäbe zwischen den Clustern nachzubilden, wurde eine Heaviside-Funktion zwischen den beiden Gaußglocken verwendet, um die Lücke zu schließen. Durch die Nachbildung der Nanostrukturen durch eine Superposition von Gaußglocken kann die Qualität der optischen Simulationen verbessert und die Variation erleichtert werden.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die Partikel mit Gold und Silber¹⁸ bedampft. Um die Adhäsion von Gold zu erhöhen, wurde auch mit einer Zwischenlage Chrom experimentiert. Dieser Schritt wurde aber wieder verworfen, da sich nach dem Abziehen der Partikel keine Unterschiede in der Struktur zu einer mit reinem Gold bedampften Struktur zeigten.

3.2.3. Nanoloch

Vereinzelte auf der Glasoberfläche aufgebracht Partikel bilden nach der Bedampfung und dessen Entfernung ein Nanoloch. Im Folgenden wird gezeigt, dass ein Nanoloch durch die drei Parameter Schichtdicke, Partikeldurchmesser und Öffnungswinkel vollständig beschrieben werden kann. Diese Reduzierung verdeutlicht zum einem die Lochform und erleichtert die Nutzung für numerische Simulationen. Zum anderen kann durch diese Parameter auf die genaue Partikelgröße zurückgeschlossen werden.

Abbildung 3.5 (a) zeigt exemplarisch die Verteilung der Nanolöcher, die teilweise auch in komplexeren Strukturen zusammenhängen. Das Nanoloch selbst ist rotationssymmetrisch und kann im Profil durch zwei Boltzmann-Sigmoidal-Funktionen (BS-Funktion) analytisch beschrieben werden (b). Die BS-Funktion lautet wie folgt:

$$y(x) = d - \frac{d}{1 + e^{\pm (x - x_0)/\tau}},$$
(3.5)

wobei d die metallische Schichtdicke, x_0 die Phase bzw. die Verschiebung der Koordniate $(\pm x_0, d/2)$ und τ die Zerfallskonstante beschreibt. Mit Hilfe einer Stufenfunktion (Heaviside-Funktion) konnte das gesamte Nanolochprofil geplottet werden, wobei –

¹⁷Festgelegt als Breite auf halber Strukturhöhe (engl. Full Width At Half Maximum (FWHM)). ¹⁸R. Götze Gold- und Silberscheideanstalt.



Abbildung 3.5: Durch kolloidale Lithographie werden Nanopartikel auch einzeln auf eine Glasoberfläche aufgetragen. Nach der Bedampfung mit einem Metall (hier Silber) und dem Entfernen der Monolage von Partikeln hinterlassen diese ein Nanoloch (a). Hierbei fungieren die Partikel als Maske, die nach dem Abziehen eine spezifische Öffnung hinterlassen und durch zwei Boltzmann-Sigmoidal-Funktionen charakterisierbar sind (b). Aus der Annäherung der BS-Funktion durch die Parameter Schichtdicke *d* und Verschiebung x_0 kann auf den Partikelradius *r* zurückgeschlossen werden. Weiterhin kann durch die Steigung bei halber Schichtdicke der Öffnungswinkel des Nanolochs hier 25° bestimmt werden. Die Schichtfolgen werden während der experimentellen Durchführung von der Rückseite mit einem Laser beleuchtet. Die dabei erzeugten Nahfelder bilden sich in einem lichtempfindlichen Polymer ab.
für $x \le 0$ und + für x > 0 gilt. Der Abstand zwischen den beiden BS-Funktionen $(2 \cdot x_0)$ wird durch den Partikelradius r und den Satz von Pythagoras festgelegt. Daraus ergibt sich folgende Verschiebung;

$$x_0^2 = r \cdot d - \frac{d^2}{4} \tag{3.6}$$

Der Aperturwinkel bzw. Öffnungswinkel ist definiert als Winkel zwischen Lot und Steigung an der Koordinate $(\pm x_0, d/2)$ und lautet

$$y'(x) = \frac{d}{4\tau}.$$
(3.7)

Dieser Winkel wurde durch eine Annäherung der BS-Funktion bestimmt und beträgt für einen Partikeldurchmesser von 200 nm 25°. Diese Gleichung gelöst nach τ bestimmt die Zerfallskonstante von Gleichung (3.5). In dem Graph in Abbildung 3.5 (b) ist das Nanoloch bereits in das Schichtsystem aus Glas, Metall, Polymer und Luft entsprechend dem experimentellen Aufbau eingebunden. Das Polymer bildet das Nanoloch durch eine leichte Einbuchtung an der Polymer-Luft-Grenzfläche ab. Für diese Abbildung wurde ein empirisch bestimmter Skalierungsfaktor 0,04 angenommen.

Damit ist das Nanoloch durch die drei Parameter Schichtdicke, Öffnungswinkel und Radius vollständig beschrieben. Diese Vereinfachung des Nanolochs reduziert Parameteränderungen für numerische Simulationen. Für diese Simulationen wird die Schichtfolge von unten belichtet. Der Verlauf der elektormagnetischen Wellen wird durch numerische Verfahren, die auf den Maxwell-Gleichungen basieren, berechnet. Die hier erarbeiteten Grundlagen werden zu Berechnungen in Kapitel 7 benötigt.

3.3. AFM-Lithographie

Die Spitze eines AFM-Cantilevers kann nicht nur zum Messen verwendet werden, sondern eignet sich wegen ihrer gleichmäßigen Spitze auch zur Lithographie. Der Cantilever wurde entweder längs seiner Richtung beansprucht oder senkrecht dazu. Die Siliziumnitrid-Spitze weist eine quadratische Pyramidenbasis auf und ist so angeordnet, dass die Pyramidenkante bei jeder Schreibrichtung gleich ist. Somit hängen die unterschiedlichen beobachteten Abtragungen mit der Steifigkeit des Cantilevers zusammen. Bei der AFM-Lithographie wird prinzipiell in Pflügen und Schneiden unterschieden. Man spricht von Pflügen bei der Beanspruchung längs des Cantilevers und von Schneiden bei der Beanspruchung unter Torsion.

Für die AFM-Lithographie ist ein spezielles AFM¹⁹ nötig mit einer Abtastapparatur, die die gleiche Position wiederfindet, den sogenannten "closed-loop". Als Probe wurde ein Glassubstrat mit Metall mit einer Schichtdicke von rund 70 nm bedampft. Eine Neuerung hierbei ist, statt Diamant-Spitzen zu verwenden; wurden die gebrauchten Siliziumnitrid-Spitzen²⁰ verwendet.

Die Abtragungstiefe wurde bestimmt über die Kraft, die zuvor berechnet werden musste. Da die Spitze in allen Schreibrichtung gleich wirkt, hat der Cantilever einen maßgebenden Einfluss auf die Abtragung. Dieser Zusammenhang wurde durch eine genaue Charakterisierung der Spitze ergänzt. Die Abnutzung der Spitze zeigt sich in der Schlitzform und wird in diesem Kapitel systematisch charakterisiert.

3.3.1. Bestimmung der Federkonstante

Vor dem eigentlichen lithographischen Prozess wurde der Cantilever bezüglich der Kraft geeicht. Hierzu mussten die Federkonstante des Cantilevers sowie die Sensorreaktion des verwendeten AFM bestimmt werden. Um die Federkonstante zu bestimmen, wurden die Abmessungen und das Elastizitätsmodul des Siliziumnitrid-Cantilevers verwendet. Die Sensorreaktion ergibt sich aus einer ungeeichten Kraft-Distanz-Kurve des AFM an einer harten Probe.

Über eine SEM-Messung wurden die Größendimensionen des Cantilevers bestimmt. Um das Elastizitätsmodul E für Cantilever mit kleinen Abmessungen und hoher Resonanzfrequenz f_0 zu bestimmen, wurde die Näherung aus [49] verwendet, die wie folgt lautet:

$$E = \rho \left(\frac{2\pi f_0}{1.02} \frac{l^2}{h}\right)^2,$$
(3.8)

 $^{^{19}\}mathrm{NT}\text{-}\mathrm{MDT}$ NTEGRA Prima am Lehrstuhl für Physik und Astronomie in Potsdam.

 $^{^{20}}$ Nanosensors PPP-NCH, $k{=}42\,{\rm Nm}^{-1},\,f{=}330{\rm \dot{k}Hz}.$



Abbildung 3.6: Bestimmung der Kraft für die AFM-Lithographie. Mit der Federkonstante und der Sensorreaktion wird die Kraft-Distanz-Kurve skaliert. Die Federkonstante wurde über die Abmessungen, die Resonanzfrequenz f_0 und das Elastizitätsmodul E bestimmt. Die Abmessungen des Cantilevers wurden durch eine SEM-Aufnahme bestimmt (siehe Bild). Die Sensorreaktion ergibt sich aus der Steigung in der Kontaktphase, der DFL-Distanz-Kurve. Die ermittelte Federkonstante k liegt im Bereich der Herstellerangaben.

3. Experimenteller Teil

wobei unter ρ die Dichte von Siliziumnitrid (ρ =3,44 g cm⁻³), l die Länge und h die Dicke des Cantilevers zu verstehen ist. Damit konnte das Elastizitätsmodul auf E=182 nN nm⁻² bestimmt werden. Aus der Bekanntheit des Elastizitätsmoduls kann über folgende Gleichung die Federkonstante k bestimmt werden [49]:

$$k = \frac{b}{4} \left(\frac{h}{l}\right)^3 E,\tag{3.9}$$

wobei *b* die Breite des Cantilevers wiedergibt. Die Gleichung (3.9) gilt für rechteckige Cantilever und die Abmessungen wurden hier entsprechend angepasst. Abbildung 3.6 verdeutlicht die Abmessungen mit einem SEM-Bild des verwendeten Cantilevers. Die Durchbiegung des Cantilevers bei Annäherung an die Probe wird durch das sogenannte Deflection (DFL)-Signal in Volt gemessen. Aus der Steigung der DFL-Distanz-Kurve in der Kontaktphase wird die Sensorreaktion s_r bestimmt. Diese ist notwendig, um die Spannung U_{DFL} in Kraft über das hookesche Gesetz

$$F = s_r \cdot k \cdot U_{DFL} \tag{3.10}$$

zu bestimmen. Abbildung 3.6 zeigt die beiden Skalierungen der DFL- und Kraft-Distanz-Kurve. Eigentlich misst das NT-MDT den Strom, dieser wurde hier über das ohmsche Gesetz in Volt umgerechnet. Somit ergibt sich bei einer angelegten Spannung von 6 V eine Kraft von $20,5\pm5,2\,\mu$ N. Der relative Fehler liegt hierbei bei 25 % und wurde durch die Fehlerfortpflanzung erster Ordnung bestimmt. Hierbei wurde für jeden Parameter ein Fehler von 5 % angenommen.

3.3.2. Einfluss des Cantilevers auf die Schreibrichtung

Die Spitze, die an einem Ende des Cantilevers befestigt ist, weist eine Pyramidenstruktur auf. Es werden hier vier Schreibrichtungen definiert, die orthogonal zueinander stehen. In jeder Schreibrichtung weist die Spitze die gleiche Form auf, bestehend aus Pyramidenkante und den Seitenflächen. Unterschiedliche Schreibstrukturen werden somit nur durch die unterschiedliche Steifigkeit des Cantilevers bezüglich der Schreibrichtung erzeugt. Hierbei wird in Schneiden bei der Beanspruchung in Torsion (Drehung der langen Achse des Cantilevers) und Pflügen bei der Durchbiegung des Cantilevers unterschieden.

Mit einer konstanten Schreibgeschwindigkeit und konstanten Normalkraft wurden die Rechteckstrukturen von innen nach außen in Abbildung 3.7 (a-b) geschrieben. Hierbei wurde eine Schreibgeschwindigkeit von $5 \,\mu m \, s^{-1}$ verwendet. Andere Raten wurden ausprobiert, resultierten aber in keiner gleichmäßigen Abtragung. Weiterhin wurde die Geschwindigkeit der Arbeit von Filho angelehnt, die noch weitere Raten in ihrer



Abbildung 3.7: Der Siliziumnitrid-Cantilever hat in jeder Schreibrichtung die gleiche Spitzengeometrie. Die unterschiedlichen Abtragungen werden ausschließlich über die Steifigkeit des Cantilevers bezüglich der Schreibrichtung verursacht. Bild (a) zeigt die Programmierung der vier Schreibrichtungen relativ zum Cantilever. Die Rechteckstruktur wurde von innen nach außen geschrieben bei konstanter Normalkraft und Geschwindigkeit (b). Wird der Cantilever in Torsion beansprucht, spricht man von Schneiden und es kommt zu typischen Spänen an den Kanten (b) und am Ende des Schreibvorgangs (c). Die Beanspruchung in Richtung der langen Achse des Cantilevers wird als Pflügen bezeichnet. Hierbei unterscheiden sich die Schlitze deutlich voneinander wegen der Durchbiegung des Cantilevers.

Veröffentlichung [50] ausprobierten. Hier wurde ausschließlich die gleiche Rate verwendet bei unterschiedlicher Normalkraft. Mit diesem Verfahren können Linienstrukturen (c) mit Perioden bis zu 450 nm in einer 70 nm dünnen Metallschicht geschrieben werden. Die kleinste Periode wird bestimmt durch den doppelten Spitzendurchmesser, also rund 40 nm, hierfür sollte aber wegen der Abnutzung der Spitze die Schichtdicke geringer gewählt werden.

Bezüglich der langen Achse des Cantilevers kamen vier orthogonale Schreibrichtungen zur Anwendung. Bei der Beanspruchung des Cantilevers in Torsion – Schreiben nach links oder rechts – wird der Schlitz gut ausgehoben und das Material lagert sich als Span am Ende des Kanals ab. Beim Schneiden parallel zur langen Achse wird der Cantilever gebogen. Durch den zusätzlichen Montagewinkel von 20° unterscheiden sich die beiden Richtungen. In Druckrichtung wird der Schlitz gut ausgehoben und es entstehen typische Materialhügel an den Schlitzkanten. Bei der Ziehrichtung wird der Kanal mehr eingedrückt statt ausgehoben.

3.3.3. Einfluss der Spitzengeometrie

Direkt nach dem Kontakt nutzt sich die Spitze signifikant ab. Diese Beobachtung ist deshalb sehr wichtig, da die Spitzen eigentlich einen Öffnungswinkel²¹ von rund 30° aufweisen. Bei der Herstellung wird dieser Winkel durch einen speziellen Ätzschritt erzeugt, der die Spitze zusätzlich verjüngt. Durch den Kontakt vergrößert sich der Öffnungswinkel auf 45°, dieser Winkel entspricht dem Ätzwinkel von Siliziumnitrid.

Abbildung 3.8 zeigt eine Nachbildung der verwendeten Spitze. Entsprechend der Draufsicht auf die Cantilever-Rückseite wurden die vier Schreibrichtungen definiert. Die SEM-Bilder zeigen die quadratische Grundfläche der Pyramidenspitze. Weiterhin zeigen die Bilder einen Knick in einer der Pyramidenkanten wodurch der Zug-Öffnungswinkel rund 2° kleiner ist als seine Pendants. Vermutlich kommt diese Asymmetrie durch Verwirbelungen am Cantilever während dem Ätzprozess. Diese Winkeldifferenz spiegelt sich auch in der Schlitzform wider und wird später noch weiter erläutert.

Tritt die Spitze mit den Proben in Kontakt, vollzieht der Cantilever eine konkave Durchbiegung. Abbildung 3.9 stellt den Zusammenhang schematisch dar. Die Durchbiegung wird durch den Betrag der Normalkraft bestimmt. Es wird nun angenommen, dass bei maximaler Kraft sich die Spitze senkrecht zur Oberflächennormalen ausrichtet [51]. Tritt die Spitze nun in den Schreibvorgang ein, wird der Cantilever entsprechend verformt und beeinflusst dadurch die Führung der Spitze. Hierbei gilt für alle

²¹Der Öffnungswinkel ist definiert als Winkel zwischen Lot und Pyramidenfläche (Spitze) bzw. zwischen Lot und Materialfläche (Schlitz).



Abbildung 3.8: Die SEM-Bilder zeigen die Spitze als Pyramide mit quadratischer Grundfläche. Somit weist die Spitze in jeder Schreibrichtung die gleiche Form auf. Ausgenommen ist die Kante in Druckrichtung, die fertigungsbedingt eine Einbuchtung aufweist. Der Öffnungswinkel an dieser Kante ist kleiner im Vergleich zu den anderen Kanten (45°) und könnte aus der Charakterisierung der Schlitze bestimmt werden. Für jede Schreibrichtung gilt, dass die in Schreibrichtung zeigende Kante die Oberfläche aufschneidet und die Pyramidenform den Schlitz auseinander drückt. Die unterschiedlichen Schlitzprofile lassen sich nur durch die Steifigkeit des Cantilevers erklären. In der Nachbildung der Spitze wurde der separate Ätzprozess zur Verjüngung (von 45° zu 30° Öffnungswinkel) der Spitze vernachlässigt.



Abbildung 3.9: Die verschiedenen Schlitzprofile kommen ausschließlich durch die unterschiedliche Steifigkeiten des Cantilevers bezüglich der Schreibrichtung zu Stande. Montagebedingt ist die lange Achse um 20° (Befestigungswinkel) gekippt. Nach Kontakt mit der Oberfläche stellt sich die Spitze durch die Normalkraft nahezu senkrecht auf (a). Bei der Beanspruchung in Torsion sind die Schreibrichtungen nach links und rechts äquivalent (b). Ein Vergleich der Öffnungswinkel zeigt eine Differenz, die auf die unterschiedlichen Öffnungswinkel (Zug- und Druckwinkel) zurückzuführen ist. Deutlicher ist der Profilunterschied beim sogenannten Pflügen (c-d). In Zugrichtung wird die Oberfläche auseinandergedrückt, das Material lagert sich direkt am Hügel ab und wird nicht abgeführt. Der Montagewinkel und das konkave Durchbiegen des Cantilevers führen zu einem geringen Eindringen der Spitze und weniger tiefen Schlitzen (c). In Druckrichtung führt die Kombination aus Montagewinkel und Normalkraft dazu, dass die Probe mehr von oben eingedrückt wird (d). Das Profil ähnelt der Zugrichtung, ist aber um ein Vielfaches größer.

Schreibrichtungen, dass die Kante der Pyramide die Oberfläche aufschneidet und die Pyramidenflächen den Schlitz auseinander drücken.

Um zwischen den Schreibrichtungen zu differenzieren wird nun in Richtung der langen Achse des Cantilevers und senkrecht dazu unterschieden. Die Beanspruchung senkrecht zur langen Achse führt zur Torsion des Cantilevers. Beide Schreibrichtungen in Links- und Rechtsrichtung sind hierbei äquivalent und wird als Schneiden bezeichnet. Die Bezeichnung Schneiden liegt an der hinterlassenen Schlitzform, die relativ sauber ausgehoben wird. Durch den Unterschied zwischen Druck- und Zugwinkel Abbildung 3.9 (b) kann nachträglich über die Schlitzform auf die Schreibrichtung zurückgeschlossen werden.

Demensprechend führt eine Beanspruchung in Richtung der langen Achse des Cantilevers zu einer Durchbiegung des Cantilevers. In Zugrichtung vollzieht der Cantilever eine konkave Durchbiegung, dargestellt in Abbildung 3.9 (c). Wahrscheinlich bleiben die Oberflächennormale und Spitze während dem Schreibvorgang parallel zu einander und sorgen nur für eine geringe Abtragung. In Druckrichtung (d) dreht sich die Schnittkante noch zusätzlich Richtung Oberfläche, wodurch das Material von oben eingedrückt wird und es zum typischen Pflugmuster kommst.

3.3.4. Schneiden und Pflügen

Eine auf einem Cantilever montierte Spitze und vier orthogonale Schreibrichtungen genügen, um drei unterschiedliche Abtragungsformen zu erzeugen. Wegen der quadratischen Pyramidenform der Spitze, d.h. für alle Schreibrichtungen ist sie gleich, hängt die Abtragung nur von der Steifigkeit des Cantilevers ab. Als Metall wurde Gold verwendet, gleiche Ergebnisse bezüglich Abtragungsformen wurden auch mit Silber erreicht.

Abbildung 3.10 (a) zeigt die Äquivalenz zwischen Schreiben nach rechts und nach links bei systematischer Erhöhung der Normalkraft. Die Schlitze selbst weisen eine Parabelform auf, die auch durch eine Annäherung einer Paralbel charakterisiert werden kann. Die Schlitzform und damit die Abnutzung der Spitze werden im anschließenden Kapitel ausführlicher besprochen. Interessant ist, dass bei zunehmender Kraft die Apertur a nahezu konstant bleibt. Dieser geringe Unterschied könnte damit erklärt werden, dass für die AFM-Lithographie nur rund 1% der gesamten Spitze benutzt werden.

Große Unterschiede zeigen sich in Zug- bzw. Druckrichtung, siehe Abbildung 3.10 (b). In Druckrichtung wird der Schlitz gleichmäßig aufgetrennt und durch die Pyramidenseiten am Schlitzrand aufgeworfen. Die Schlitzform erinnert an eine Furche, wie sie durch einen Pflug in der makroskopischen Welt verursacht wird. In Zugrichtung



Abbildung 3.10: Unterschiedliche Abtragungstiefen kommen ausschließlich durch unterschiedliche Steifigkeiten des Cantilevers (Draufsicht innen) bezüglich der Schreibrichtung zu Stande. Weiterhin kann durch Variation der Normalkraft die Abtragungstiefe beeinflusst werden. Mikrograph (a) zeigt Schlitze, bei der paarweise (1-3) die Normalkraft erhöht wurde (1. 17, 2. 20 und 3. 24μ N). Das gemittelte Profil des Mikrographen zeigt, dass die Schlitze in beiden Schreibrichtungen gleichmäßig ausgehoben wurden. Eine Erhöhung der Kraft führt dementsprechend zu einer Vertiefung des Schlitzes. Die Schlitzform kann durch eine Parabelfunktion beschrieben werden, wobei die Apertur *a* nahezu konstant bleibt. Beim Pflügen wird das Material nicht abgenommen sondern sammelt sich als Hügel an der Kante an (b) (Paarweise Erhöhung der Kraft: 1. 24, 2. 26, 3. 29 und 4. 31 μ N). Durch die gute Stabilität des "Pfluges" in Druckrichtung wird bei gleicher Kraft der Schlitz tiefer ausgehoben.

dreht sich die Schnittkante bedingt durch den Montagewinkel und die Normalkraft in Richtung Oberfläche, wodurch der Schlitz eingedrückt wird. Die Ähnlichkeit der Schlitzform zur Links/Rechtsrichtung lässt darauf schließen, dass hierbei auch das Material abgetragen wird. Weiterhin ist interessant, dass durch die gleiche Kraft der Schlitz in Druckrichtung deutlich tiefer ist im Vergleich zur Zugrichtung. Der Grund hierfür wurde bereits erklärt.

3.3.5. Abnutzung der Spitze

Um die Schlitzform und damit die Abnutzung der Spitze zu charakterisieren wurde, an dem Schlitzprofil eine Parabelfunktion in der Scheitelpunkform

$$p(x, f) = b(f) \cdot (x - x_0)^2 + f$$
(3.11)

angenähert. Der Koeffizient b gibt dabei die Streckung der Parabel und beschreibt damit die Abnutzung der Spitze. Die Verschiebung der Parabel ist durch x_0 gegeben. Der Faktor f wird als Offset-Parameter definiert und gibt die Materialablagerung oder Rückstände im Schlitzzentrum wieder. Abbildung 3.11 zeigt diese Annährung an einem Schlitz, der in Linksrichtung hergestellt wurde.

Der Öffnungswinkel des Schlitzes kann dementsprechend durch die Steigung auf halber Schichtdickenhöhe bestimmt werden oder durch einen linearen Fit. Die Summe aus beiden Winkeln muss wegen der Pyramidenform 90° ergeben. Hier konnte eine Abweichung von 2° gemessen werden, die sich auf den verjüngten Druckwinkel zurückführen lässt. Diese Aussage ist aber wegen Messfehlern nicht eindeutig. Wird nun die Streckung *b* eines Schlitzprofils mit einer ungebrauchten Spitze verglichen, hat sich die Spitze während der Lithographie um das 15-Fache abgenutzt. Weiterhin zeigt dieser Unterschied, dass das Profil gut durch eine neue Spitze wiedergegeben bzw. gemessen werden kann.

Werden nun die Spitzenprofile statistisch ausgewertet, zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Abnutzung bzw. Streckung b und dem Material im Zentrum f (siehe hierzu Abbildung 3.12). Da sich die Apertur a vernachlässigbar wenig ändert und die Parabel daher immer durch die gleichen Schnittpunkte mit der Schichtdicke d geht, folgt folgender linearer Zusammenhang für die Streckung:

$$b(f) = 4 \cdot \frac{d-f}{a^2},$$
 (3.12)

Somit lässt sich mit der Parabelgleichung (3.11) die Schlitzform durch drei Parameter (Schichtdicke, Apertur und Offset-Parameter) analytisch beschreiben. Diese Ableitung ist besonders für numerische Simulationen interessant, weil Veränderungen



Abbildung 3.11: Profil eines Silberschlitzes im Verhältnis 2:1. In dieser Perspektive wird der Öffnungswinkel von 45° deutlich, der durch einen linearen Fit an den Innenseiten bestimmt werden kann. Die fehlende Differenz von 2° (90° - 38° - 50° = 2°) könnte an dem verringerten Druck-Winkels (1) (verursacht durch Einkerbung der Spitze) liegen. Wegen Messfehlern und möglicher Schräglage der Spitze zur Oberfläche ist dies jedoch nicht eindeutig. Prinzipiell lässt sich die Schlitzform als Parabel beschreiben. Der Koeffizient der zweiten Ordnung (Streckung *b*) gibt hierbei Auskunft über die Abnutzung der Spitze. Ein Vergleich mit einer unbenutzten Spitze von 30° Öffnungswinkel und einem Spitzenradius von 10 nm zeigt, dass die hier gezeigte Schlitzform durch eine Spitze erzeugt wurde, die um das 15-Fache abgenutzt war.



Abbildung 3.12: Durch Abnutzung der Spitze variiert die Schlitzform in ihrer Breite und Tiefe. Sie wird charakterisiert durch eine Parabel. Eine statistische Auswertung der Profile durch einen Parabelfunktion ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Streckung b(f) und dem Material im Zentrum des Schlitzes (Offset-Parameter f). Weiterhin ergab die Auswertung, dass die Apertur a konstant bleibt. Somit kann der Schlitz analytisch durch die Funktion p(x, f) beschrieben werden. Diese Beschreibung des Schlitzes durch einen Offset-Parameter vereinfacht die Verwendung für z.B. numerische Simulationen.

oder Abhängigkeiten mit wenigen Parametern dargestellt werden können. Siehe hierzu weitere Ausführungen in Kapitel 8.

Noch nicht eindeutig bekannt ist das Verhalten des Spitze während dem Schreibprozess. In Zug- und Druckrichtung sind die Bewegungsfreiheiten in der Richtung der langen Achse eingeschränkt. Bei der Links/Rechtsrichtung kommt es zu einer Torsion des Cantilevers und einer Drehung der Spitze. Es ist denkbar, dass diese komplexe Bewegung durch das DFL-Signal genauer ausgewertet werden kann. Durch den Abstand zwischen Cantileverrückseite und DFL-Diode kann der Azimut- und Polarwinkel des Cantilevers bestimmt werden. Aus der zeitabhängigen Auswertung der beiden Winkel könnte auf die Bewegung geschlossen werden.

3.4. Die verwendeten lichtempfindlichen Polymere

Die hier vorgestellten lichtempfindlichen Polymere und supramolekularen Systeme (Supramolekulares System (SMS)) eignen sich, um Nahfelder photochemisch abzubilden. Unter Lichteinfluss vollzieht das Azobenzolpolymer eine Migration zur Intensität und bildet dadurch die Nahfelder an der Luftgrenzfläche ab. Der sogenannte Massentransport läuft auf der Minutenskala ab und wird durch AFM bildgebend abgetastet. Die Polymere weisen die Eigenschaft auf, dass sie entweder durch die Anhebung der Luftfeuchtigkeit oder der Temperatur ihren strukturierten Zustand verlieren. Dies ermöglicht eine Mehrfachbelichtung unter veränderten Bedingungen.

Die in dieser Arbeit verwendeten lichtempfindlichen Polymere und SMS stammen aus einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Stumpe am Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung IAP, Funktionale Polymersysteme, Abteilung Polymerphotochemie. Ansprechpartner ist PD Dr. habil. Joachim Stumpe. Im Wesentlichen handelt es sich bei einem Azobenzolpolymer um zwei Phenylgruppen, die durch eine Stickstoff-Doppelbindung, der sogenannten Azobenzolbrücke, bestehen. Durch Lichteinstrahlung rotiert ein Phenylring reversibel relativ zu einem Rumpf bestehend aus Azobenzolbrücke und zweiten Phenylring. Durch diese Inversion der Trans-cis-Isomerisierung benötigt das Azobenzol ein größeres freies Volumen und verkürzt sich in der Länge um rund die Hälfte von 0,9 auf 0,55 nm.

Die hier verwendeten Polymere und SMS weisen alle die Eigenschaft auf, dass sich ein Massentransport zum Maximum der Intensität vollzieht. Folgende Polymere und SMS wurden aus der Stumpe-Gruppe in dieser Arbeit verwendet:

- A Polymer(Ethen-Imine)-Methyl-Rot-Natriumsalz-Azobenzol-Polyelektrolyt-Komplex, gelöst in Methanol, relaxiert bei Änderung der Luftfeuchtigkeit.
- **B** Benzoltricarbonyl-Trichlorid (BTC)+4 Amin-4' (Dimethylamin)-Azobenzol, gelöst in Dimethylether (DME), sehr thermisch stabil (260°).
- **C** *BTC-4 Aminazobenzol (AAB)*, gelöst in DME, stabil bis zu einer Temperatur von 110 bis 120°C.
- **D** AAB-Bisphenol-A-Diglycidyl-Ether (BADGE), im Verhältnis BAD-GE:AAG=1:2, gelöst in Methanol, die Glasübergangstemperatur liegt bei Raumtemperatur.

Das feuchtigkeitsanziehende Polymer A hat die besondere Eigenschaft, dass es unter der Anhebung der Luftfeuchtigkeit (von 50% auf 98%) den strukturierten Zustand verliert und verflacht. Diese Eigenschaft ermöglicht eine Mehrfachbelichtung unter unterschiedlichen externen Stimuli wie Wellenlänge und Polarisation. Die chemische Struktur ist in Abbildung 3.13 (a) schematisch gezeichnet. Die Synthese basiert auf ionischer Wechselwirkung und ist aus der folgenden Literatur zu entnehmen [52] bzw. dem Patent [53]. Weiterhin wurde die in Methanol gelöste 2-(4-Dimethylaminphenylazo)Benzoesäure und Natriumsalz (ACS-Anspruchsklasse, Aldricht) mit 30% wässriger geladener Polymer(Ethen-Imine)-Lösung vermischt (PEI, Molekulargewicht M_w =10000, Polyscience). Nach der Filtration mit einem 0,2 µm Nalgene-Filter konnte die Lösung direkt zur Präparation verwendet werden [54].

Das sehr thermisch stabile SMS B zeigt eine schnellere Kinetik im Vergleich zu SMS C [55]. Beide Polymere besitzen eine durch das BTC und drei Azobenzole eine Sternstruktur. Die chemische Struktur für beide SMS sind in Abbildung 3.13 (b) gezeigt. Die SMS B und C unterscheiden sich durch die unterschiedlich angebundenen Azobenzole (B: 4 Amin-4' (Dimethylamin)-Azobenzol und (C: AAB). SMS B ist sehr hitzebeständig bis zu einer Temperatur von 260°C [55]. SMS C kann durch eine Temperatur zwischen 110 bis 120°C ihren strukturierten Zustand verlieren. Weiterhin kam noch ein SMS zur Anwendung, dass seinen strukturierten Zustand bei Raumtemperatur verliert, siehe hierzu SMS D. Bei diesem SMS sind die Azobenzole AAB im Verhältnis 2:1 mit der Komponente BADGE verbunden [56].

Durch ein UV-vis-Spektrometer²² wurde die Absorption gegenüber der Wellenlänge ermittelt. Abbildung 3.13 (c) zeigt die Absorption der verwendeten funktionalen Polymersysteme. Die Absorption wird in Intensität gemessen, da aber das Spektrometer nicht geeicht wurde, wurde die Einheit arbitrary units (a.u.) gewählt. Um die Spektren miteinander zu vergleichen, wurden sie jeweils auf das Maximum ihrer Absorption normiert. Die funktionalen Polymersysteme A-C zeigen die zwei typischen Peaks für die Trans-cis-Isomerisierung. Beim Polymer A reicht die Absorption von 7% bei einer Wellenlänge von 532 nm noch aus um, einen hinreichend starken Massentransport zu verursachen.

Ausschließlich bei Polymer A wurde die Permittivität für die verwendete Laserwellenlängen 375 und 532 nm bestimmt. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe der Ellipsometrie²³ bei Wellenlängen von 380 und 532 nm. Die Bestimmung erfolgte an einer 200 nm-Polymerschicht auf Silizium. Durch die Annährung von drei Parametern (Realund Imaginärteil sowie Schichtdicke) wurden die folgenden Permittivitäten bestimmt:

- **375 nm**: $\epsilon_A = 1,803 + i0,880$ und
- **532 nm**: $\epsilon_A = 3,670 + i0,163$.

 $^{^{22}}$ Varian, Cary 50 UV/VIS Spectrophotometer, $\lambda{=}190{\text{-}}1100\,\mathrm{nm}.$

 $^{^{23}\}mathrm{NBTC}$ Nanobiotechnology Center, Imaging Ellipsometer - Nanofilm EP3.



Abbildung 3.13: Durch Belichtung vollzieht das Azobenzolpolymer eine Rotationsbewegung an der Stickstoffbindung (roter Stab und innerer Kasten), die sogenannte Trans-cis-Isomerisierung (A). Die hier verwendeten Azobenzolpolymere bzw. supramolekulare Systeme (SMS) besitzen alle die Eigenschaft, dass sie durch Massentransport zum Maximum der Intensität migrieren. Polymer (A) relaxiert durch die Anhebung der Luftfeuchtigkeit. Die Azobenzole der SMS (B) und (C) weisen durch BTC eine Sternstruktur auf (B: BTC+4 Amin-4' (Dimethylamin)-Azobenzol, C: BTC+AAB). SMS (B) hat die Eigenschaft, bis zu einer Temperatur von 260° C stabil zu sein, und SMS C ist instabil bei einer Temperatur zwischen 110 und 120°C. Das SMS D zeigt die Eigenschaft, dass es bei Raumtemperatur relaxiert. Weiterhin werden Graphen das UV-vis-Spektrums der funktionalen Polymersysteme (A-C) gezeigt. Markierungen an 375 und 532 nm zeigten die verwendeten Laserwellenlängen.

Weiterhin wurden noch die Permittivität bei 633 nm durch SP-Resonanzspektroskopie²⁴ bestimmt an einer 525 nm Polymerschicht auf Gold: $\epsilon_A^{633}=3,201+i0,004$. Eine Ellipsometrie-Messung bestätigt diesen Wert bei einer Wellenlänge von 630 nm: $\epsilon_A^{630}=3,040+i0,017$. Der Imaginärteil der Permittivität gibt damit die Dämpfung wieder, die mit dem Absorptionsspektrum von Abbildung 3.13 korreliert.

Alle hier verwendeten funktionalen Polymersysteme wurden mit Hilfe einer Rotationsbeschichtung²⁵ in beliebigen Schichtdicken (1000...6000 rpm) aufgetragen. In dieser Arbeit wurden Schichten zwischen 30 und 350 nm hergestellt, die mit dem AFM²⁶ bestimmt wurden. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, wurde die Schichtdicke in unmittelbarer Umgebung der Nanostruktur gemessen. Hierfür wurde mit einer Spitze des Cantilevers ein Schnitt erzeugt, der hinreichend breit war und bis zum Glassubstrat reichte. An dieser Stufe wurde mit einem neuen Cantilever die Schichtdicke bestimmt.

²⁴Resonant Technologies GmbH, RT2005, SP-Resonanzspektroskopie.

²⁵Spin-Coater, B.L.E. Delta 10.

²⁶Digital Instrument, Nanoscope IIIa.

3.5. Numerische Simulationen

Die numerischen Simulationen sind ein weiteres zentrales Mittel, um den Versuchsaufbau zu planen und die Ergebnisse zu interpretieren. In dieser Arbeit werden die Eindringtiefen von Oberflächenplasmonen (SP) gezielt dazu benutzt, um Änderungen in einem lichtempfindlichen Polymer zu erzeugen. Die SP-Anregungen hängen von mehreren optischen Konstanten ab, die in diesem Unterkapitel erläutert werden. Anhand der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum wird der Einfluss der Permittivität gezeigt. Das sogenannte Ein-Grenzflächensystem beschreibt nur unzureichend das funktionale Polymersystem. Um die SP-Feld hierbei zu bestimmen, wurde die FDTD-Methode verwendet, die exemplarisch an einer zweidimensionalen Simulation erläutert wird.

3.5.1. Eindringtiefe in das Polymer

Die Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum eignet sich, um die Ausbreitung von SP zu veranschaulichen. Mit dieser Beschreibung können die Bedingungen für SP eingeführt und die maßgebende Abhängigkeit von der Permitivität des Metalls diskutiert werden.

Bei der SP-Welle handelt es sich um eine longitudinale Dichteoszillation. Diese Oszillationen kann ausschließlich in der Polarisationsebene des elektrischen Feldvektors $\mathbf{E} = (\mathbf{E}_x, 0, \mathbf{E}_z)^T$ erzeugt werden. Unter diese Berücksichtigung lautet die Wellengleichung:

$$E = E_0 e^{i(k_x \, x - k_z \, z - \omega t)}. \tag{3.13}$$

Der Wellenvektor k_x beschreibt die SP parallel zu den Grenzflächen und k_z beschreibt die Ausbreitung in z-Richtung. Hier wird ausschließlich ein Ein-Grenzflächensystem betrachtet. Wir sind an der Eindrintiefe in z-Richtung interessiert, diese wird wie folgt bestimmt [57]:

$$\hat{z} = \frac{1}{\operatorname{Re}(\mathrm{i}\,k_z)}.\tag{3.14}$$

In der Literatur gibt es hierzu abweichende Informationen. Als Beispiel wird in Raether [5] die Eindringtiefe durch $z=1/|k_z|$ definiert. Physikalisch gesehen macht aber nur die von Homola Gleichung (3.14) Sinn. Der Wellenvektor k_z besteht aus einem Real- und einem Imaginärteil. Der Realteil sorgt für die Ausbreitung und der Imaginärteil sorgt für das exponentielle Abklingen im anliegendem Medium. Die physikalische Interpetation wird noch deutlicher bei näherer Betrachtung des Wellenvektor



Abbildung 3.14: Vergleich der eingängigen Permititivitäten von Silber (a,b) und Gold (c,d) im UV-vis-Bereich. Typisch für Metalle ist die komplexe Permitivität $\epsilon_m = \epsilon'_m + i \epsilon''_m$ mit negativem Realteil. Charakteristisch für Metalle ist auch, dass mit zunehmender Wellenlänge der Realteil abnimmt. Der Imaginärteil gibt die Dämpfung wieder und weist durch die unterschiedlichen verwendeten Messmethoden bzw. Quellen [58, 59, 60] teilweise Unterschiede auf.

 k_z ; dieser lässt sich wie folgt aus der SP-Dispersionrelation (siehe hierzu Gleichung (1.3)) ableiten:

$$k_z = k_0 \frac{|\epsilon_d|}{\sqrt{\epsilon_m + \epsilon_d}},\tag{3.15}$$

wobei k_0 der Wellenvektor im Vakuum ist, ϵ_d die Permitivität im angrenzenden Medium und ϵ_m im Metall. Der Wellenvektor k_z gilt auch für ein komplexes Medium. In der Literatur wird hier üblicherweise die Formel für ein reelles Medium ϵ_d angegeben. Damit die Welle nun im Dielektrikum exponentiell abfällt $(E \propto e^{-|k_z|z})$, muss die Diskriminante $(D=\epsilon_m+\epsilon_d)$ kleiner Null sein (D<0) damit k_z imaginär wird. Dieser Fall wird als nicht strahlender Fall bezeichnet und die SP werden an die Oberfläche gebunden.

Diese Bedingung bedeutet für das Grenzflächensystem zwischen Metall ϵ_m und Dielektrikum ϵ_d , dass für die Anregung von SP der Realteil der Permitivität kleiner

als das negative angrenzende Medium sein muss ($\epsilon_m < -\epsilon_d$). Abbildung 3.14 zeigt, dass bei Gold dieser Fall unterhalb von 500 nm auftritt. Die Auswirkungen u.a. auf die Eindringtiefe werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch erläutert.

Weiterhin vergleicht Abbildung 3.14 die Permittivitäten von Silber und Gold aus den einschlägigen Quellen [58, 59, 60]. Alle Quellen geben den typischen Verlauf des Realteils ϵ'_m wieder, dass diese im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm größtenteils kleiner Null ist und sich mit ansteigender Wellenlänge verkleinert. Die Imaginärteile ϵ''_m sind größeren Schwankungen unterworfen, wobei die Tendenzen sich gleichen. Vor allem die Rauheit der verwendeten Metalle hat Einfluss auf den Imaginärteil, was die Schwankungen erklären könnte. Weiterhin verwenden die unterschiedlichen Quellen eine eigene Messmethode, dies begünstigt auch eine weitere Abweichung.

Bei Silber wurden auch eigene Messungen der Permitivität durchgeführt. Diese Bestimmung erfolgte an einem Kretschmann-Reather-Aufbau mit einer 75 nm-Silberschicht an den Wellenlängen 375 und 532 nm. Die SP-Resonanz wurde winkelabhängig gemessen und mit der entsprechenden Fresnel-Gleichung angenähert. Durch einen Zwei-Parameter-Annährung konnten die Permittivitäten bestimmt werden. Ein Vergleich mit den Literaturwerten zeigt eine Übereinstimmung im Fehlertoleranzbereich von unter 10 %. Die Werte wurden als CPI (Lehrstuhl: Chemistry and Physics of Interfaces) markiert in Abbildung 3.14 (a) und (b) eingefügt.

Ein Vergleich der Permittivitäten zwischen Silber und Gold zeigt, dass bei Silber der Realteil größtenteils kleiner ist als bei Gold. Beim Imaginärteil verhält es sich umgekehrt, dort ist er vor allem bei Gold im UV-Bereich deutlich größer als bei Silber. Dieser Zusammenhang hat Einfluss auf die innere Dämpfung und damit auf die Eindringtiefe der SP-Welle. Die innere Dämpfung ist definiert als Imaginärteil von k_z und ist damit umgekehrt proportional zur Eindringtiefe.

Zum Beispiel lautet die Wellenzahl für Gold (ϵ_m =-8.7+i0.96) bei 600 nm Wellenlänge und an Luft k_z =(0.4-i6.0) µm⁻¹. Durch Einsetzen von k_z in Gleichung (3.15) erhält man z=1/6.0 µm⁻¹=166 nm. Bei Silber lautet bei der gleichen Wellenlänge das Ergebnis: ϵ_m =-16.3+i2.15, k_z =(3.0-i4.2) µm⁻¹ und somit z=1/4.2 µm⁻¹=235 nm. Beim Vergleich der Eindringtiefe von Silber zu Gold ist sie bei Silber um den Faktor 1.4 höher als bei Gold. Für die innere Dämpfung bedeutet dies, dass sie bei Gold 71 % höher ist als bei Silber.

Abbildung 3.15 zeigt die Eindringtiefe \hat{z} der SP in Medium Luft (a) und im Medium Polymer A. Für das Polymer wurde die konstante Permitivität bei $\lambda=375$ nm angenommen (siehe hierzu Polymer A, Unterkapitel 3.4): $\epsilon_A^{375}=1,803+i0,880$. Für Gold und Silber wurden die Permittivitäten aus CRC [58] entnommen. Die Graphen zeigen



Abbildung 3.15: Eindringtiefe für Gold und Silber aufgetragen über die Wellenlänge im angrenzendem Medium Luft (a) und Polymer A (b). Unterhalb der Markierungen steigt die Eindringstiefe an, weil die Bedingung für den nicht strahlenden Fall nicht mehr erfüllt ist. Dieses Verhalten tritt am Grenzsystem zwischen Metall und Dielektrikum auf und kann nicht auf die SP-Anregungen an Nanostrukturen übertragen werden. Für höhere Wellenlängen (>516 bzw. 546 nm, linearer Bereich) gilt dennoch, dass die Eindringtiefe für Silber 72 % (a) bzw. Faktor 2 (b) größer ist als für Gold.



Abbildung 3.16: Um den Einfluss der Permittivität von Silber und dem Polymer A auf die SP-Nahfelder abzuschätzen, wurden diese gezielt verändert. Hierzu wurde eine metallische Nanostruktur (eingefügtes Profil in (a) und (c)) verwendet, die sich an der Glasoberfläche befindet und mit einer 200 nm-Polymerschicht umgeben ist. Durch numerische Simulationen wurden die Felder bestimmt und über die Distanz bzw. über die Höhe aufgetragen. Änderungen des Imginärteils bewirken eine Variation der Felder an der Glasoberfläche (a) und (b) bei konstantem Polymer A. Eine Variation des Imaginärteils des Polymer bei konstanter Permittivität von Silber bewirkt eine deutliche Veränderung. Hierbei wird die Kopplung bzw. Abstrahlung deutlich verbessert (c) und (d).

einen linearen Verlauf der Eindringtiefe bis zu dem Punkt, an dem der nicht strahlende Fall nicht mehr erfüllt ist ($\epsilon_m > -\epsilon_d$). Oberhalb dieser Wellenlänge ist die Eindringtiefe von Silber 72 % größer als die von Gold. Die Steigung ist für beide nahezu konstant und beträgt 0,6. Unterhalb der Wellenlänge 516 nm dreht sich das Verhältnis. Angemerkt sei noch, dass die Eindringtiefen nicht auf die SP-Felder von Nanostrukturen übertragbar sind. Bei den Nanostrukturen werden die SP-Felder durch einen Gitterkoppler angeregt. Dieses Verhältnis wird in Kapitel 5 durch numerische Simulationen begründet.

Der Verlauf beim Polymer in Abbildung 3.15 (b) ähnelt dem an Luft, nur dass hier der strahlende Fall bei einer höheren Wellenlänge beginnt. Der lineare Bereich zeigt, dass die Eindringtiefe für Silber im Vergleich zu Gold doppelt so hoch ist. Ein Vergleich der Änderung zwischen den beiden angrenzenden Medien zeigt, dass die Steigung an Luft im Vergleich zum Polymer das Doppelte beträgt.

Die Bestimmung der Eindringtiefe an einem Ein-Grenzflächensystem eignet sich nur begrenzt für das hier verwendete Drei-Grenzflächensystem, das zeigten schon die aufkommenden Wiedersprüche bei niedrigen Wellenlängen. Die Ausbreitung von SP-Feldern im Dielektrikum Polymer soll nun im Folgenden an dem im Experiment verwendeten Drei-Grenzflächensystem aus Glas, metallischer Nanostruktur, Polymer und Luft erläutert werden. Hierzu ist ein Vorgriff auf nummerische Simulationen notwendig, die erst im folgenden Unterkapitel eingeführt werden. Im Prinzip wird der Imaginärteil von Silber und Polymer getrennt vonander variiert und die Ausbreitung der SP-Felder betrachtet.

Als Aufbau wurde eine Nanostruktur aus Silber gewählt, die sich an der Glasoberfläche befindet. Diese exemplarisch am unteren Bildrand von Abbildung 3.16 geplottet (siehe hierzu auch Kapitel 6). Die Permittivität von Silber wurde bei $\lambda=375$ nm aus Abbildung 3.14 entnommen. Der Realteil gibt dabei den Mittelwert aller verfügbaren Quellen [58, 59, 60] wieder. Die deutlichere Variation des Imginärteils zwischen 0,25 und 0,85 wird bei konstantem Polymer in Abbildung 3.16 (a) gezeigt. Dieser Graph zeigt, dass bei höherem Imaginärteil die Felder kleiner sind; man spricht auch davon, dass die Felder stärker an die Struktur gebunden sind.

Der Graph wurde berechnet durch Mittelung entlang der Simulationshöhe (-100 bis 300 nm) und die Auftragung gegen die Distanz. Somit berücksichtigt der Graph alle Felder im Simulationsgebiet. Die Mittelung über die Distanz und das Auftragen über die Höhe ist in (b) zu sehen. Dieser Plot gibt den Feldverlauf entlang der Grenzflächen wieder und zeigt, dass die Felder besonders an der Glasoberfläche gebunden sind. Der Peak in der Glasschicht gibt die Reflexion wieder. Auf der Strahl abgewandten Seite nimmt die Intensität exponentiell ab. Die Variation des Permittivität bewirkt also nur eine geringe Änderung der Intensität an der Glasoberfläche.

Deutlicher fallen die Änderungen aus, wenn die Permittivität von Silber konstant gehalten und der Imaginärteil vom Polymer variiert wird. Verfügt das Polymer über keine Dämpfung, wird das eingestrahlte Licht nahezu vollständig an der Polymer-Luft-Grenzfläche wieder abgestrahlt (d). Dementsprechend sind auch die SP-Felder deutlich höher (c). Mit einem sukzessiven Erhöhen der Dämpfung werden die Felder stärker an die Nanostruktur gebunden und die Abstrahlung wird verringert.

3.5.2. Finite-Difference Time-Domain Methode

Durch die Benutzung der FDTD-Methode²⁷ können die Felder bzw. Intensitäten berechnet werden, die für den Massentransport verantwortlich sind. Für die Berechnung wird die zuvor festgelegte Simulationsfläche in sogenannten Yee-Würfel [61] (3D) bzw. Zellen (2D) aufgeteilt. Innerhalb der Zellen werden die Felder durch die Maxwell-Gleichungen zeitabhängig berechnet. Siehe hierzu Abbildung 3.17. In dieser Arbeit

²⁷Lumerical Solutions, FDTD Solutions, Version 7.0.1, 2010.



Abbildung 3.17: Die FDTD-Simulationen beruhen auf den Maxwell-Gleichungen (a), die in sogenannten Yee-Würfel zeitabhängig berechnet werden (b) [61]. Die Simulationsfläche wird in endlich große Yee-Zellen (2D) bzw. Würfel (3D) aufgeteilt. Unter Beachtung der Randbedingungen und der Permittivität innerhalb des Würfels werden die Gleichungen berechnet (1. Gaußsches Gesetz (GG), 2. GG für Magnetfelder, 3. Induktionsgesetzt von Faraday und 4. erweitertes ampèresches Gesetz). Durch eine anschließende Fourier-Transformation werden die elektrischen und magnetischen Feldkomponenten bestimmt.

wurde die kommerzielle Software von Lumerical Solutions benutzt.

Für ein physikalisches Verständnis der Simulationen und für einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wird hier im Folgenden exemplarisch ein 2D-Aufbau diskutiert. Aufbau und Simulation gestalten sich relativ intuitiv, dennoch müssen die Ergebnisse darauf geprüft werden, ob sie sich physikalisch sinnvoll verhalten. Hierfür wird u.a. ein Zeitmonitor verwendet, der darüber Auskunft gibt, ob die Felder konvergieren.

Die Schichtfolge ist durch das Experiment als Drei-Grenzflächensystem vorgegeben, siehe hierzu Abbildung 3.18 (a): Glas als Träger bzw. als Substrat des Systems, gefolgt von der Polymerschicht und der Nanostruktur. Nanostruktur und Azobenzolschicht überlappen sich, hier muss auf die Mesh-Order geachtet werden, damit die Struktur eine Ebene vor der Azobenzolschicht liegt. Das ganze System wird an Luft berechnet. Die hier gezeigte Nanostruktur entspricht einer periodischen Nanopunktstruktur bestehend aus einer Superposition von Gaußglocken (siehe hierzu Kapitel 5 oder 6). Hiermit soll verdeutlicht werden, dass beliebige Strukturen durch eine Funktion eingefügt werden können. Die Programmierung basiert auf MATLAB und kann durch ein Skript geladen werden. Die Permittivitäten können den einschlägigen Materialdatenbanken [58, 59, 60] entnommen werden oder selbst gemessen werden.

Im anschließenden Schritt wird die Simulationsfläche festgelegt. Zusätzlich zur Simulationsfläche wird ein Gitter über das Drei-Grenzflächensystem gelegt, das eine feste Einstellung für die Yee-Zellen von 1 nm (mesh size) festlegt (siehe hierzu Abbildung



Abbildung 3.18: Einführung in die FDTD-Simulation durch Festlegung der Struktur (a), des Simulationsbereichs (b), der Quelle (c) und der Monitore (d). Vor Beginn der Simulation muss die Strukturfolge festgelegt werden. Die Permittivität, Schichtdicken und Form der Nanostrukturen müssen bekannt sein (a). Durch die Wahl des Simulationsbereichs (b) werden auch die Randbedingungen festgelegt. In Ausbreitungsrichtung und im Bereich der Rückreflexion der Quelle sollten die Randbedingungen absorbierend sein PML. Der physikalisch interessante Bereich wird durch ein zusätzliches Gitter von 1 nm-Gitterperiode verbessert aufgelöst. Die Quelle wurde entsprechend der Frequenz und Bandbreite dem reellen Experiment angepasst (c). Für die Auswertung der abgeschlossenen Simulation werden folgende Monitore positioniert: Permittivität-, Zeit-, Feldkomponenten- und Film-Monitor.

3.18 (b)). Dies soll die Nanostruktur Bestmöglich quantisieren. Mit der Simulationsfläche werden auch die Randbedingungen festgelegt. Hierfür eignen sich die PML, damit die Felder am Rande exponentiell abfallen. Um Reflexion zu vermeiden sollten die PML keine Grenzflächen enthalten.

Die Quelle wird innerhalb des Glases und unterhalb der Simulationsfläche positioniert, siehe Abbildung 3.18 (c). Die Polarisation E_x , hier als TM gewählt ist legt die Ebene fest, in der SP auftreten. Der Vektor k_y gibt die Ausbreitungsrichtung an, folglich befindet sich die magnetische Komponente H_z normal zur ausgespreizten Ebene. Mit dieser Festlegung reduzieren sich die Maxwell-Gleichungen einer TM-Polarisation $(E_x, E_y, H_z)^T$ wie folgt:

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{\partial H_z}{\partial y}, \qquad (3.16)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{\partial H_z}{\partial x}, \qquad (3.17)$$

$$-\mu_0 \cdot \frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y}.$$
 (3.18)

Interpretiert bedeuten Gleichungen (3.16) und (3.17), dass Änderungen des elektrischen Felds ein magnetisches Wirbelfeld erzeugen. Das ist auch der Grund, warum in Abbildung 3.18 E_x und H_z immer zusammen auftreten. Gleichung (3.18) bedeutet, dass eine Änderung des magnetischen Felds zu einem elektrischen Wirbelfeld führt

3. Experimenteller Teil

(Zusammenhang über magnetische Flussdichte: $\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{H}$).

Bevor die Simulation gestartet wird, müssen noch mehrere Monitore festgelegt werden (Abbildung 3.18 (d)), die die resultierenden Daten aufnehmen und als Kontrolle des Simulationsablaufs dienen. Ein Zeit-Monitor gibt den "Impact" der Welle wieder und muss zeitlich exponentiell abfallen, die Simulation muss also konvergieren. Simulationszeiten von 50 fs waren daher völlig ausreichend. Ein Index-Monitor zeigt die Permittivitäten des Vier-Schichtsystems und dient ebenfalls der Kontrolle. Ein Movie-Monitor ist ebenfalls wichtig, der sozusagen die Simulation zeitabhängig begleitet und auftretende Divergenzen sowie nicht passende Reflexionen sofort erkennen lässt. Geben alle Monitore physikalisch sinnvolle Daten wieder, so kann der elektromagnetischen Feldkomponenten-Monitor ausgelesen und weiter interpretiert werden. Die Interpretation sind Bestandteil der Folgenden Kapitel.

Die simulierten Intensitäten sind normiert auf die verwendete Quelle E_0 $([|E_0|^2] = [(V m^{-1})^2])$ und können daher als dimensionslose Größen angesehen werden. Um weiterhin Verwirrung mit der experimentellen Intensität zu vermeiden, wurden in dieser Arbeit arbitrary units (a.u.) verwendet.



4. Reversible Nanostrukturierung von Polymerfilmen

In diesem Kapitel wird die reversible Nanostrukturierung von Azobenzolpolymerflimen beschrieben. Die metallischen Nanostrukturen werden hierbei in den Polymerfilm integriert. Diese Strukturen ermöglichten die Anregungen von Nahfeldern gestützt durch Oberflächenplasmonen (SP) bei einer rückseitigen Belichtung. Dieser Ansatz ermöglichte es, lokale und vielfältige Intensitäten unterhalb der Beugungsgrenze zu erzeugen. Mit einem angrenzenden lichtempfindlichen Azobenzolpolymer wurden die Felder als Oberflächenrelief abgebildet. Ein spezieller Versuchsaufbau ermöglichte eine gleichzeitige Belichtung und Messung des Oberflächenreliefs. Durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit verlor das Polymer seine belichtete Struktur und konnte anschließend mit einem neuen Muster beschrieben werden. Die Ergebnisse konnten durch numerische Simulationen erläutert werden.

4.1. Prinzip der reversiblen Nanostrukturierung

Die hexagonalen Goldnanostrukturen wurden durch kolloidale Lithographie (CL) hergestellt, siehe hierzu auch Kapitel 3.2.1. Für die CL wurden Polystyrolpartikel mit einer mittleren Größe von 200 nm auf Glas benutzt. Abbildung 4.1 (a) zeigt die resultierenden Nanostrukturen mit spezifischen Nanopunkten von 30 mal 50 nm Größe. Charakteristische Defekte infolge des CL-Prozess führen zu größeren Nanostäben von 50 bis $70\,\mathrm{nm}$ Höhe mit Breiten bis zu $110\,\mathrm{nm}$. Die Nanopunkte sind in hexagonalen Mustern angeordnet und liefern nur einen geringen Beitrag zum Oberflächenrelief. Dies liegt an der Wahl des Metalls Gold, das nur zu einer geringen Anregung an den Nanopunkten führt. Dieser Aspekt wird im anschließenden Kapitel 5 genauer untersucht. Die Nanostäbe erzeugen durch ihre Form eine deutliche SP-Resonanz. Die Orientierung der Nanostäbe wird durch ihre lange Achse beschrieben. Durch die hexagonale Grundordnung der CL treten diverse Orientierungen der Stäbe in der Substratebene auf. Die heterogene Verteilung von verschiedenen Formen, Orientierungen und Größen der Nanoantennen ermöglicht somit eine Vielzahl von SP-Anregungen. Diese Anregungen werden durch ein aufgeschleudertes Azobenzolpolymer detektiert. Das hier verwendete Azobenzolpolymer A wurde in Kapitel 3.4 genauer charakterisiert. Somit ist es möglich, die Veränderung des Nahfeldes an verschiedenen Geometrien simultan zu erforschen.

Nach dem Auftragen des Azobenzolpolymers mit einer Schichtdicke von 240 nm zeichnet sich die darunter liegende hexagonale Goldstruktur in der Topographie noch leicht ab. In Abbildung 4.1 (b) zeichnen sich die Nanostäbe besser ab als die Nanopunkte, die nahezu verdeckt werden. Die Root Mean Square (RMS)-Oberflächenrauheit ist hierbei <1 nm. Tendenziell nimmt die Oberflächenrauheit mit steigender Schichtdicke ab. Um die Änderungen *in-situ*, d.h. während der Belichtung, zu charakterisieren, wurden die Proben mit einem Rasterkraftmikroskop AFM bei einer Wellenlänge von 375 nm und einer Intensität von 90 mW cm⁻² zeitaufgelöst analysiert. Der spezielle Versuchsaufbau ermöglichte es, die Probe von der Rückseite zu belichten, während die resultierende Topographie auf der Vorderseite mit dem AFM vermessen werden könnte. Details zu dem Versuchsaufbau finden sich in Kapitel 3.1.

Um kleinste Änderungen sicher zu registrieren, wurden zuerst mehrere Aufnahmen der unbelichteten Struktur erfasst. Abbildung 4.1 (b) zeigt eine dieser Aufnahmen. Anschließendes Belichten führt zu einer sofortigen Topographieänderung (c), die in einem Anstieg der Rauheit zum Ausdruck kommt. Alle Messungen wurden als Endlosschleife, d.h. von unten nach oben und umgekehrt ohne Unterbrechung bei einer Abtastfrequenz von 1 Hz, gemessen. Um die so eingeschriebene Polymertopographie zu löschen, wurde die Luftfeuchtigkeit kurzzeitig von 50 % auf 98 % erhöht. Dieser



Abbildung 4.1: AFM-Aufnahme einer Goldnanostruktur auf einer Glasoberfläche bestehend aus hexagonal angeordneten Nanopunkten und zusammenhängenden Nanostäben (a). Durch eine unbelichtete 240 nm dicke Azobenzolpolymerschicht zeichnet sich die Nanostruktur noch leicht ab (b). Die selbe Stelle nach 11 min Belichtung mit einem 375 nm-UV-Laser. Das Azobenzolpolymer bildet die Intensität der Oberflächenplasmonen ab. Während der *in-situ*-AFM-Messung (Abtastung von unten nach oben) wird das Polymer durch kurzzeitige Erhöhung der Luftfeuchtigkeit (schwarzer Rahmen, rund 10 Sekunden) relaxiert (d) und die hexagonale Grundstruktur zeichnet sich sofort wieder ab. Vorgang wird durch Abbildung 4.1 (d) verdeutlicht. Noch im unteren Bildrand ist die belichtete Struktur mit einer maximalen Höhe von 40 nm zu erkennen. Durch die Feuchtigkeitsänderung braucht das AFM rund 10 Sekunden, um sich wieder zu stabilisieren. Die anschließende Aufnahme zeigt die Topographie wieder im Zustand geringer Rauheit.

In der Literatur wird häufig berichtet, dass das Azobenzolpolymer sich an Gebieten der minimalen Lichtintensität akkumuliert [62, 63, 14, 15, 16]. Das hier verwendete Polymer migriert jedoch zum Maximum der Intensität. Während der Belichtung folgt das Azobenzolpolymer der Intensität²⁸ und bildet somit das Maximum der Intensität als Topographiemaximum an der Polymer-Luft-Grenzfläche ab. Der hierbei verursachte Massentransport zum Maximum der Intensität wird durch FDTD-Simulationen und durch ein Experiment unter Verwendung einer Belichtungsmaske gezeigt. Zunächst sollen die bei den Nanostäben typisch auftretenden Doppelspitzen erläutert werden. Eine 3D-FDTD-Simulation an einer goldenen hexagonalen Nanostruktur zeigt exemplarisch diese Anregung, siehe hierzu Abbildung 4.2.

Für die Simulation der Feldverteilung im Bereich des Polymerfilms (siehe hierzu auch Kapitel 3.5) wurde ein Modell der geschichteten Architektur erstellt, bei dem die metallischen Nanostrukturen an der Grenzfläche zwischen Glassubstrat und Polymerfilm eingebettet sind. Die Permittivitäten für Glas 2,13 und Gold -0,76+i 5,52 wurden aus Palik [59] bzw. CRC [58] entnommen, die Permittivität vom Polymer A 2,99 wurde mit einem SPR-Aufbau²⁹ gemessen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde die Permittivität des Polymers erneut bei den benutzten Wellenlängen gemessen. Die hierbei entstehende Abweichung der Permittivität hat lokalen Einfluss auf die Abstrahlung der SP, führt jedoch zu keinen Änderungen der erzeugten SP-Muster.

Abbildung 4.2 zeigt ein Intensitätsprofil einer signifikanten Stelle (siehe hierzu inneren Mikrograph), wobei die Polarisation in der Profilebene liegt. Die Darstellung in der Polarisationsebene wurde absichtlich gewählt, weil die longitudinale SP-Welle ausschließlich Anregungen in dieser Ebene vollzieht. Auf der lichteinfallenden Seite ist die Rückreflexion deutlich zu erkennen. Auf der abgewandten Seite werden an den Nanostäben Dipole angeregt, die zu der typischen Doppelspitze führen. Das Azobenzolpolymer folgt der Intensität und die Doppelspitze wird als Oberflächenrelief gemessen. Ist die lange Achse der Nanostäbe senkrecht zur Polarisation orientiert, führt dies zu einer Doppelstruktur. Betrachtet man diesen Vorgang während einer Messung, bilden sich die Nanostäbe zuerst leicht im Azobenzolpolymer ab und werden während der Belichtung doppelt dargestellt.

²⁸Ersetzte man Azobenzolpolymer durch einen Fotolack, würde man von einem Negativlack sprechen, da unbelichtete Bereiche durch die Entwicklung abgewaschen werden.

 $^{^{29}}$ Resonant Technologies GmbH, RT2005, SP-Resonanz
spectroskopie bei $\lambda{=}633\,\mathrm{nm}.$



Abbildung 4.2: Numerische Simulation (FDTD) der SP-Anregungen an der experimentell vorliegenden Schichtfolge aus Glas und Polymer. An der Grenzfläche befindet sich die metallische Nanostruktur (siehe eingefügte AFM-Aufnahme). Die Nanostruktur beschreibt auch das Simulationsgebiet. Das gestrichelte Profil zeigt die Position der dargestellten Felder. An den goldenen Nanostäben ist deutlich eine Dipolanregung zu erkennen. Im Oberflächenrelief wird diese als Doppelspitze abgebildet. Die Polarisationsebene des einfallenden Lichts ist parallel zur Profilebene.



Abbildung 4.3: Überprüfung des Massentransportes im Polymerfilm zum Maximum der Intensität durch eine Rechteckmaske und Belichtung mit 375 nm Wellenlänge. Das Profil zeigt deutlich, wie die Schichtdicke im unbelichteten Bereich durch den Massentransport abnimmt. Die AFM-Aufnahme zeigt den 40 nm-Polymerfilm auf Silizium. Das Profil wurde durch Mittelung aus dem markierten Bereich bestimmt.

Das Vorliegen eines Massentransports zum Maximum der Intensität wurde zusätzlich noch mittels Belichtung des Polymerfilms durch eine Maske bestätigt. Hierfür wurde eine Chrommaske mit quadratischen, 5 μ m großen Rechteckstrukturen zur Belichtung einer 40 nm dicken Polymerschicht auf Silizium verwendet. Die Belichtung erfolgte bei einer Wellenlänge von 375 nm mit einer Intensität von 12 mW cm⁻² und einer Belichtungszeit von einer Stunde. Abbildung 4.3 zeigt deutlich, wie die Schichtdicke im unbelichteten Bereich abnimmt und das Material in den Bereich des Lichts migriert.

Echtzeitaufnahmen ermöglicht es, die Dynamik der induzierten Veränderung der Topographie zu beobachten. Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf der RMS-Rauheit und die maximale Höhe. Die Werte hierfür wurden aus den jeweiligen $5 \times 5 \,\mu\text{m}^2$ großen AFM-Aufnahmen bei einer Intervalllänge von 8 min bestimmt. Im Folgenden werden RMS-Rauheit und maximale Höhe als Rauheit zusammengefasst.

Vor dem Start der Belichtung wurden mehrere Referenzaufnahmen durchgeführt, die die Topographie im unbelichteten Zustand zeigen und der besseren Vergleichbarkeit dienen. Mit dem Beginn der Belichtung nimmt die Rauheit exponentiell zu und erreicht einen Sättigungswert. Bei einer Polymerschichtdicke von 240 nm beträgt die Halbwertszeit rund 50 min, d.h. nach 50 min Belichtung hat sich die Rauheit um die Hälfte des Maximalwerts vergrößert. Die Belichtung mit der Halbwertszeit wurde auch dafür benutzt um die reversiblen Topographiezyklen zuverlässig zu zeigen, wie später noch dargestellt wird. Nach dem Erreichen des Sättigungswerts wurde die Belich-



Abbildung 4.4: Durch die *in-situ*-Aufnahmen ist es möglich, den zeitlichen Verlauf der RMS-Rauheit des Polymerfilms darzustellen. Jeder Messpunkt entspricht einer AFM-Aufnahme. Die Werte für die RMS-Rauheit und maximale Höhe wurden aus den $5 \times 5 \,\mu\text{m}^2$ großen AFM-Aufnahmen bestimmt (Intervalllänge 8 min). Das eingefügte Profil verdeutlicht die Bestimmung der maximalen Höhe. Die Belichtung erfolgte bei UV-Licht λ =375 nm bei einer Intensität von 90 mW cm⁻², startet bei Markierung (1) und endet bei Markierung (2). Der Verlauf der Kurve ist näherungsweise logarithmisch. Durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit kann die Topographie wieder in den Ausgangszustand überführt werden, siehe Markierung (2).

tung gestoppt und das Azobenzolpolymer befeuchtet. Die Luftfeuchtigkeitsänderung durch Anhauchen bewirkt, dass das Azobenzolpolymer relaxiert und die hexagonale Goldstruktur wieder abgebildet wird. Die Rauheit entspricht nahezu wieder dem Ausgangswert.

4.2. Umschaltung der Topographie durch Polarisationänderung

Die Topographie des Polymerfilms kann zwischen strukturiertem und ursprünglichem Zustand reversibel geschaltet werden. Der strukturierte Zustand wird durch Belichtung generiert, wobei die Belichtungszeit und die Intensität der Belichtung als wesentliche Parameter anzusehen sind. Das "Löschen" der belichteten Struktur erfolgte durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit. Diese Umschaltung funktioniert zuverlässig über mehrere Zyklen. Abbildung 4.5 zeigt das reversible Umschalten der Topographie exemplarisch an zwei Zyklen. Das Beispiel beginnt bei einem durch 40 min übliche Belichtung erzeugten Oberflächenrelief (a). Anschließendes Ausschalten des Lasers und Anheben der Luftfeuchtigkeit der Probe bewirkt eine Topographie, die nahezu dem Anfangszustand entspricht (b). Durch erneutes Belichten wird das Oberflächenrelief mit der signifikant erhöhten Rauheit wieder erzeugt (c) und kann anschließend durch Änderung der Luftfeuchtigkeit erneut gelöscht werden (d). Die hier gezeigten zwei Zyklen bilden einen Ausschnitt aus einer über zehn Zyklen durchgeführten Messung.

Die Eigenschaft des Polymers, es nacheinander mehrfach belichten zu können, kann somit dazu genutzt werden, um konsekutiv unterschiedliche Muster einzuschreiben. Die SP sind longitudinale Wellen, die ausschließlich in der Polarisationsebene angeregt werden können. Das Intensitätsmuster wird durch die Nanostäbe generiert und zeigt in Übereinstimmung mit den Simulationsrechnungen charakteristische Doppelspitzen. Die Doppelspitzen treten immer dann auf, wenn die Polarisationsebene des Lichts senkrecht zur langen Achse des Stabes liegt. Dies hat zur Folge, dass die Stäbe in der Polymertopographie doppelt abgebildet werden. Liegt die Polarisation parallel zur langen Achse, wird keine Doppelspitzenstruktur detektiert. Dies bedeutet, dass nur diejenigen periodische Strukturen Doppelspitzen erzeugen, die senkrecht zur Polarisation liegen.

Diese Polarisationseigenschaft der SP wurde dazu genutzt, nacheinander durch Drehen der Polarisationsebene zwei zueinander orthogonale Muster zu erzeugen. Zwischen den beiden Belichtungszuständen wurde das Polymer durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit in den Ausgangszustand überführt. Abbildung 4.6 (a) zeigt das mit der horizontalen Polarisation erzeugte Oberflächenrelief. Das eingeschriebene Muster weist die signifikanten Doppelspitzen auf. Die Ausrichtung der Spitzen wurde durch die gestrichelte Linie verdeutlicht. Vor der erneuten Belichtung wurde das Relief gelöscht (b)



Abbildung 4.5: Durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit kann das Azobenzolpolymer relaxieren und somit mehrfach belichtet werden. Eine bereits 40 min belichtete Topographie (a) wird innerhalb eines Aufnahmezyklus in den Anfangszustand gesetzt (b). Erneutes Belichten führt wieder zur Ausbildung der Doppelspitzenstruktur und erneutes Anhebung der Luftfeuchtigkeit zu deren Löschung (c-d). Es zeigt sich, dass mit jedem Schaltzyklus die Topographie schneller erzeugt werden kann. 10 Zyklen wurden für diese Messung aufgezeichnet.



Abbildung 4.6: Eine Eigenschaft der SP, dass sie ausschließlich in der Polarisationsebene auftreten, wird hier zur Erzeugung zweier orthogonaler Muster genutzt. Die Polarisationsebene wird durch einen Doppelpfeil gekennzeichnet; das bedeutet, die Doppelspitzen richten sich senkrecht dazu aus (gestrichelte Linie) (a). Die Topographie wird durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit in den Ausgangszustand zurückversetzt ("gelöscht") (b). Die gleiche Stelle wird erneut beleuchtet mit vertikaler Polarisation (c), wodurch die Doppelspitzen sich horizontal ausrichten.

und dann mit vertikaler Polarisation (90° gedrehte horizontale Polarisation) belichtet. Abbildung 4.6 (c) zeigt, dass sich das Muster horizontal ausgerichtet hat. Hiermit kann gezeigt werden, dass die Drehung der Polarisationsebene um 90° es erlaubt, zwei unterschiedliche Oberflächenreliefs zu erzeugen. Natürlich sind auch beliebige andere Richtungen der Polarisationsebene einstellbar und führen zu entsprechenden Veränderungen.

4.3. Umschalten der Rauheit durch verschiedene Wellenlängen

Durch die Wahl von zwei Wellenlängen kann das Abstrahlverhalten der SP beeinflusst werden. Experimentell stehen hierfür ein Laser bei $\lambda_1=532$ nm Wellenlänge und ein UV-Laser bei $\lambda_2=375$ nm zur Verfügung. Wichtig hierbei ist, dass sich durch die Dispersion der hier verwendeten Silbernanostrukturen die SP-Intensitäten und damit das Abstrahlverhalten ändern lassen. Numerische Simulationen zeigten, dass die Intensitäten bei grünem Licht rund 31 % größer sind als bei UV-Belichtung. Mit ansteigender Wellenlänge verringert sich der Realteil der Permittivität des Metalls, diese Verringerung führt zu einer ansteigenden SP-Überhöhung.

Abbildung 4.7 zeigt den RMS-Rauheitsverlauf bei der Bestrahlung mit Lichtwellenlänge λ_1 sowie nach Anhebung der Luftfeuchtigkeit und erneuter Belichtung mit der UV-Wellenlänge λ_2 bei gleichbleibender Polarisation an einer rund 120 nm dicken Polymerschicht. Obwohl eine höhere Rauheit nach Strukturierung mit grünem Licht erwartet wird, beobachtet man bei Strukturierung mit UV-Licht eine höhere Rauheit. Die Rauheit wird hier also maßgeblich durch die Massentransporteffizienz beeinflusst.


Abbildung 4.7: Mit der Änderung der Wellenlänge lassen sich bei gleichen Belichtungszeiten und Lichtleistungen unterschiedlich starke Rauheiten erzeugen. Der Betrag der Rauheitsänderung entspricht nicht den Erwartungen. Bei Wellenlänge λ_1 =532 nm wird wegen der größeren SP-Intensitäten ein größerer Massentransport gegenüber UV-Licht λ_2 =375 nm erwartet. Die Erklärung findet sich bei der Betrachtung des UV-vis-Spektrums. Das Spektrum gibt im Prinzip die Massentransporteffizienz wieder. Das Spektrum zeigt eine um den Faktor 4 höhere Absorption bei 375 nm gegenüber 532 nm.

Die Effizienz wird quantitativ wiedergegeben durch das UV-vis-Spektrum des Polymers (siehe hierzu Abbildung 3.13 aus Kapitel 3.4). Die Massentransporteffizienz³⁰ beträgt bei UV-Licht 43 % und bei grünem Licht 9 %, diese unterscheiden sich somit um den Faktor 4. Die RMS-Rauheit unterscheidet sich um Faktor 3. Die Differenz wird erklärt durch eine um 31 % stärkere Intensität der SP-Anregung mit grünem Licht. Das Polymer wurde in keinem Fall bis zu seinem Sättingungswert belichtet. Alle Beleuchtungszyklen in diesem Kapitel entsprechen hier der Halbwertszeit bei UV-Belichtung.

4.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Topographie von Polymerfilmen der Substanz A in der unmittelbaren Nähe von Goldnanostrukturen, mit monochromatischem Licht beleuchteten zeitlichen Veränderung unterliegt. Die Änderungen in der Topographie sind von folgenden Parametern abhängig: Wellenlänge, Polarisation, Intensität, Belichtungszeit sowie von Nanostrukturform, -größe und -breite. Die Strukturierung des Azobenzolpolymers wurde durch ein Nahfeld erzeugt, das auf Oberflächenplasmonen basiert. Hierfür wurden goldene Nanoantennen, die durch kolloidale Lithographie hergestellt wurden, in den lichtempfindlichen Dünnfilm integriert. Die resultierenden Topographien zeigten eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Belichtung mit einem UV- bzw. einem grünem Laser. Durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit hatte das Polymer die Eigenschaft, den strukturierten Zustand zu verlieren, wodurch es mehrfach wiederbeschreibbar wurde.

Durch einen speziellen Versuchsaufbau konnte gleichzeitig und unabhängig voneinander die Probe beleuchtet und die Nahfeldreaktion mit einem AFM gemessen werden. Die Änderungen zwischen strukturiertem und ursprünglichem Zustand konnten zeitaufgelöst aufgenommen werden. Der strukturierte Zustand ist charakterisiert durch eine Deformation, hervorgerufen durch einen Polymermassentransport während der Belichtung. Ein Vergleich zwischen den gemessenen Topographien und den numerischen Simulationen zeigt, dass die maximalen Höhen den Bereichen maximaler Nahfeldintensität entsprechen. Ein Versuch, bei dem das Polymer über eine Maske belichtet wurde, belegt ebenfalls, dass das Polymermaterial in die Gebiete mit höherer Intensität migriert.

Der Einfluss der Polarisation sowie der Wellenlänge des einfallenden Lichtes auf die beobachteten Strukturen im Polymerfilm wurden auf Basis der physikalischen Zusammenhänge (longitudinale Natur der Oberflächenplasmonen, Extinktion durch den Polymerfilm) qualitativ erklärt. Im Vergleich zu den durch konventionelle Fernfeld-

 $^{^{30} \}mathrm{Die}$ Massentransport effizienz beträgt 100 % am Maximum der tran-cis-Isomerisation.

interferenz erzeugten Strukturen weisen die hier beschriebenen Strukturierungen im Nahfeld folgende Unterschiede auf: 1. Die räumliche Auflösung im Nahfeld unterliegt nicht der Beugungsbegrenzung. 2. Die Erzeugung der Strukturen ist simpel und erfordert weniger Aufwand im Vergleich zur Interferenz. 3. Die Kontrolle der optischen Anregungsparameter ist trivial.



5. Reversible Nanostrukturierung von Polymerfilmen: Au-/Ag-Nanoantennen

Dieses Kapitel befasst sich neben der reversiblen Strukturierung eines lichtempfindlichen Azobenzolpolymers detailliert mit der Erzeugung und Bestimmung der Nahfelder, die den Massentransport im Polymerfilm verursachen. Hierfür wurden metallische Nanoantennen bestehend aus Gold oder Silber verwendet, die durch kolloidale Lithographie hergestellt wurden. Damit standen zwei Arten von Nanoantennen zur Verfügung, die bezüglich ihrer feldinduzierten Massentransporte untersucht wurden. Zur Charakterisierung der Topographieänderungen während der UV-Belichtung wurde ein *in-situ*-Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet.

Die Untersuchungen zeigen, dass die durch feldinduzierten Massentransport bei gleichen Geometrien hervorgerufenen Veränderungen für Silberstrukturen deutlich stärker ausfielen, als diejenigen für Goldstrukturen. Für beide Metalle wurden die sogenannten Doppelspitzen beobachtet, wobei sie für Silberstrukturen weniger deutlich ausfielen. Numerische Simulationen, durchgeführt an realistischen Geometrien, bestätigten diese Untersuchungen. Weiterhin konnten außergewöhnliche Transmissionen an Goldstrukturen beobachtet werden. Belichtungen bei besonders intensiver Bestrahlung und numerische Simulationen bestätigen die außergewöhnlichen Transmissionen (EOT). Für beide Metalle konnte die reversible Topographieänderung zwischen strukturiertem und ursprünglichen Zustand wiederholt gezeigt werden.

5.1. Abstrahlverhalten der Gold- und Silbernanoantennen

Hexagonal angeordnete Partikel wurden als Maske benutzt, um Nanoantennen aus unterschiedlichen Metallen herzustellen. Die Partikel wurden mit der kolloidalen Lithographie (CL) als Monolage auf Glas aufgetragen (siehe hierzu auch Kapitel 3.2.1). Im nachfolgenden Bedampfungsschritt wurde die Probe entweder mit Silber oder mit Gold bedampft. Während dem Herstellungsprozess der CL entstanden Regionen, in denen die Partikel als perfektes Hexagon angeordnet sind. Ein Versatz zwischen diesen Regionen führte zu Spalten. Nach der Bedampfung mit einer Metallschicht von rund 70 nm und dem Abziehen der Monolage hinterließen die Partikel sogenannte Nanopunkte und Nanostäbe. Eine Charakterisierung der Nanopunkte zeigt, dass die Form einer Gaußglocke mit einer Höhe von 30 nm und Breite von 50 nm entspricht. Die hexagonale Grundordnung sorgt dafür, dass die Nanopunkte in kurzen und langen Perioden angeordnet wurden, die sich alle 120° wiederholen. Die Nanostäbe bestehen aus einer Superposition von einzelnen Gaußglocken mit einer Höhe zwischen 50 und 70 nm und einem Aspektverhältnis von eins. Der Abstand zwischen den beiden Gaußglocken ist typischerweise geprägt durch die kurze Periode. In Kapitel 3.2.1, Abbildung 3.2 wurde dieser Zusammenhang graphisch erläutert.

Bei konstanter Wellenlänge von 375 nm, konstanter horizontaler Polarisation, konstanter Polymerschichtdicke von 200 nm und gleichbleibender Geometrie wurde ausschließlich das Metall (Silber bzw. Gold) variiert. Die vielseitigen nach der CL auftretenden Geometrien erlauben einen interessanten Einblick in das Abstrahlverhalten von Oberflächenplasmonen (SP) bei unterschiedlichen Metallen. Im Ergebnis von numerischer Simulationen (siehe hierzu Unterkapitel 5.2) wird erwartet, dass die Änderungen der Topographie bei Silbernanostäben um 81 % größer ausfallen als bei Goldnanostäben. Bei Nanopunkten sollte der Unterschied bei 50 % liegen.

Um die Intensitäten photochemisch abzubilden, wurde ein Azobenzolploymer verwendet, das unter Befeuchtung den strukturierten Zustand verliert (siehe hierzu Polymer A in Kapitel 3.4). Durch Aufschleudern wurde die Schichtdicke von 200 nm hergestellt. Die Proben wurden in einem Versuchsaufbau charakterisiert, der es ermöglichte, den Polymermassentransport bei gleichzeitiger Belichtung zu detektieren (siehe hierzu Kapitel 3.1). Abbildung 5.1 zeigt typische Oberflächenreliefs, die durch die unterschiedlichen Abstrahlungen der SP entstehen. Das Polymer hat nach rund 340 min Belichtung bereits seinen maximale strukturelle Veränderung durchlaufen und die Topographie hat ihren Sättigungswert erreicht. Beide Strukturen wurden unter den gleichen Bedingungen belichtet und charakterisiert.

Deutlich treten die Unterschiede bei den Nanostäben auf: Diese führen bei Gold zu ausgeprägten Doppelstrukturen, die sich auf Dipolanregungen zurückführen las-



Abbildung 5.1: Nanoantennen bestehen aus Gold (a) oder Silber (b) und führen zu unterschiedlichem Abstrahlverhalten der SP. Die Unterschiede wurden durch einen 200 nm dicken lichtempfindlichen Polymerfilm durch Massentransport abgebildet (Polymer A). Die Belichtung erfolgte von der Rückseite mit Licht der Wellenlänge 375 nm. Repräsentative Profile zeigen Sockel mit einer Überlagerung durch die Doppelspitzen an goldenen Nanostäben (a). Vergleichbare Geometrien bestehend aus Silber (b) führten zu deutlich größeren Strukturen im Vergleich zu Gold. Die Doppelspitzen wiesen eine Periode von 175 nm bei Gold und 140 nm bei Silber auf, wobei die Perioden der Silberstrukturen geringer ausfielen. Eine Rauheitsanalyse über den gesamten Mikrographen zeigt, dass die Rauheit bei silbernen Strukturen im Vergleich zu goldenen Strukturen um55 % höher ist. Ein Vergleich der Sockelstrukturen ergibt einen Unterschied um Faktor 2. Dieser Zusammenhang wird durch numerische Simulationen bestätigt.

sen. Diese Doppelspitzen zeigen sich als Überlagerung auf sogenannten Sockeln. An einer vergleichbaren Geometrie bei Silber führen die SP-Anregungen zu einer rund doppelt so großen Sockelstruktur. Die Doppelspitzen werden durch einen Sinusfunktion charakterisiert und zeigten bei Gold eine Periode von 175 nm und bei Silber 140 nm. Weiterhin beträgt die Spitze-Spitze-Amplitude für Gold 3 nm und für Silber 2 nm. Der Fehler beträgt bei der Periode 20 %, wobei er bei Silber um 5 % größer ist. Durch den relativ großen Fehler besteht eine Überlappung der Fehlergrenzen. Die Unterschiede bestehen dennoch, weil diese Tendenz durch numerische Simulationen bestätigt wurde, wie später genauer erläutert wird. Der Fehler wurde daher auf die große Variation der Nanostäbe zurückgeführt. Der größere Fehler bei Silber lässt sich auf größere Grundintensitäten zurückführen, die wahrscheinlich die Ausbildung der Doppelstruktur störend beeinflussen.

Für eine genauere Analyse des Massentransports wurden drei repräsentative Nanostäbe ausgewählt und deren Oberflächenrelief beobachtet. Abbildung 5.2 (a) zeigt im Profil die Ausbildung der Sockel an der Position der Nanostäbe und die Überlagerung mit den Doppelspitzen im zeitlichen Ablauf. Ausgewählte AFM-Aufnahmen zeigen zusätzlich den Ablauf als lokale Übersicht. Um die Intensitäten zu bestimmen, wurde aus dem unbelichteten Profil auf die Nanostäbe zurückgeschlossen, die anschließend eingefügt in das Schichtsystem numerisch bestimmt wurden. Bei der numerischen Simulation handelt es sich um eine FDTD-Methode, die in Kapitel 3.5 genauer beschrieben ist. Die Positionen der Stäbe konnten dem Profil entnommen

Abbildung 5.2 (gegenüberliegende Seite): Zeitabhängige Rauheitsanalyse an einem 3-fach auftretendem Sockel (a) mit ausgewählten Mikrographen (rechts). Aus der Anfangsaufnahme wurde auf die periodische Struktur bestehend aus fusionierten Nanostäben zurückgeschlossen. Die Anfangsaufnahme, die daraus rekonstruierte Nanostruktur und die erste Aufnahme nach der Belichtung werden in (b) verglichen. Anschließend wurde die rekonstruierte Struktur in das äquivalente Schichtsystem zum Experiment eingefügt. Durch eine numerische Simulation wurde das Intensitätsprofil an der Glasoberfläche berechnet. Durch Transmission, Streuung und Abstrahlung von Oberflächenplasmonen kommt es zwischen den Nanostrukturen zu außergewöhnlichen Transmissionen (B). An den Nanostrukturen selbst kommt es ausschließlich zu SP-Anregungen (A). Durch die Nanostrukturen selbst liegen die Felder tiefer im Polymer und werden vermutlich dadurch vorrangig abgebildet. Der genaue Einfluss der Intensitäten an der Position (B) wurde noch durch eine sogenannte Grenzbetrachtung genauer untersucht. Die Doppelspitzen zeigen sich ebenfalls für beide Metalle im Intensitätsprofil ab. Im Vergleich zum Experiment zeigt sich hier auch eine größere Periode bei Gold (187 nm) im Vergleich zu Silber (176 nm). Die große Grundintensität bei Silber erklärt deren großen Sockel und stört wahrscheinlich durch ihre Anwesenheit die Ausbildung der Doppelstruktur.



werden. Die Form eines Stabs setzt sich jeweils aus der Superposition von zwei Gaußglocken zusammen mit dem Abstand einer langen Periode. Die Gaußglocken selbst weisen eine Höhe von 70 nm und eine Breite von 110 nm auf. Auf die Form zwischen den beiden Gaußglocken kann aus dem Profil nicht eindeutig geschlossen werden, sie wurde daher als flach angenommen. Das resultierende Profil ist in Abbildung 5.2 (b) zusammen mit dem Anfangsprofil (Initial, gestrichelt) und dem ersten belichteten Profil eingefügt.

Die Nanostruktur wurde anschließend in das Schichtsystem aus Glas, 200 nm Azobenzolpolymer und Luft eingefügt und für Gold und Silber berechnet. Die Intensitäten wiesen an der Glasoberfläche die höchsten Intensitäten auf und fielen danach exponentiell ab. Durch diesen Zusammenhang konnte die Intensität an der Glasoberfläche als Ursache für den Massentransport des Polymers indentifiziert werden. Die entsprechenden Felder für Silber und Gold wurden in Abbildung 5.2 (b) mit eingefügt. An den Positionen der Stäbe (A) sind die Felder zu erkennen, die für die Doppelspitze und den Sockel verantwortlich waren. Die Felder wurden somit an den abfallenden Flanken der Nanostruktur maßgeblich erzeugt. Ein Vergleich mit dem belichteten Profil zeigt den Verlauf der Doppelspitzen. Zwischen den Nanostrukturen kommt es durch SP und Streuung des Lichts zu einem Ausschlag (B), der als außergewöhnliche Transmission (EOT) zusammengefasst werden kann. Dieser Ausschlag macht sich u.a. bei einer Langzeitbelichtung bemerkbar. Dies wird in einer Grenzbetrachtung im folgenden Kapitel noch genauer erläutert.

Wegen der guten Leitfähigkeit des Metalls und durch die 70 nm tiefere Lage in der Polymerschicht könnten die Intensitäten der Doppelspitzen vorrangig abgebildet worden sein. Ein Vergleich mit der Intensität bei Silber zeigt eine 50 % größere Gesamtintensität. An den Nanostrukturen (A) selbst ist die Grundintensität um Faktor 2,6 höher. Diese Grundintensität wird zum einem für die größeren Sockelstrukturen sowie für die geringen gemessenen Spitze-Spitze-Wert bei Silber verantwortlich gemacht. Die Grundintensität wird überlagert durch eine Sinusfunktion, aus der die Periode für die Doppelstruktur bestimmt wurde. Bei Silber wurde die Periode durch den Abstand der Spitzen bestimmt. Hieraus ist die Tendenz zu erkennen, dass die Periode bei Gold mit 185 nm größer ist als bei Silber mit 175 nm. Die systematische Unterschiede der Periode können hauptsächlich durch 1. Größenvariationen der Nanostrukturen und 2. durch Abweichung zur realen Struktur erklärt werden. Eine weitere Rolle spielt, dass hier ausschließlich eine Profil (2D) statt Gebietssimulation (3D) verwendet wurde.



Abbildung 5.3: Grenzbetrachtung von goldenen Nanostrukturen durch eine um den Faktor 11,3 stärkere Belichtung (im Vergleich zur bisher diskutierten Belichtung). Mikrograph (a) zeigt die Topographie eines vergleichbaren Azobenzolploymers (SMS B) vor der Bestrahlung mit Licht. Die hexagonale Struktur ist durch die 200 nm-Polymerschicht zu erkennen. Nach der Belichtung zeichnete sich die hexagonale Grundstruktur ab. An den ehemaligen Partikelpositionen bilden sich Oberflächenrundungen ab, die sich aus SP und Streuung zusammensetzen. Sie können durch außergewöhnliche Transmissionen beschrieben werden.

5.2. Außergewöhnliche Transmissionen an den Nanostrukturen

An Position (B) der Abbildung 5.2 unterscheiden sich die Intensitäten von Gold und Silber nur geringfügig um 27 %. Die Felder hierfür setzen sich aus SP und gestreutem Licht zusammen, die evaneszent an die Glasoberfläche gebunden sind. Obwohl hier keine Überhöhungen über dem Faktor eins auftreten, können die Intensitäten wegen ihrem evaneszenten Charakter dennoch als außergewöhnliche Transmissionen (EOT) bezeichnet werden. In einer Grenzbetrachtung, d.h. bei einer hinreichend langen bzw. intensiven Belichtung, zeigten sich die EOTs als Oberflächenänderung, siehe hierzu Abbildung 5.3. Der EOT-Imprint entsteht zwischen den goldenen Nanostrukturen bzw. an den Positionen, an denen sich zuvor Partikel aus der CL befunden haben.

Die Messungen wurden an einem Azobenzolploymer durchgeführt, dessen Oberflächenänderungen nach der Belichtung bestehen blieben. In Kapitel 3.4 über Azobenzolploymere wird dieses supramolekulare System als (SMS B) bezeichnet. Die Belichtung erfolgte bei 375 nm Wellenlänge, bei einer Intensität von 900 mW cm⁻² und 50 Minuten Belichtungszeit. Dies entspricht einer im Vergleich zu der bisher durchgeführten Messung im vorherigen Kapitel um den Faktor 11,3 höheren Energiedichte.

Das Auftreten der EOT-Imprints zeigte sich auch an den periodischen Nanopunkt-



Abbildung 5.4: SP und gestreutes Licht führen an der langen Perioden von hexagonalen Goldstrukturen zu außergewöhnlichen Transmissionen (EOT). Mikrographen (a) zeigen eine Region vor und nach der Belichtung. Die weißen gestrichelten Linien zeigen die hexagonalen Einheitszellen. Nach der Belichtung sind im Zentrum dieser Zellen deutlich Erhöhungen zu finden, die sich auf außergewöhnliche Transmissionen zurückführen lassen. Aus dem unbelichteten Profil (durchgezogene Linie) wurde die periodische Nanopunktstruktur (1-3) rekonstruiert, mit der die Intensität durch eine numerische Simulation berechnet wurde (b). Die berechnete Intensität zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem belichteten Profil nach rund 8 min. Bei Silber zeigen sich wegen der stärkeren SP-Überhöhung keine EOT-Imprints.

strukturen beim Azobenzolpolymer A. Abbildung 5.4 zeigt eine entsprechende Region mit vorwiegend hexagonal angeordneten goldenen Nanopunkten. In den Mikrographen (a) wurde die Grundordnung durch hexagonale Einheitszellen (weiß gestrichelt) hervorgehoben. Direkt nach der Belichtung zeigten sich im Zentrum der Einheitszellen die EOT-Imprints. Zum Vergleich befindet sich im rechten Bildbereich ein Nanostab, an dem die Doppelspitzen nach der Belichtung abgebildet wurden. Ein Profil (durchgezogene Linie) verdeutlicht den EOT-Imprint an den Abständen der langen Periode (b).

Aus dem Anfangsprofil in Abbildung 5.4 (b) wurde die periodische Nanostruktur rekonstruiert. Die Struktur setzt sich zusammen aus der kurzen und langen Periode entsprechend der hexagonalen Grundordnung. Paarweise treten die Nanopunkte mit einem Abstand der kurzen Periode auf, markiert durch (1-3). Die Nanopunkte selbst bilden eine gaußsche Glockenform mit einer Höhe von 30 nm und einer Breite von 50 nm. Um die Intensität zu bestimmen, wurde das rekonstruierte Profil in das Schichtsystem eingefügt und durch numerische Simulation berechnet. Der Verlauf der Intensität an der Glasoberfläche gibt die Änderung der Oberfläche nach Beginn der Belichtung wieder. Das Intensitätsprofil gibt somit die EOT-Topographieänderungen an den langen Perioden wieder. Durch die Quantisierung der Nanostruktur durch die



Abbildung 5.5: Eine Möglichkeit, um das Abstrahlverhalten der SP zu verdeutlichen, ist die Mittelung über die numerisch simulierte Distanz in Abhängigkeit der Höhe. Auf der Glas abgewandten Seite fallen die Felder SP-typisch exponentiell ab und koppeln im Vergleich zur Glasoberfläche $I(y_0)$ mit einer bis zu Faktor 12 geringeren Intensität an die Polymer-Luft-Grenzfläche $I(y_a)$. Folglich sind die Intensitäten, die für den Polymer-Massentransport verantwortlich sind, an der Glasoberfläche lokalisiert. Somit kann durch die Intensität $I(y_0)$ auf die Stärke des Massentransports geschlossen werden. Für silberne Stabstrukturen ist diese Intensität im Vergleich zu goldenen Strukturen 81 % größer. Bei Punkstrukturen beträgt der Unterschied 50 %.

numerische Simulation mit einer Gittergröße von 1 nm kommt es daher stellenweise zu Unstetigkeiten des Intensitätsprofils.

Nachdem die gemessenen Oberflächenmuster durch die Feldverläufe von Nanopunktund Nanostabstrukturen erklärt wurden, soll im Folgendem noch auf das Abstrahlverhalten von SP bzw. EOT und den damit zusammenhängenden Vergleich zwischen Silber- und Goldstrukturen eingegangen werden. Hierzu werden die bisher diskutierten Simulationsflächen in Strahlenrichtung betrachtet. Die Intensitäten wurden über die simulierte Distanz arithmetisch gemittelt und in Abhängigkeit der Höhe aufgetragen (siehe hierzu Abbildung 5.5). Erwartungsgemäß bildet die Glasoberfläche eine Trennungslinie zwischen reflektiertem Strahl in der Glasoberfläche und exponentiell abfallenden Feld auf der Glas abgewandten Seite. Die Feldintensitäten an der Glasoberfläche sind zwischen Faktor 7 bis 12 größer im Vergleich zur Polymer-Luft-Grenzfläche. Aus dieser relativ geringen Kopplung an der Polymer-Luft-Grenzfläche wurde auf die Ursache für den Polymermassentransport an der Glasoberfläche $I(y_0)$ geschlossen. Eine schwache Kopplung an der Polymer-Luft-Grenzfläche $I(y_a)$ ist vorhanden, dies zeigt der typische exponentielle Verlauf in der Luftschicht sowie die Rückkopplung in die Azobenzolschicht. Gestützt wird diese Festlegung der Intensität an der Glasoberfläche durch die gute Vergleichbarkeit der Feldverläufe mit den gemessenen Oberflächenmustern.

Durch die Festlegung der Ursache für den Polymermassentransport an der Glasoberfläche kann somit aus der Intensität $I(y_0)$ auf die Stärke des Massentransportes geschlossen werden. Ein Vergleich der Intensitäten zwischen goldenen und silbernen Nanostrukturen gibt daher Aufschluss über deren Massentransport. Für silberne Stabstrukturen ist die Intensität im Vergleich zu goldenen Strukturen 81 % größer, bei Punktstrukturen beträgt der Unterschied 50 %. Diese Ergebnisse werden durch eine nachfolgende Rauheitsanalyse bestätigt. Diese zeigt, dass bei silbernen Strukturen die Rauheit rund doppelt so groß ist wie bei goldenen Strukturen.

Abschließend soll hier noch auf die Frage eingegangen werden, warum die Eindringtiefe nicht als Mittel zum Vergleich herangezogen wurde. Die Felder fallen zwar in Strahlenrichtung exponentiell ab, der Verlauf wird aber ungenügend durch einen exponentiellen Fit wiedergegeben. Das liegt zum einen an den Nanostrukturen selbst, die zu einer leichten Erhöhung der Felder in der Polymer-Metall-Schicht führen und zum anderen an der Polymer-Luft-Grenzfläche selbst, die durch ihre Kopplung den Verlauf beeinflusst. Daher kann ohne Kenntnis einer Abklingkonstante keine Eindringtiefe angegeben werden. Ein Vergleich muss folglich ausschließlich durch die Intensität an der Glasoberfläche erfolgen.

5.3. Rauheits- und Reversiblitätsanalyse

Durch die Echtzeitaufnahme des Polymermassentransports an der Polymer-Luft-Grenzfläche konnte die Rauheit zeitabhängig charakterisiert werden. Weiterhin konnte durch die reversible Eigenschaft des Polymers die selbe Probe mehrfach belichtet werden. Die Messungen wurden sowohl für Silber- als auch für Goldstrukturen durchgeführt.

Um das Oberflächenmuster bezüglich seiner Rauheit zu charakterisieren, wurde zuerst ein Histogramm über die Rauheitsereignisse über die gemessene Fläche von $5 \times 5 \,\mu\text{m}^2$ erstellt. Dieses Diagramm entspricht einer Normal- bzw. einer Gaußverteilung, wobei der Erwartungswert der mittleren Höhe entspricht und die Standardabweichung der RMS-Rauheit entspricht. Durch die Rasterkraftmikroskopsoftware WSxM



Abbildung 5.6: Zeitabhängige Rauheitsanalyse der $5 \times 5 \,\mu\text{m}^2$ großen Mikrographen zeigen einen Verlauf bis zu einer Sättigung (a). Die gemittelte Höhe folgt einem logarithmischem Verlauf und die Strukturen wurden bis zu einer Sättigung von 22 nm bei Gold (schwarze Linie) und 34 nm bei Silber (rote Linie) belichtet. Dies entspricht eine 55 % höheren Rauheit bei Silber- im Vergleich zu Goldstrukturen. Die Dauer, bis die Hälfte der Sättigung erreicht wurde (Halbwertszeit), beträgt für beide Metalle rund 40 Minuten (gestrichelte Linie). Diese Zeit wurde als Richtwert für die zyklische Belichtung genutzt (b). Durch Befeuchtung kann das Azobenzolploymer in den Ausgangszustand zurückversetzt werden. Unterhalb der Halbwertszeit kann die Rauheit als linear angenommen werden. Drei Belichtungszyklen zeigen ein zuverlässiges reversibles Strukturieren des Polymers.

wurden diese Werte bestimmt. Um den Rauheitsverlauf während der Belichtung ausreichend wiederzugeben, wurde die mittlere Höhe gewählt und zeitabhängig in Abbildung 5.6 (a) aufgetragen. Die RMS-Rauheit weist denselben logarithmischen Verlauf auf wie die mittlere Höhe, die mittlere Höhe gibt aber den Höhencharakter der Oberfläche besser wieder.

Die mittlere Höhe erreicht nach rund sechs Stunden Belichtung einen Sättigungswert. Ein Vergleich der Sättigung zwischen silbernen und goldenen Nanostrukturen ergibt eine 55 % größere Rauheit für Silber- gegenüber Goldstrukturen. Dieses Verhältnis entspricht den Erwartungen und wurde durch die numerischen Simulationen bestätigt.

Durch Befeuchtung kann das Azobenzolploymer nach der Belichtung wieder nahezu in den Ausgangszustand versetzt werden. Bei einer Belichtungszeit kleiner als die Halbwertzeit von rund 40 min kann sich die Oberflächenstruktur ausreichend ausbilden. Drei solcher Belichtungszyklen sind in Abbildung 5.6 (b) zeitabhängig dargestellt und zeigen das zuverlässige reversible Strukturieren des Polymers. Der Rauheitsverlauf kann unterhalb der Halbwertszeit als linear angenommen werden. Ein Vergleich der Steigungen zeigt eine um den Faktor 2,4 größere Rauheit für Silber- im Vergleich zu Goldnanostrukturen. Wegen der zu geringen Anzahl der Messpunkte ist diese Aussage jedoch nur begrenzt zuverlässig.

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Polymermassentransport anhand der Nanoantennen aus unterschiedlichen Metallen und deren Charakterisierung durch numerische Simulationen studiert. Durch silberne und goldene Nanostrukturen konnten Nahfelder unterschiedlicher Stärke erzeugt werden, die sich auf signifikante Unterschiede in der Anregung der SP zurückführen lassen. Die typische "Doppelspitzenstruktur" ist bei beiden Metallstrukturen vorhanden, zeigte aber eine geringe Variation in ihrer Periode. Der Sockel, auf denen die Doppelstruktur ruht, zeigte eine Vergrößerung um das Doppelte bei der Verwendung von Silberstrukturen statt Goldstrukturen.

Die Nanostruktur, die durch kolloidale Lithographie erzeugt wurde, weist eine Vielzahl von Geometrien auf. Diese wurden als sogenannte Nanopunkt- bzw. Nanostabstrukturen unterschieden und erzeugen unter UV-Belichtung unterschiedliche Felder. Für die Erzeugung der Doppelspitzen sind ausschließlich die größeren Stabstrukturen verantwortlich. Lediglich bei goldenen Punktstrukturen konnten wegen deren geringerer SP-Abstrahlung außergewöhnliche Transmissionen als hexagonales Muster gemessen werden. Dieses Muster zeigte sich auch bei einer Grenzbetrachtung, d.h. bei hinreichend langer Belichtungszeit. Durch Nachbildung der Nanopunkt- bzw. Nanostabstrukturen konnten die Felder, die für den Polymermassentransport verantwortlich sind, berechnet werden. Dazu wurde die Nanostruktur in das Schichtsystem aus Glas, Azobenzolpolymer und Luft an der Glasoberfläche eingefügt. Die für Massentransport verantwortlichen Intensitäten klingen in der Polymerschicht stark ab. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Feldstärken unmittelbar an der Glasoberfläche im direkten Bezug zu den jeweils beobachteten Massentransport in der Polymerschicht stehen.

Abschließend wurde anhand einer Rauheitsanalyse der zeitliche Verlauf der Rauheit bis zum Erreichen eines Sättigungswertes durch einen logarithmischen Rauheitsanstieg beschrieben. Durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit kann das Polymer vom strukturierten Zustand in den anfänglichen Zustand zurückversetzt werden. Durch mehrere Belichtungszyklen wurde das reversible Strukturieren des Polymers für beide Metalle zuverlässig gezeigt.



6. Topographiereliefs durch selbstinduzierten Polymerrückfluss

In diesem Kapitel wird diskutiert, wie die Schichtdicke des Azobenzolpolymers die Strukturbildung beeinflussen und drastisch verändern kann. Die Nahfelder, die unter UV-Belichtung durch die metallischen Nanostrukturen erzeugt werden, sind in der unmittelbaren Umgebung der Glasoberfläche konzentriert und ihre Stärke fällt unter der Eindringtiefe in das angrenzende Polymer exponentiell ab. Dies wurde durch Resultate numerische Simulationen gezeigt. Die geringe Kopplung der Oberflächenplasmonen (SP) mit der Polymer-Luft-Grenzfläche konnte bisher vernachlässigt werden. Fällt die Schichtdicke nun unter einen kritischen Wert, kommt auch der Luft-Grenzfläche durch die SP-Kopplung eine nicht vernachlässigbare Bedeutung zu. Dies beeinflusst entscheidend die Form der charakteristischen topographischen Merkmale, die durch Polymermassentransport entstehen.

6.1. Feldänderung durch Variation der Polymerschichtdicke

Um die Reaktionen des Polymers bei variierender Schichtdicke zu charakterisieren, wurden Silbernanoantennen verwendet. Durch kolloidale Lithographie (CL) wurden die Nanostrukturen auf einem Glassubstrat hergestellt (siehe hierzu auch Kapitel 3.2). Diese Strukturen bestehen aus hexagonal angeordneten Nanopunkten mit einer Größe von 30 nm und eine Breite von 50 nm. Durch den Herstellungsprozess bedingte lokale Liniendefekte haben stabförmige Strukturen zur Folge, die in unterschiedlicher Lage und Dicke über das Substrat verteilt sind. Diese Stabstrukturen verursachen durch ihre Größe von 50 bis 70 nm und Breite von 110 bis 220 nm den größten Beitrag zur Topographieänderung der Polymeroberfläche. Untersuchungen in Kapitel 5 zeigten, dass die Topographiereaktionen an Silbernanostrukturen etwa doppelt so groß sind wie die der Goldnanostrukturen. Somit konnte die Belichtungszeit, bei gleich bleibender Reaktion des Polymers, gegenüber Gold-Strukturen halbiert werden.

Als Azobenzolpolymer wurde das Polymer A verwendet, das unter Anhebung der Luftfeuchtigkeit seine belichtete Struktur verliert (siehe hierzu auch Kapitel 3.4). Mit unterschiedlichen Aufschleudergeschwindigkeiten zwischen 1000 und 6000 rpm konnten Schichtdicken zwischen 100 und 350 nm erreicht werden. Abbildung 6.1 (a) zeigt bei der Betrachtung der unbelichteten Oberfläche, dass sich die metallische Nanostruktur noch leicht abzeichnet. Mit zunehmender Schichtdicke sind nur noch die großen Nanostäbe zu sehen. Die Belichtung der Nanostrukturen erfolgte für alle Schichtdicken bei einer Intensität von 80 mW cm⁻², einer Wellenlänge von 375 nm und linearer Polarisation. Die Reaktionen des Polymers wurden mit einem *in-situ*-AFM vermes-

Abbildung 6.1 (gegenüberliegende Seite): Das Unterschreiten einer kritischen Polymerschichtdicke <120 nm führt zu einer nicht mehr vernachlässigbaren Bedeutung der Polymeroberfläche (a). Die Intensitäten an der Polymer-Luft-Grenzfläche verursachen eine sogenannte Tripelstruktur (siehe 100 nm max.). Numerische Simulationen zeigten, dass sich diese Tripelstruktur durch einen Polymerrückfluss erklären lässt und alleinig an Nanostäben auftritt. Bei Schichtdicken >120 nm treten ausschließlich Doppelstrukturen auf, die sich auf Dipolanregungen zurückführen lassen. Durch das schrittweise Erhöhen der Schichtdicke zeichnen sich Nanostrukturen zunehmend schwächer in der unbelichteten Struktur (Initial) ab. Die Tripelstrukturen weisen eine deutlich geringere Rauheit im Vergleich zu den Doppelstrukturen auf (b). Bei der mittleren Höhe beträgt der Unterschied Faktor 4,1 und bei der RMS-Rauheit Faktor 12,5. Alle Rauheitswerte konnten durch eine Boltzmann-Sigmoid-Funktion angenähert werden. Wegen starken Änderungen in der Anfangsphase (<60 min) bei den Schichtdicken 150 bis 350 nm mussten zwei Boltzmann-Sigmoid-Funktionen für die Annäherung verwendet werden. Die Belichtung erfolgte bei einer Wellenlänge von 375 nm und einer Intensität von $80 \, {\rm mW \, cm^{-2}}.$





sen (siehe hierzu auch Kapitel 3.1). Der AFM-Aufbau ermöglichte eine Belichtung von der Rückseite, während von der Vorderseite die Reaktionen des Polymers *in-situ* gemessen werden konnten.

Prinzipiell lassen sich die Topographieänderungen entsprechend der resultierenden Strukturen in zwei Kategorien unterteilen. Unterhalb einer kritischen Schichtdicke von 120 nm spielt die Polymeroberfläche selbst eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle und verursacht dadurch eine Tripelstruktur. Die kritische Schichtdicke wurde durch numerische Simulationen bestimmt. Die AFM-Bilder in Abbildung 6.1 (a) bei einer Schichtdicke von 100 nm zeigen, dass mit Beginn der Belichtung das Polymer von den Nanostabstrukturen weicht und sich vorwiegend an den hexagonal angeordneten Punktstrukturen erhöht. Mit zunehmender Belichtungszeit sammelt sich das Azobenzolpolymer erneut an den Stabstrukturen an und bildet eine Tripelstruktur aus. Diese Tripelstrukturen sind durch einen selbstinduzierten Polymerrückfluss bedingt und werden im Folgenden durch numerische Simulationen genauer analysiert.

Oberhalb der kritischen Schichtdicken zeichnen sich die Doppelstrukturen ab, die durch den Intensitätsverlauf unmittelbar an der Glasoberfläche begründet werden können. Die Doppelstrukturen bestehen aus einem Sockel, der durch Felder an den Stabstrukturen verursacht wird. Numerische Berechnungen zeigen weiterhin, dass der Einfluss der Polymer-Luft-Grenzfläche mit steigender Schichtdicke exponentiell abnimmt. Damit hat die Polymer-Luft-Grenzfläche einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Ausbildung der Topographie, wenn die Schichtdicke größer ist als 120 nm.

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt erwartungsgemäß auch die Rauheit zu, siehe hierzu Abbildung 6.1 (b). Das liegt daran, dass mit steigender Schichtdicke mehr Polymer für den Massentransport zur Verfügung steht. Die Rauheit steigt allerdings sprungartig an beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke. Wird die 100 nm Schichtdicke auf 150 nm erhöht, zeigt sich ein Anstieg der mittleren Rauheit um Faktor 4,1 und die RMS-Rauheit verzeichnet einen Anstieg um Faktor 12,5. Die Rauheitsanalyse erfolgt, indem die Höhendifferenzen pro Ereignis (Rauheitsereignisse) als Histogramm gemessen werden. Diese Rauheitsereignisse weisen eine Normalverteilung auf, deren Erwartungswert der mittleren Höhe und die Standardabweichung der RMS-Rauheit³¹ entspricht. Durch das Auftreten der Tripeltstrukturen bei 100 nm Schichtdicke sind die mittlere Höhe sowie die RMS-Rauheit im Vergleich zu den Doppelstrukturen oberhalb der kritischen Schichtdicke gering.

 $^{^{31}\}text{Zusammenhang FWHM}$ und RMS-Rauheit $\sigma:$ FWHM=2 $\sqrt{2\ln 2}\cdot\sigma.$



Abbildung 6.2: Zeitlicher Ablauf des selbstinduzierten Polymerrückflusses. Die 100 nm-Polymerschicht zeichnet vor der Belichtung die Silbernanostrukturen ab (a). Mit Beginn der Belichtung von rund 2 Minuten verflacht die Polymerschicht (b). Durch die geringe Schichtdicke von 100 nm nimmt die Polymer-Luft-Grenzfläche, durch Kopplung von SP, eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle ein. AFM-Aufnahme (c) zeigt den Beginn des Polymerrückflusses. Die Felder an der Polymer-Luft-Grenzfläche bestimmen hierbei die Migration des Polymers. Während der Belichtung verringert sich die Schichtdicke an den Stabstrukturen (gestrichelter Kreis), dies hat eine Verbesserung SP-Kopplung bzw. eine Selbstinduktion zur Folge. In AFM-Aufnahme (d) ist das Polymer vollständig zur Tripelstruktur ausgebildet.

6.2. Bestimmung des selbstinduzierten Polymerrückflusses

Sind die Polymerschichtdicken größer als die kritische Schichtdicke, kann die Kopplung der SP an der Polymer-Luft-Grenzfläche vernachlässigt werden. Dies wird durch numerische Simulationen im Laufe dieses Kapitels noch bestätigt. Zunächst soll mit Abbildung 6.2 der zeitliche Ablauf des selbstinduzierten Polymerrückflusses erläutert werden. Durch eine 100 nm-Polymerschicht zeichnen sich die Silbernanostrukturen bestehend aus Stab- und Punktstrukturen noch leicht ab (a). Ein Vergleich der Oberflächenrauheit des Azobenzolpolymers und der Nanostruktur zeigt, dass die Nanostrukturen sich mit einem Skalierungsfaktor von 0,04 in der Polymeroberfläche abbilden.

Abbildung 6.2 zeigt die unbelichtete Oberfläche (a) und nach rund 2 min Belichtungszeit (b). Durch die verzögerte Ausbildung der Oberflächenstrukturen wird zuerst eine Verflachung der Topographie beobachtet (b). Im nächsten Messintervall nach rund 15 min Belichtung (c) zeigt sich die nicht mehr zu vernachlässigende Bedeutung der Polymer-Luft-Grenzfläche als sich abzeichnende Tripelstruktur (Die Tripeltstruktur ist erst in der Profilansicht deutlich zu erkennen, siehe hierzu die nachfolgende Abbildung 6.3). In etwa entspricht das Oberflächenmuster in (c) der Invertierung des unbelichteten Musters (a). Dieser Zusammenhang führt besonders an den Stabstrukturen (siehe gestrichelten Kreis) zu einer lokalen Verkleinerung der Schichtdicke. Durch diese Verkleinerung verbessert sich wiederum die SP-Kopplung, die wiederum eine Erhöhung des Polymerflusses zur Folge hat. Es bildet sich also mit zunehmender Belichtungszeit eine Tripelstruktur aus (d). Diese selbst verursachte Verbesserung des Massentransports wird im Folgenden als selbstinduzierten Polymerrückfluss bezeichnet, der im Folgenden durch numerische Simulationen analysiert wird.

Zunächst soll anhand Abbildung 6.3 der zeitliche Verlauf der Topographieänderung durch numerische Simulationen untersucht werden. Hierbei handelt es sich um Simulationen die mit der FDTD-Methode bestimmt wurden und genauer in Kapitel 3.5 erläutert sind. Hierzu wurde ein AFM-Bildausschnitt gewählt (sieh Abbildung 6.3 (a)) und über die Belichtungszeit analysiert. Aus dem unbelichteten Profil wurde auf die darunter liegende metallische Nanostruktur zurückgeschlossen. Diese Struktur besteht in der Mitte aus einem Nanostab. Für die FDTD-Simulation wird diese Nanostruktur durch zwei gaußsche Glockenkurven mit einer Höhe von 70 nm, einer Breite von 110 nm modelliert (siehe hierzu auch Kapitel 3.2.2). Der Abstand zwischen den Gaußglocken wurde durch doppelte Breite auf 220 nm festgelegt und entspricht rund der langen Periode des hexagonalen Grundmusters von 231 nm. Die Fläche zwischen den beiden Gaußglocken konnte nicht eindeutig aus dem Oberflächenprofil entnommen werden und wurde deshalb als flach angenommen. Der Nanostab ist umrandet mit Nanopunkten, die aus einzelnen Gaußglocken mit einer Höhe von 30 nm und einer Breite von 50 nm bestehen. Die Anordnung der Nanopunkte entspricht der hexagonalen Grundordnung gegeben durch kurze und lange Periode. Durch Einfügen der Nanostruktur in das zum Experiment äquivalente Schichtsystem konnte die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche berechnet werden. Als Polymerschicht wurde eine ebene Schicht angenommen.

Durch die Migration des Azobenzolpolymers zu der berechneten Intensität entsteht in den ersten Minuten der Belichtung eine Verflachung der Oberfläche (siehe Abbildung 6.3 nach 2 min). Die Verflachung durch den Massentransport ist durch die Pfeile in Abbildung 6.3 (b) angedeutet. Im darauffolgendem Messintervall nach rund 15 min entstehen die Topographiestrukturen, die genau der Intensitätsverteilung der Nahfelder folgen. Im weiteren Verlauf der Belichtung zeigt sich die Ausbildung eines Sockels genau über der Nanostruktur. Die Tripelstruktur weist eine Periode von 180 nm (Strukturen von 90 nm) und eine Spitzen-Spitzen-Amplitude von 1 nm auf (Werte bestimmt durch die Annährung einer Sinusfunktion).

6.3. Bestimmung der Selbstinduktion

Mit den bisherigen Simulationen konnte die Massentransport verursachende Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche gefunden werden. Während der Belichtung verringert sich die Schichtdicke über den Nanostabstrukturen um 5 nm. Diese Veränderung der Schichtdicke hat Einfluss auf die SP-Kopplung an der Polymer-Luft-Grenzfläche.



Abbildung 6.3: AFM-Aufnahmen (a) und daraus entnommene Profile (b) zeigen den selbstinduzierten Polymerrückfluss im zeitlichen Ablauf. Durch das unbelichtete Profil wurde die Silbernanostruktur rekonstruiert. Die Nanostruktur besteht aus einem Nanostab im Zentrum und ist mit Nanopunkten entsprechend dem hexagonalen Grundmuster umrandet. Durch eine numerische Simulationen (FDTD), die äquivalent zum Schichtsystem ist, wurde die Intensität für den Massentransport bestimmt. Die Intensität bestätigt den Verlauf nach 15 min Belichtung. Die Verflachung nach 2 min kann durch die verzögerte Ausbildung der Oberflächenstrukturen erklärt werden. Durch die Verringerung der Schichtdicke über der Stabstruktur vergrößert sich deren Feld durch Selbstinduktion. Diese Selbstinduktion wird in einer separaten Simulation mit Berücksichtigung der Rauheit an der Polymer-Luft-Grenzfläche begründet. Im weiteren Verlauf der Belichtung folgt das Polymer der hier berechneten Intensität und bildet eine deutliche Tripelstruktur aus.

Dieser Einfluss konnte durch die FDTD-Simulation analysiert werden, indem die Oberflächenstruktur des Azobenzolpolymers mit einbezogen wurde.

Die Oberfläche des Polymers wird durch die Nanostruktur über einen Skalierungsfaktor von 0,04 bestimmt (dieser Zusammenhang gilt für eine 100 nm-Polymerschicht). Abbildung 6.4 zeigt diese Strukturierung als unbelichtete Polymerstruktur (Initial). Diese Struktur wurde als Polymer-Luft-Grenzfläche in die numerische Simulation mit einbezogen. Um die Auflösung zu verbessern, wurde zusätzlich die Gittergröße der Simulation (mesh size) von 1 auf 0,5 nm reduziert. Um die berechnete Intensität wieder in die Simulation mit eingehen zu lassen, wurde ein Eichfaktor von 15,5 nm $|E_0|^{-2}$ gewählt.

Durch den Eichfaktor konnte die berechnete Intensität in den nachfolgenden Simulationszyklus als Polymerstruktur eingehen. Besonders die Absenkung der Schichtdicke über dem Nanostab führt zu einer Erhöhung der Intensität bzw. der Struktur im zweiten Simulationszyklus. Dies bedeutet, dass eine Absenkung der Schichtdicke um 5 nm über den Stabstrukturen, im darauffolgenden Zyklus zu einem 11-prozentigen Anstieg der Polymerschichtdicke führt. Weitere Simulationszyklen zeigen, dass die Struktur nahezu konstant bleibt. Die Anhebung der Intensität und die damit verbundene Anhebung der Struktur werden hier als selbstinduzierter Polymerrückfluss bezeichnet.

6.4. Übergang von Tripel- zu Doppelstrukturen

Unterhalb einer kritischen Schichtdicke nimmt die Polymer-Luft-Grenzfläche Einfluss auf die Topographie, da ihr Verlauf und die Verteilung der Nahfelder gekoppelt sind. Es zeigt sich, dass zwischen Schichtdicke und der Stärke der SP-Kopplung an der Luft-Grenzfläche ein exponentieller Zusammenhang besteht. Bei der Überschreitung einer kritischen Schichtdicke von 120 nm zeigt sich, dass der Einfluss der Grenzfläche vernachlässigt werden kann. Die Felder lassen sich gut durch den Intensitätsverlauf direkt an der Glasoberfläche abschätzen. Beide Grenzfälle führen zu unterschiedlichen Topographien: Tripel- und Doppelstrukturen, siehe hierzu auch Abbildung 6.5.

Die numerischen Simulationen für die Betrachtung der Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche bei variierender Schichtdicke wurden an der gleichen Silbernanostruktur durchgeführt, wie sie schon in Unterkapitel 6.2 bzw. Abbildung 6.3 diskutiert wurden. Die Nanostruktur besteht aus einer Stabstruktur im Zentrum umgeben von Nanopunkten in Abständen entsprechend der hexagonalen Anordnung. Die Polymeroberfläche wurde als eben angenommen und die Gittergröße der Simulation (mesh size) wurde auf 1 nm festgelegt.

Für die Stärke des selbstinduzierten Polymerrückflusses ist der Intensitätspeak ober-



Abbildung 6.4: Durch die Absenkung der Schichtdicke um 5 nm im Zentrum (von Initial zum 1. Zyklus) erhöht sich dessen Intensität durch die verbesserte SP-Kopplung um 11% (2. Zyklus, roter Pfeil). Diese Erhöhung wird als selbstinduzierter Polymerrückfluss bezeichnet. In den weiteren Simulationszyklen bleibt die Erhöhung nahezu konstant. Für die Simulation wurde die Oberflächenstruktur des Polymers in die Berechnungen mit einbezogen. Die Silbernanostruktur wird über einen Skalierungsfaktor von 0,04 als Topographie abgebildet (initial). Um die simulierte Intensität als Struktur in den folgenden Zyklus eingehen zu lassen, wurde ein Eichfaktor von 15,5 nm $|E_0|^{-2}$ gewählt.



Abbildung 6.5: Die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche zeigt, dass zwischen der Schichtdicke und dem Peak im Zentrum (A) ein exponentieller Zusammenhang besteht (a). Im gleichen Schichtdickenbereich verhält sich der Peak an der Punktstruktur (B) nahezu linear. Dieser Zusammenhang hat erhebliche Auswirkungen auf die Topographie an der Polymeroberfläche (b). Oberhalb der kritischen Schichtdicke von 120 nm entstehen die typischen Doppelstrukturen. Unterhalb dieser Schichtdicke treten Tripelstrukturen auf. Die Tripelstrukturen treten zusammen mit dem selbstinduzierten Polymerrückfluss auf und zeigen sich durch den Peak (A) im Zentrum. Die Simulationen wurden an einer ebenen Polymeroberfläche durchgeführt.

halb der Nanostabstruktur maßgebend. Dieses Maximum im Zentrum (A) nimmt mit abnehmender Schichtdicke exponentiell zu, siehe hierzu Abbildung 6.5 (a). Der Peak verschwindet mit einer kritischen Schichtdicke von 120 nm. Die Intensität bei den Punktstrukturen (B) variiert im gleichen Schichtdickenbereich nahezu linear und verschwindet ebenfalls beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke. Wie weiterhin noch gezeigt wird, kann der Einfluss der Polymer-Luft-Grenzfläche nach dem Überschreiten der kritischen Schichtdicke vernachlässigt werden.

Es wurde festgestellt, dass beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke die Intensitäten an der Glasoberfläche maßgebend für den Massentransport und damit für die Topographieänderung sind. Abbildung 6.6 (a) zeigt hierzu den Verlauf des Intensitätspeaks an der Stabstruktur (A) und an der Punktstruktur (B). Die Werte wurden normiert auf die Intensität an der kritischen Schichtdicke von 120 nm. Damit kann direkt abgelesen werden, um wie viel sich der Peak (A) erhöht. Eine Schichtdicke von 80 nm führt somit zu einer 6-fachen Verstärkung im Vergleich zur kritischen Schichtdicke von 120 nm.

Der exponentielle Zusammenhang zwischen Schichtdicke und SP-Kopplung an der Polymer-Luft-Grenzfläche wurde noch durch eine weitere Methode untersucht. Hierbei wurde die Intensität über die simulierte Distanz gemittelt und über die Höhe aufgetragen. Abbildung 6.6 (b) zeigt diesen Zusammenhang in einer logarithmischen Auftragung. Diese Auftragung zeigt zwei wichtige Zusammenhänge: 1. Die Variation der Schichtdicke hat nahezu keinen Einfluss auf die Intensität an der Glasoberfläche. 2. Mit wachsender Schichtdicke nimmt die Kopplung an der Polymer-Luft-Grenzfläche exponentiell ab.

Dies bedeutet, dass die Intensität an der Glasoberfläche nicht von der Schichtdicke abhängt. Durch das Unterschreiten der kritischen Schichtdicke wird die Intensität an Polymer-Luft-Grenzfläche dominant und überlagert die Intensität an der Glasoberfläche. Bezieht man diesen Zusammenhang auf die Topographieänderung, ergibt sich Folgendes: Die Ursache für eine Doppelstruktur ist unabhängig von der Schichtdicke. Die Tripelstruktur wird erst dann bemerkbar, wenn die kritische Schichtdicke unterschritten wird.

6.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die topographischen Muster von der Azobenzolpolymerschichtdicke abhängen. Die Muster wurden durch Silbernanostrukturen erzeugt, die in das lichtempfindliche Polymer integriert sind. Unterschiedliche Abstrahlverhalten von SP konnten hierbei als Topographieänderung *in-situ* beobachtet werden. Durch numerische Simulationen konnten die Beobachtungen auf einen kritische



Abbildung 6.6: Mit zunehmender Schichtdicke nehmen die Peaks der Stabstrukturen (A) und Punktstrukturen (B) an der Polymer-Luft-Grenzfläche exponentiell ab (a). Der Zerfall bzw. die Abnahme der beiden Peaks unterscheidet sich um Faktor 3,7. Durch den flachen Verlauf des Peaks (B) kann diese näherungsweise auch als linear angenommen werden. Beide Verläufe schneiden sich nahezu an der kritischen Schichtdicke (gestrichelte Linie). Um die Überhöhung des Peaks (A) zu verdeutlichen, wurden die Werte auf die Intensität der kritischen Schichtdicke bei 120 nm normiert. Die Mittelung der Intensität über die simulierte Distanz und aufgetragen über die simulierte Höhe (b) zeigt ebenfalls die exponentielle Abnahme der SP-Kopplung an der Luft-Grenzfläche bei Variation der Schichtdicke.

Schichtdicke und eine nicht mehr zu vernachlässigende Bedeutung der Polymeroberfläche zurückgeführt werden.

Die Unterschreitung der kritischen Schichtdicke hat weitreichende Konsequenzen für das Topographiemuster. Oberhalb der kritischen Schichtdicke werden ausschließlich Doppelstrukturen an Nanostabstrukturen gemessen. Die gleichen Strukturen verursachen durch die nicht mehr zu vernachlässigende Bedeutung der Polymer-Luft-Grenzfläche unterhalb der kritischen Schichtdicke eine Tripelstruktur. Die Periode von 180 nm besteht bei beiden Strukturen, nur die Häufigkeit ist bei Tripelstrukturen höher.

Durch zyklisch durchgeführte Simulationen, die dabei die Topographie des Polymers berücksichtigen, konnte die Tripelstruktur durch einen selbstinduzierten Polymerrückfluss beschrieben werden. Diese Simulationen berücksichtigen die lokale Variation der Polymerschicht, das wiederum zu einer Verbesserung der SP-Kopplung und damit zu einem verstärkten Polymerrückfluss führt.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Intensität an der Glasoberfläche, welche die Doppelstruktur verursacht, unabhängig von den Schichtdicken ist. Allerdings wird diese Intensität beim Unterschreiten einer kritischen Schichtdicke, hier 120 nm, von der Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche überlagert. Diese Überlagerung ist anschließend für die Tripelstruktur verantwortlich. Die gemessenen Topographiemuster konnten damit durch Felder an der Glasoberfläche bzw. Polymeroberfläche begründet werden.



7. Topographieänderungen des Polymers durch ein Silbernanoloch

Die Polarisation wird in diesem Kapitel gezielt dazu genutzt, um die Topographie eines dünnen photosensitiven Polymerfilms zu ändern. Die Nahfelder werden durch Oberflächenplasmonen (SP) an einem Nanometer großem Loch (im Weiteren als Nanoloch bezeichnet) einer dünnen Silberschicht angeregt. Bei linearer Polarisation, mit einer Wellenlänge von 375 nm führt dies zu einer Stauchung in der Polarisationsebene und zu einer Verbreiterung senkrecht zu dieser Ebene. Durch Migration des Azobenzolpolymers entsteht ein sogenanntes Fliegenmuster, mit Knoten in der Polarisationsebene. Eine Drehung der Polarisation führt folglich auch zu einer Drehung des Musters. Durch zirkulare Polarisation lassen sich ringförmige SP-Wellen anregen. Numerische Simulationen am selben Nanoloch, dass auch in der Messung verwendet wurde, konnte unter anderem die SP-Wellenlänge bestimmt werden.



Abbildung 7.1: AFM-Aufnahmen von Nanolöchern in einer 90 nm-Silberschicht und Vergrößerung eines einzelnen Nanolochs mit dem Durchmesser von $2 \cdot r=200$ nm (a). Im Profil kann eine Seite des Nanolochs näherungsweise durch eine Boltzmann-Sigmoidal-Funktion beschrieben werden (b). Damit kann das Nanoloch vollständig durch Schichtdicke *d*, Partikelradius *r* und Öffnungswinkel $\alpha=25^{\circ}$ charakterisiert werden. Im Folgenden wird das Nanoloch mit einem lichtempfindlichen Polymer von 80 nm beschichtet und rückseitig mit UV-Laserlicht $\lambda=375$ nm bei unterschiedlichen Polarisationen beleuchtet.

7.1. Einfluss der Polarisation auf die Topographie

Um ein Loch in der Metallschicht zu erzeugen, wurde kolloidale Lithographie (CL) verwendet. Während dem Herstellungsprozess entstehen Regionen, bei denen die Partikel nicht kompakt angeordnet und teilweise freistehend sind. Nach der Bedampfung mit Silber, hier mit einer Schichtdicke von 90 nm, und nach dem Abziehen der Nanopartikel hinterlassen die Partikel Nanolöcher. Abbildung 7.1 (a) zeigt solch eine Region. Die AFM-Aufnahme zeigt Löcher an den Stellen, wenn die Nanopartikel freistehend waren. Weiterhin sind Regionen zu erkennen, bei denen die Nanopartikel aneinander hafteten, diese hinterlassen dann sogenannte Doppellöcher bzw. Mehrfachlöcher.

Das Nanoloch, dessen Polymerreaktionen in diesem Kapitel untersucht wird, ist in Abbildung 7.1 (b) dargestellt. Im Profil betrachtet setzt sich das Nanoloch aus zwei Boltzmann-Sigmoidal-Funktionen (BS-Funktion) zusammen. Jede Seite des Nanolochs wird durch eine BS-Funktion beschrieben. Mit dieser Funktion können die Ränder des Nanolochs mit den Parametern Schichtdicke d, Partikelradius r und Öffnungswinkel α vollständig beschrieben werden. Die Schichtdicke ist durch die bedampfte Metallschicht vorgegeben. Der Öffnungswinkel auf halber Schichtdickenhöhe $(x_0, d/2)$ wurde durch einen BS-Annährung bestimmt und beträgt 25°. Der Abstand zwischen den beiden BS-Funktionen $2 \cdot x_0$ ergibt sich aus einem Zusammenhang aus Schichtdicke und Partikelradius. Eine genauere Erläuterung dieser Beziehung findet sich auch im experimentellen Teil dieser Arbeit unter Kapitel 3.2.3. Aus folgendenden Gründen ist die Beschreibung des Nanolochs durch die drei genannten Parameter vorteilhaft: 1. Sie vereinfacht die Nutzung der Struktur für numerische Simulationen. 2. AFM-Abtastartefakte können korrigiert werden. Eine runde Vertiefung wird nur unzureichend durch eine lineare Abtastung mit dem AFM abgebildet. Durch ein zuverlässiges Profil kann damit mit einer höheren Genauigkeit auf die rotationssymmetrische Struktur geschlossen werden.

Durch Aufschleudern wurde das lichtempfindliche Polymer A, das durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit relaxiert, auf das Nanoloch mit einer Schichtdicke von 80 nm aufgetragen (siehe hierzu auch Kapitel 3.4). Die Schichtdicke wurde mit dem AFM an einem Kratzer gemessen. Die Veränderung der Polymertopographie wurde mit dem selben *in-situ*-Versuchsaufbau, wie in Kapitel 3.1 belichtete und die Reaktion zeitgleich gemessen. Bei dieser Messung war es möglich, die gleiche Stelle vor und nach dem Auftragen des Polymers zu vermessen. Das hierbei untersuchte Nanoloch ist in Abbildung 7.1 (a) dargestellt. Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitel noch gezeigt wird, erleichtert dies den Vergleich zwischen experimenteller Messung und numerischer Simulation.

Das Nanoloch mit einem Durchmesser von 200 nm ist nur durchlässig für SP-Wellen, die durch die Öffnung angeregt werden und sich als Topographieänderung an der Polymer-Luft-Grenzfläche detektieren lassen. Das Nanoloch kann als SP-Quelle betrachtet werden, das eine gedämpfte Schwingung mit einer Wellenlänge von 175 nm erzeugt. Die SP-Wellenlänge der gedämpften Schwingung wurde durch einen entsprechenden Fit ermittelt, dieser wird im Laufe dieses Kapitels noch näher erläutert. SP bestehen aus longitudinalen Wellen, d.h. sie können nur in der Polarisationsebene des einfallenden Lichts angeregt werden. Somit wird das Nanoloch längs der Polarisation verkürzt, während es senkrecht zur Polarisation unverändert bleibt. Mit diesem Ein-

Abbildung 7.2 (gegenüberliegende Seite): Die AFM-Aufnahmen zeigen den Einfluss der Polarisation auf die Polymertopographie. Das Silbernanoloch zeichnet sich noch leicht durch das Polymer ab (a) mit einer Vertiefung von 3 nm. Ausschließlich in der Polarisationsebene können SP angeregt werden, dies führt zu einer Verkürzung und lokalen Erhöhung der Topographie bei vertikaler Polarisation (Pfeilrichtung in (a)). Das Nanoloch kann als SP-Quelle angesehen werden und ist Ausgangspunkt einer evaneszenten Welle. Das hier zeitlich aufgenommene Fliegenmuster ist hauptsächlich geprägt durch die Beugung erster Ordnung. Dem Drehen der Polarisation um 90° folgt auch das Muster in (b). Zirkulare Polarisation führt zu einem kreisförmigen Muster, das sich in einer Verbreiterung und Vertiefung der Topographie bemerkbar macht (c). Vor der Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht wurde das Polymer durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit geglättet. Die Belichtung erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda=375$ nm bei einer Intensität von 80 mW cm⁻². 7. Topographieänderungen des Polymers durch ein Silbernanoloch


fluss kann die Topographie des Polymers direkt angesteuert werden. Abbildung 7.2 (a) zeigt zuerst die unbelichtete Topographie (Initial) und anschließend die Polymerreaktion im zeitlichen Ablauf. Die rückseitige Belichtung erfolgte bei einer Wellenlänge von 375 nm und einer Intensität von $80 \,\mathrm{mW}\,\mathrm{cm}^{-2}$.

Die Probe wurde zwei Mal mit linearer Polarisation belichtet; entsprechend der Draufsicht zuerst in vertikaler Richtung und anschließend in horizontaler Richtung. Bei einer vertikalen Polarisation (siehe hierzu Abbildung 7.2 (a)) führt dies zu einer lokalen Erhöhung der Topograhie in Richtung der Polarisation. Nach 34 Minuten Belichtung wurde die Polarisation um 90° gedreht. Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass die Topographie des Polymers sofort darauf reagiert und bereits nach 8 Minuten Belichtungszeit (zweites Bild in Abbildung 7.2 (b)) sichbar ist. Anschließend wurde das Polymer durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit gelöscht und erneut mit zirkularer Polarisation belichtet. Die Intensität blieb dabei unverändert. Die Zirkularpolarisation hat zur Folge, dass die SP-Wellen am gesamten Nanoloch angeregt werden. Diese Anregung führt zu einem kreisförmigen Muster bei gleich bleibender SP-Wellenlänge. Weiterhin verbessert die zirkulare Polarisation den Energietransfer an die Vorderseite des Substrats.

Bei der Betrachtung der Felder, bestimmt durch numerische Simulationen, kann die Ursache für die Verbreitung und Stauchung des Topographiemusters durch entsprechende Intensitäten begründet werden. Dieser Zusammenhang wird im folgenden Unterkapitel erläutert.

7.2. Charakterisierung der Nahfelder

Um die bisher vorgestellten Topographieänderungen zu interpretieren, wurden numerische Simulationen (FDTD-Methode) an dem originalen Nanoloch und an einer Nachbildung vorgenommen. Mehr Hintergründe zur FDTD-Simulation finden sich in Kapitel 3.5. Abbildung 7.3 (a) vergleicht zunächst die unbelichtete Topographie mit der Oberfläche nach 8 min UV-Belichtung und weiterhin mit der mittels FDTD bestimmten Intensität. Die Intensität selbst wurde in einer 3D-Simulation an dem originalen Nanoloch aus Abbildung 7.1 (a) bestimmt. Das Silbernanoloch wurde in das äquivalente Schichtsystem zum Experiment eingefügt und berechnet. Wegen der starken SP-Kopplung an der Glasoberfläche und der geringen Abstrahlung in das Polymer kann die Intensität an der Glasoberfläche als Ursache für den Polymermassentransport angenommen werden.

Ein Vergleich zwischen der simulierten Intensität und der Topographieänderung nach 8 Minuten zeigt, dass hauptsächlich die erste Beugungsordnung in der Polymer-



Abbildung 7.3: Die AFM-Aufnahmen der Polymertopographie (links) und nach 8 min Belichtung (a). Rechts, die Intensitätsverteilung des Nahfelds ermittelt durch numerische Simulation (FDTD) bei vertikaler Polarisation. Durch die longitudinale Natur der SP-Welle treten sie ausschließlich in der Polarisationsebene auf. Das Profil in der Polarisationsebene (b) vergleicht das unbelichtete mit dem nach 8 min belichteten Nanoloch. Der Vergleich zeigt, dass das Polymer vor allem der ersten Beugungsordnung der berechneten Intensität folgt. Senkrecht zur Polarisation wird das Nanoloch leicht verbreitert, somit entsteht eine Vertiefung, die einem Fliegenmuster ähnelt. Die Intensität wurde an einem nachgebildeten Nanoloch berechnet (b). Durch eine gedämpfte Sinusfunktion wird die SP-Welle charakterisiert (siehe gestrichelte Linie).

reaktion auftritt. Diese Beugungsordnung sorgt für eine 32-prozentige Verkürzung³² der Topographie längs der Polarisation. Die zweite Beugungsordnung zeichnet sich nur sehr schwach im Polymer ab. Bedingt durch den exponentiellen Zerfall der SP-Welle ist die zweite Beugungsordnung 43 % geringer als die erste Ordnung.

In der Mitte des Lochs ist ebenfalls ein lokales Nahfeld zu erkennen, dass in der Topographie zu einer leichten Anhebung im Zentrum führt. Senkrecht zur Polarisation ist eine Verbreiterung³³ um 45 % zu erkennen. Die Felder, die verantwortlich sind für diese Topographieänderung werden im Folgenden noch genauer untersucht. Durch die Stauchung in der Polarisationsebene und durch die Verbreiterung senkrecht zur Ebene ähnelt die vertiefte Topographie einer Fliege (Schleife). Das Nanoloch selbst kann als Ausgangspunkt einer SP-Welle angenommen werden, das wegen seines runden Aufbaus radial abgestrahlt wird.

Die Simulation wird im Folgenden auf die Polarisationsebene (2D-Simulation) reduziert. Abbildung 7.3 (b) zeigt das rekonstruierte Lochprofil. Das Profil setzt sich aus zwei BS-Funktionen zusammen und ist durch die Parameter Partikelradius r=100 nm, Öffnungswinkel $\alpha=25^{\circ}$ und Silberschichtdicke d=90 nm vollständig beschrieben. Die dargestellte Intensität wurde an einer ebenen Polymeroberfläche berechnet und an der Glasoberfläche entnommen.

Ein Vergleich mit dem horizontalen Profil nach 8 Minuten Belichtung zeigt, dass vor allem die erste Ordnung der SP-Welle deutlich abgebildet wurde. Weniger eindeutig ist die nullte Ordnung, die zu einer leichten Anhebung in der Mitte führte. Die zweite Beugungsordnung ist noch leicht am Rand der ersten Ordnung zu erkennen. Die SP-Welle selbst kann durch eine gedämpfte Sinusfunktion y(x) beschreiben werden und lautet wie folgt:

$$y(x) = y_0 + Ae^{-x/\tau} \sin\left(\frac{2\pi}{w}(x-\phi)\right),$$
 (7.1)

wobei unter y_0 die Grundintensität, A die Amplitude, τ die Zerfallskonstante, w die Periode und ϕ die laterale Verschiebung bzw. Phase zu verstehen ist. Aus der lateralen Verschiebung wird auch die Breite der Öffnung $b=2 \cdot \phi$ bestimmt. Grundintensität und Amplitude bleiben bei linearer Polarisation konstant. Die Zerfallskonstante τ bleibt bei allen Polarisationen gleich groß und beträgt rund 160 nm. Die Periode w gibt die SP-Wellenlänge an und wurde in der 2D-Simulation auf $\lambda_{SP}=150$ nm bestimmt und entspricht damit 5/2 der einfallenden Wellenlänge von $\lambda=375$ nm.

Mit einem rekonstruierten Nanoloch lassen sich die Intensitäten ohne Störungen berechnen (2D-Simulation). 3D-Simulationen, die an dem originalem Nanoloch durch-

³²Bestimmt durch Breite *b*, siehe Abbildung 7.3 (b): $b_{ini}=236$ nm, $b_8=161$ nm.

 $^{^{33}\}text{Bestimmt}$ durch Breiteb,horinzontales Profil: $b_{ini}{=}284\,\text{nm},\,b_8{=}414\,\text{nm}.$



Abbildung 7.4: AFM-Aufnahmen der Polymertopographie nach 8 min Belichtung mit unterschiedlichen Polarisationen: (a) vertikale, (b) horizontale und (c) zirkulare Polarisation. Darunter befinden sich die 3D-FDTD-Simulationen sowie vertikale und horizontale Intensitätsprofile. Durch die Polarisationsabhängigkeit der SP kann die Topographie gezielt angesteuert werden. Bei linearer Polarisation führt diese Abhängigkeit zur Erzeugung eines Fliegenmusters (a), das durch Drehung der Polarisation um 90° rotiert werden kann (b). Eine zirkulare Polarisation führt zur Abstrahlung eines radialen Musters (c). Die Intensitätsprofile zeigen, dass das Muster hauptsächlich durch die erste Beugungsordnung geprägt ist. Um das Fliegenmuster zu erzeugen, wird die Topographie sowohl gestaucht als auch gedehnt (Δ b). Durch das Umschalten von linearer zu zirkularer Polarisation verdoppelt sich die Grundintensität der SP-Anregung und die Amplitude nimmt um die Hälfte ab.

geführt wurden, sind dagegen besser vergleichbar mit den gemessenen Topographien. Abbildung 7.4 vergleicht die Topographie nach den ersten 8 Minuten Belichtungszeit mit den Intensitäten an der Glasoberfläche. Durch den runden Aufbau des Nanolochs hat die SP-Welle folglich auch ein kreisförmiges Muster. Bei linearer Polarisation verursachen diese Felder in der Polarisationsebene eine Stauchung entsprechend der ersten Ordnung der SP-Welle. Senkrecht zur Polarisation wird das Muster verbreitert. Dieser Zusammenhang wird durch das Intensitätsprofil und die Differenz zwischen vertikaler und horizontaler Intensität Δb erklärt, siehe hierzu Abbildung 7.4 (a). Die Profile zeigen, dass die Intensität innerhalb des Nanolochs geringer ist als außerhalb. Durch den Massentransport zur höheren Intensität wird das Nanoloch folglich vertieft.

Durch den exponentiellen Zerfall der SP-Welle (Unterschied zwischen erster und zweiter Ordnung beträgt Faktor 1,5) und die langsame Reaktion des Azobenzolpolymers wird nur die erste Beugungsordnung deutlich abgebildet. Die höheren Beugungsordnungen sind teilweise noch leicht zu erkennen. Die Zerfallskonstante beträgt bei linearer Polarisation $\tau=160$ nm und bei zirkularer Polarisation 200 nm.

Das Drehen der linearen Polarisation von vertikaler (a) zu horizontaler Polarisation (b) bewirkt, dass sich das Fliegenmuster ebenfalls um 90° dreht. Das FDTD-Bild zeigt ebenfalls diese Drehung. Im Intensitätsprofil tauscht damit die horizontale mit der vertikalen die Intensität. Interessant wird es bei der Belichtung mit zirkularer Polarisation: Hierbei verdoppelt sich die Grundintensität y_0 und die Amplitude A nimmt im Vergleich zur linearen Polarisation um 62% ab. Durch die rund halbierte Amplitude konnte der erste Beugungsring nicht eindeutig in der Topographie abgebildet werden, die radiale Struktur des Beugungsrings ist dennoch zu erkennen. Im zeitlichen Ablauf betrachtet zeigt sich derselbe Zusammenhang, dass sich das Rundmuster im Vergleich zum Fliegenmuster doppelt so schnell ausbildet.

Um die Verdopplung der Grundintensität und die 62-prozentige Verringerung der Amplitude zu erklären, hilft eine Zerlegung der Feldkomponenten. Bei zirkularem Licht besitzt jede Feldkomponente die Hälfte der Gesamtintensität. Folglich halbiert sich die SP-Anregung für jede Komponente und die Gesamtintensität verdoppelt sich, da beide Komponenten SP-Wellen anregen können. Weiterhin zeigt sich, dass die SP-Wellenlängen bei allen Polarisationen gleich bleiben, bei $\lambda_{SP}=176$ nm.

7.3. Umschaltdynamik der Topographie

Durch die UV-Belichtung des Nanolochs mit linearer Polarisation staucht sich das Oberflächenmuster in der Polarisationsebene und senkrecht dazu wird es verbreitert. Durch den Massentransport des Azobenzolpolymers ergibt sich in der Topographie eine Vertiefung, die einem Fliegenmuster ähnelt. Der Knoten des Querbinders liegt hierbei in der Polarisationsebene. Abbildung 7.5 zeigt im zeitlichen Ablauf die Drehung des Fliegenmusters durch Änderungen der äußeren Einwirkung anhand horizontalen und vertikalen Profilen.

Die zeitliche Betrachtung beginnt bei der bereits durch vertikale Polarisation 34 Minuten lang belichteten AFM-Aufnahme 7.5 (a). Das horizontale Profil zeigt die Schleife (b), das vertikale Profil zeigt den Knoten der Fliege (c). Durch die geringe Kohärenzlänge und hohe Bandbreite des UV-Diodenlasers sind vermutlich die Beugungsordnungen der SP-Welle nicht mehr eindeutig zu erkennen. Dieser Zusammenhang hat aber keine Auswirkungen auf das Fliegenmuster, das hauptsächlich durch die Felder am Rand des Nanolochs verursacht wird.

Erneutes Belichten der gleichen Probe mit einer um 90° gedrehten Polarisation bewirkt in der Polarisationsebene eine Stauchung um 20 nm. Diese Stauchung zeigt Abbildung 7.5 (b) im zeitlichen Ablauf. Die Vertiefung nimmt zuerst ab, um im Laufe der Belichtung auf 12 nm zu zunehmen. Interessant ist, dass die Profilform in der Polarisationsebene eine Lorenzfunktion und senkrecht zur Polarisation eine Normalverteilung aufweist. Mit diesen Funktionen wurde die Breite und Tiefe der jeweiligen Profile bestimmt.

Im vertikalen Profil vollzieht sich ein umgekehrtes Bild, siehe hierzu Abbildung 7.5 (c). Das bereits gestauchte Profil streckt sich mit Beginn der Belichtung um rund 50 nm. Die Vertiefung nimmt um 11 nm zu. Ein Vergleich mit den Intensitäten verdeutlicht den Verlauf. Im Nanoloch sind die Felder geringer als außerhalb, dies führt folglich zu einem Massentransport von innen nach außen. Mit dem AFM kann nur eine relative Änderung gemessen werden, es ist deshalb nicht eindeutig, ob sich die Umgebung anhebt oder das Zentrum absenkt.

Die AFM-Aufnahmen wurden mit einer Geschwindigkeit von 1 Hz pro Zeile durchgeführt, d.h. rund alle 8 Minuten wurde ein Bild aufgenommen. Somit kann die Kinetik der Deformation nur in 8 min-Schritten betrachtet werden. Dadurch kann auch die Geschwindigkeit der Deformation bestimmt werden. In der Polarisationsebene verbreitert sich die Topographie mit rund 5 nm/10 min und senkrecht dazu verbreitert sie sich mit rund 12 nm/10 min. Die Vertiefung vollzieht sich für beide Profile mit der gleichen Geschwindigkeit von rund 3 nm/10 min. Bei zirkularer Polarisation verdoppelt sich die Vertiefungsgeschwindigkeit, die Verbreiterung verläuft mit einer Geschwindigkeit von 17 nm/10 min.

7.4. Variation der Nanolochparameter

Zum Schluss wurden die Simulationen mit variierendem Lochparametern (Radius r, Öffnungswinkel α , Tiefe bzw. Schichtdicke d) durchgeführt. Diese Simulationen sol-



Abbildung 7.5: AFM-Aufnahmen der Polymertopographie bei Belichtung mit unterschiedlichen Polarisationenen nach jeweils 34 min Belichtung (a). Graph (b) zeigt das Profil in der Horizontalen des Nanolochs als Funktion der Belichtungszeit. Das entsprechende Profil an der gleichen Stelle in vertikaler Richtung (c). Mit dem Beginn der Belichtung verschmälert sich das Profil (b). Es befand sich zuvor bereits im verbreiterten Zustand. Die Vertiefung nimmt im ersten Belichtungszyklus (50 min) erst ab, bevor sie wieder zunimmt. Das Gegenteil vollzieht sich im vertikalen Profil (c). Das Profil verbreitert und vertieft sich zunehmend mit der Belichtungszeit. Durch höhere Intensität außerhalb des Nanolochs wird das Zentrum vertieft.

len die Veränderungen der Nahfeldintensitäten und die damit verbundenen Topographieänderungen vorhersagen. Die Permittivitäten des Schichtsystems haben ebenfalls einen Einfluss auf die Abstrahlung, diese werden hier aber als konstant angenommen. Daher wurden die Wellenlänge und die Polarisation ebenfalls konstant gehalten.

Die simpelste Methode, um die Öffnung des Nanolochs zu verändern, ist die Variation des Partikelradius. Eine Änderung des Partikelradius um den Faktor 3 hat folglich eine nahezu gleiche Änderung (Faktor 2,35) auf die Breite der Topographie b, siehe hierzu Abbildung 7.6 (a). Bei der Betrachtung des Fliegenmusters entspricht die Breite b hier dem Knoten der Fliege. Die SP-Welle wurde entsprechend Gleichung (7.1) durch eine gedämpfte Sinusfunktion durch Annäherung charakterisiert. Die SP-Wellenlänge $\lambda_{SP}=150$ nm, sowie die Grundintensität $y_0=1,45$ a.u. blieben während der Variation des Radius unverändert. Im Variationsbereich des Radius nahm der Zerfall τ um 45%, sowie die Amplitude um 34% ab.

Um den Kontrast zu verdoppeln, sollte der Öffnungswinkel einer Stufenfunktion entsprechen, siehe hierzu Abbildung 7.6 (b). Verbesserung dieser Hinsicht kann durch Ätzen mit einer Opferschicht erreicht werden. Interessant ist auch hier, dass sich durch Änderung des Öffnungswinkels die SP-Wellenlänge invariant bleibt. Lediglich die Breite b verringert sich um 26 %.

Ebenfalls simpel zu realisieren ist eine Veränderung der Silberschichtdicke während des Bedampfungsprozesses. Wird die Schichtdicke um 1/4 verringert, verbessert dies die Amplitude um den Faktor 6,14 und der exponentielle Zerfall nimmt um Faktor 4,4 ab. Diese Veränderung hat auch einen Einfluss auf die SP-Wellenlänge und kann im gleichen Variationsbereich auf 25 % verringert werden.

7.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sich die Topographiemuster in einem Azobenzolpolymer gezielt durch Änderung der Polarisation manipulieren lassen. Hierbei wurde das Auftreten der SP in der Polarisationsebene ausgenutzt. Durch Drehung der linearen Polarisation um einen rechten Winkel zeigte sich in der Topographie die Drehung eines sogenannten Fliegenmusters um den gleichen Winkel. Die Dynamik der Drehung konnte durch *in-situ*-Messungen mit einem entsprechenden Versuchsaufbau charakterisiert werden. Unterstützt durch numerische Simulationen (FDTD) konnte das Fliegenmuster auf ein Stauchen in der Polarisationsebene und ein Strecken des Musters senkrecht dazu zurückgeführt werden. Weiterhin konnten durch zirkulare Polarisation Ringmuster erzeugt werden. Hierbei zeigte sich eine verbesserte SP-Anregung, die zu einer Verdopplungen der Polymerreaktionen im Vergleich zur linearen Polarisation führte.



Abbildung 7.6: Durch gezieltes Ändern der Partikelradien r zwischen 50 und 150 nm kann die Topographiebreite b nahezu um den gleichen Faktor 2,4 variiert werden (a). Verbesserungen im Öffnungswinkel führen erwartungsgemäß zu einer Verbesserung in der Amplitude A um Faktor 2 (b). Überraschenderweise bleibt die SP-Wellenlänge von 150 nm durch die Variation des Radius und des Öffnungswinkels konstant. Erst durch Variation der Schichtdicke kann die SP-Wellenlänge um 25 % variiert werden (c). Besonders ändert sich die Amplitude (Faktor 6,1) und die Zerfallskonstante τ (Faktor 4,4) bei der Variation der Silberschichtdicke. Die Polarisation befand sich in der Profilebene. Intensitäten entnommen an der Glasoberfläche. Alle Graphen sind gleich skaliert.

7. Topographieänderungen des Polymers durch ein Silbernanoloch

Durch FDTD-Simulationen, die hier erstmals im Rahmen einer 3D-Simulation anhand einer originalen numerischen Nachbildung des Nanolochs durchgeführt wurden, zeigte sich, dass eine SP-Welle für das Muster verantwortlich ist. Die Struktur wurde vor der Beschichtung mit dem Polymer vermessen. In der Polarisationsebene sorgt die Abstrahlung der SP-Welle für eine Verkleinerung und Absenkung der Topographie (Stauchung der Topographie). Senkrecht zur Polarisation zeigt die Intensität eine Absenkung in der lateralen Größe des Nanolochs (Streckung). Mit diesen Intensitäten und dem Massentransport des Azobenzolpolymers konnte das Fliegenmuster erklärt werden.

Aus der gedämpften Welle konnte unter anderem die SP-Wellenlänge bestimmt werden. Mit einer geeigneten Funktion war es möglich, das Nanoloch nachzubilden und durch drei optische Parameter vollständig zu beschreiben. Durch systematische Variation dieser Parameter konnten gezielte Verbesserungen abgeleitet werden.



8. Plasmonenbedingte Nahfeldinterferenz an periodischen Nanoschlitzen

Gegenstand dieses Kapitels sind Nanoschlitze, die mittels AFM-Lithographie in Silberschichten geprägt und anschließend mit einem Polymerfilm bedeckt wurden. Die Modifikation mit Nanoschlitzen beeinflusst lokal die Erzeugung von Oberflächenplasmonen (SP), die sich entlang der Polymer-Luft-Grenzfläche ausbreiten. Zwischen den Schlitzen kommt es somit zu einer SP-Interferenz. Die entsprechende Reaktion des Polymers wird dabei zeitabhängig gemessen. Untersuchungen der mit Hilfe der AFM-Lithographie hergestellten Schlitzformen zeigen, dass die Intensität empfindlich von der Schlitztiefe abhängt. Somit kann die Intensität durch die Schlitzform beeinflusst werden, und umgekehrt gibt die Topographieänderung Aufschluss über die Beschaffenheit der Schlitze. Eine Halbierung der Schlitzperiode etwa zeigt eine teilweise lokale Vervierfachung der Intensitäten. Die topographische Reaktion des Polymers konnte durch numerische Simulationen direkt auf diese Intensitätsänderungen und damit auch auf die Schlitzform zurückgeführt werden.



Abbildung 8.1: Mit einer Siliziumnitridspitze wurden periodische Spalten in eine Silberschicht geritzt. Die Aushebung der Spalten erfolgte in gleicher Abtragungsrichtung, folglich wurde das Material am Ende des Schreibvorgangs als Spirale abgelagert (a). Durch Höhenvariationen während des Schreibvorgangs kam es zu unterschiedlichen Abtragungstiefen, die zu unterschiedlich starken SP-Anregungen führen. Die Spaltenform ist parabelförmig bei konstanter Apertur a (b). Das Profil zeigt einen nachgebildeten Doppelspalt. Bei rückseitiger Belichtung mit λ =532 nm Wellenlänge fungiert jeder Schlitz als Ausgangspunkt einer Elementarwelle. Aufgrund dessen kommt es auf dem Plateau – zwischen den Spalten – zur Interferenz (rote Intensität).

8.1. Erzeugung und Charakterisierung der Schlitzform

Um SP und ihre Nahfelder mit unterschiedlicher Stärke zu modulieren, wurden Spalten verschiedener Formen hergestellt. Diese Variation der Form hat einen empfindlichen Einfluss auf die Erzeugung und Abstrahlung von SP. Jeder Spalt kann dabei als Streuzentrum oder als Quelle einer neuen SP-Welle angesehen werden. Wird die Stärke der SP variiert, wird damit auch die Interferenz in ihrer Stärke reguliert. Die topographische Reaktion des Polymers erlaubt dabei indirekt einen Rückschluss auf die Beschaffenheit der Spalte und ihrer Periodizität.

Die Spalten wurden mit einer Siliziumnitridspitze eines AFM-Cantilevers lithographisch hergestellt. Das Ausheben der Spalten erfolgte durch laterale Beanspruchung des Cantilevers in der selben Richtung. Weitere Einzelheiten zur AFM-Lithographie findet sich im Kapitel 3.3. Die hierbei erzeugten Spaltenformen können durch eine Parabelfunktion (siehe hierzu Gleichung 3.11) beschrieben werden. Abbildung 8.1 zeigt neben der Herstellung unterschiedlicher Perioden (a) zwei Schlitzformen mit parabolischer Form (b).

Bei der Charakterisierung der Form wurde der Zusammenhang gefunden, dass die Apertur a unabhängig von der Schreibtiefe ist. Die Schreibtiefe wird definiert durch das zurückgebliebene Material im Zentrum und wird durch den sogenannten Offset-Parameter f beschrieben. Durch die feste Vorgabe der Schichtdicke d ist die Parabelform (quadratischer Term) durch die festen Schnittpunkte mit der Schichtdicke festgelegt. Eine Variation der Abtragungstiefe bzw. des Offset-Parameters führt damit zu einer Änderung der Schlitzform.

Jeder Schlitz kann als Ausgangspunkt einer Elementarwelle angesehen werden. Werden mehrere Schlitze in unmittelbare Nähe zueinander platziert, kann es zu Interferenzphänomenen kommen. Abbildung 8.1 zeigt exemplarisch solch ein SP-Interferenzmuster, erzeugt an einem Doppelschlitz. Die Ränder zeigen hier noch das exponentielle Abfallen der Intensität. Im zeitlichen Ablauf betrachtet trifft die ebene Welle rückseitig auf das Schichtsystem und koppelt über die metallische Schlitzform ein. Die SP-Welle wird an der Polymer-Luft-Grenzfläche abgestrahlt und breitet sich entlang dieser Grenzfläche aus. Auf dem Plateau kommt es folglich zur Interferenz von zwei sich entgegengesetzt ausbreitenden Wellen.

Um entsprechende Intensitätsverteilungen experimentell messen zu können, wurde die Nanostruktur mit einem Azobenzolpolymer A beschichtet (siehe hierzu auch Kapitel 3.4). Die Schichtdicke wurde hinreichend dünn gewählt (30 nm), damit die SP-Welle mit der Polymer-Luft-Grenzfläche koppeln konnte. Um diese Kopplung zu begünstigen, wurde eine Laserwellenlänge von 532 nm gewählt. Ein Vergleich bei $375 \,\mathrm{nm}$ Wellenlänge zeigt, dass die Eindringtiefe bei $532 \,\mathrm{nm}$ um $64 \,\%$ höher liegt. Weiterhin wird die Abstrahlung durch die geringe Dämpfung des Azobenzolpolymers begünstigt. Die Dämpfung des Polymers wird durch den Imaginärteil der Permittivität bestimmt und lautet für $\lambda = 532 \text{ nm} \epsilon_{532} = 3,67 + i0,16$ und für $\lambda = 375 \text{ nm}$ $\epsilon_{375}=1,80+i0,88$. Somit wird die SP-Welle durch die Polymer-Luft-Grenzfläche (Permittivitätsdifferenz) zu einer laufenden Welle entlang der Grenzfläche mit entsprechendem Poynting-Vektor. Vor der Beschichtung mit dem Polymer wurde die Nanostruktur vermessen. Damit stand die Originalstruktur zum Vergleich mit numerischen Simulationen zur Verfügung. Die rückseitige Belichtung und die vorderseitige Vermessung wurde mit dem *in-situ*-AFM-Aufbau durchgeführt, der in Kapitel 3.1 genauer beschrieben ist. Die Belichtung erfolgte bei $532 \,\mathrm{nm}$ Wellenlänge und $80 \,\mathrm{mW} \,\mathrm{cm}^{-2}$ Intensität. Die lineare Polarisationsebene befand sich senkrecht zu den Linienstrukturen.

Die SP-Abstrahlung kann über die Schlitztiefe beeinflusst werden. Überraschenderweise führt eine Schlitztiefe bis zur Glasoberfläche nicht zwangsläufig zu einer optimalen SP-Kopplung. Durch numerische Simulationen konnte eine optimale Schlitztiefe bzw. Offset-Parameter von rund 15 nm bestimmt werden, die genaue Bestimmung wird im Unterkapitel 8.4 noch erläutert. Weiterhin konnte durch die Simulationen die Kopplungsintensität mit der Polymer-Luft-Grenzfläche bestimmt werden. Im Mittel beträgt die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche 0,30 a.u. mit einer relativen Variation von 27%. Um von einer aktiven Rolle der



Abbildung 8.2: Die Anregung von SP hängt empfindlich von der Schlitzform ab. In (a) werden zwei Regionen A und B bezüglich ihrer unterschiedlichen Schlitzformen gegenübergestellt. Die Parabelform des Schlitzes wird durch einen Offset-Parameter f vollständig charakterisiert, der die Materialablagerung im Zentrum wiedergibt (A: f<20 nm, B: f>20 nm). Jeder Schlitz ist Ausgangspunkt einer Elementarwelle und erreicht für Schlitze der Region A eine bessere Anregung im Vergleich zur Region B. Die bessere Kopplung der Region A führt zu einem Interferenzmuster in der Reaktion des Polymers (b). Schlitze aus Region B führen zu einem schwachen und instabilen Muster. Hierbei wurde eine 30 nm-Azobenzolpolymerschicht verwendet. Die Belichtung erfolgte rückseitig bei einer Wellenlänge 532 nm und bei einer Intensität von 80 mW cm^{-2} .

Polymergrenzfläche ausgehen zu können, sollte die Intensität mindestens $I_c=0,22$ a.u. betragen. Diese kritische Intensität I_c wurde in Kapitel 6 durch Variation der Polymerschichtdicken bestimmt (kritische Schichtdicke). Oberhalb dieser kritischen Intensität kann von einer aktiven Rolle der Polymer-Luft-Grenzfläche ausgegangen werden.

Um verschiedene Schlitztiefen zu ermöglichen, wurde eine Eigenheit der AFM-Lithographie genutzt. Während des Aushebens des Spalts zeigte sich, dass die Spitze kontinuierlich tiefer in das Material eindrang. Auf einer Länge von $8\,\mu\text{m}$ betrachtet, variierte der Offset-Parameter um 22 %. Im Folgenden wurde ein Array von mehreren Schlitzen in gleicher Schreibrichtung ausgehoben. Somit konnte eine 900 nm periodische Nanoschlitzstruktur mit variierender Metallablagerung im Schlitz hergestellt werden.

Gestützt durch numerische Simulationen zeigt sich, dass Schlitze mit einem Offset-Parameter $f_A < 20 \text{ nm}$ eine bessere Kopplung aufweisen im Vergleich zu Schlitzen $f_B > 20 \text{ nm}$. Ein Vergleich mit der Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche zwischen einem Offset-Parameter von 10 nm und 30 nm liefert einen Unterschied um Faktor 2,6. Durch numerische Simulationen kann durch den Offset-Parameter die Intensität an der Luft-Grenzfläche berechnet werden. Wird also die kritische Intensität I_c an der Polymer-Luft-Grenzfläche unterschritten, sind die Felder an dieser Grenzfläche zu schwach, um Reaktionen hervorzurufen.

Folglich zeigen Regionen, die unterschiedliche Schlitzform aufweisen, verschieden starke Reaktionen des Polymers. Abbildung 8.2 stellt zwei Ausschnitte gegenüber. Die Ausschnitte stammen ursprünglich aus einem 8 µm langen Schlitzarray. Region A weist Schlitze auf, die nahezu bis zur Glasoberfläche reichen (f_A) , und Region B weist größere Materialablagerungen auf (f_B) (a). In der Topographiereaktion ist entsprechend in A SP-Interferenz zu beobachten, wohingegen in B eine instabile Reaktion zu beobachten ist (b). Ein Vergleich mit den Feldern aus der numerischen Simulation zeigt, dass die Intensitäten in Region B zu klein sein könnten, um eine ausreichende Reaktion des Polymers hervorrufen zu können ($\langle I_c \rangle$.

Die SP-Interferenz selbst weist eine Periode von 166 nm und einer Spitzen-Spitzen-Amplitude von 2,6 nm auf, ermittelt durch die Annäherung über eine Sinusfunktion. Unter der Annahme, dass das Interferenzmuster vollständig konstruktiv ist, setzt sich das Muster aus zwei SP-Wellen mit gleicher Periode, Amplitude und Phase zusammen. Damit lässt sich eine effektive Permittivität ϵ_{eff} von 10,3 für das funktionale Polymersystem ermitteln, d.h. mit einer gewählten Wellenlänge λ können Perioden p von $p=\lambda \cdot \epsilon_{eff}^{-1/2}$ erzeugt werden. Im Folgenden wird ausschließlich auf die SP-Interferenz sowie deren zeitlicher Ablauf und die Ursache des Polymermassentransports eingegangen.

8.2. Zeitlicher Ablauf und Ursache der Topographieänderung

Jeder Spalt kann als Ausgangspunkt einer SP-Welle gesehen werden. Durch die Spaltform wird das rückseitig einfallende Licht als SP-Welle mit einer Wellenlänge von rund $\lambda/3$ in das Schichtsystem eingekoppelt. Die dünne Azobenzolschicht und die relative hohe Laserwellenlänge sind mitverantwortlich, dass die SP-Welle sich an der Polymer-Luft-Grenzfläche ausbreiten kann. Durch zwei sich entgegengesetzt ausbreitende SP-Wellen kommt es zwischen den Nanoschlitzen zur Interferenz. Durch numerische Simulation können die notwendigen Felder für die Reaktion des Polymers berechnet werden. Weiterhin zeigen die *in-situ*-Aufnahmen die zeitliche Ausbildung der SP-Interferenz.

Die numerischen Simulationen wurden mit der FDTD-Methode in 2D und 3D mit einer Gittergröße (mesh size) von 1 nm bzw. 5 nm durchgeführt. Mehr Details zur FDTD-Simulation finden sich in Kapitel 3.5. Vor der Beschichtung mit dem Azobenzolpolymer wurde die Nanostruktur topographisch vermessen, diese Originalstruktur wurde anschließend für die FDTD-Simulationen verwendet. Für die Simulationen wur-



Abbildung 8.3: Dynamik der SP-Interferenz sowie die verantwortliche Intensität ermittelt durch 3D- (a) und 2D-FDTD-Simulationen (b). Die AFM-Aufnahmen zeigen einen repräsentativen Ausschnitt aus der 34-minütigen Belichtung. Profil (a) zeigt die Ausbildung der SP-Interferenz durch ein gemitteltes Profil aus den AFM-Aufnahmen. Die eingefügte Intensität wurde durch 3D-Simulation an der selben Nanostruktur berechnet, die auch für die Messung verwendet wurde. Das Intensitätsprofil zeigt eine Übereinstimmung mit dem periodischen Mustern von 90 %. Ein Querschnitt durch das Polymersystem und die daran berechneten Feldverteilungen (2D-FDTD), zeigt die Ursache für den Massentransport des Polymers (b). Jeder Spalt fungiert als Quelle für eine SP-Welle, die sich entlang der Polymer-Luft-Grenzfläche ausbreitet. Durch die Wechselwirkung zweier sich entgegengesetzt ausbreitender SP-Wellen kommt es zwischen den Spalten zur Interferenz.

den die Regionen aus Abbildung 8.2 (a) (siehe vorheriges Unterkapitel) verwendet. Anschließend wurde die Nanostruktur in das dem Experiment äquivalente Schichtsystem eingefügt und für eine ebene Welle simuliert. Bei den 3D-Simulationen wurde die Strukturierung der Polymeroberfläche vernachlässigt und eine ebene Polymerschicht angenommen. Anschließend wurde die Intensität der $3 \times 0.7 \,\mu\text{m}^2$ großen Fläche über die kurze Distanz gemittelt. In Abbildung 8.3 (a) wird das simulierte Profil (rot) zusammen mit dem zeitlichen Verlauf der gemessenen Interferenz dargestellt.

Ein Vergleich zwischen beiden Interferenzperioden, durch die Reaktion des Polymers $p_i=165\pm5$ nm erzeugten Periode und der simulierten Periode $p_s=183\pm11$ nm, zeigt eine Abweichung von $11\pm7\%$. Weiterhin kann über die Spitzen-Spitzen-Amplitude auch die Intensität abgeschätzt werden, die für die Interferenz notwendig ist. Somit ist eine Intensität von $A_s=0.08\pm0.02$ a.u. notwendig, um eine Spitzen-Spitzen-Amplitude von $A_i=1,9\pm0,7$ nm zu erzeugen. Darüber hinaus ist die Betrachtung der Grundintensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche relevant. Diese Intensität liegt bei 0.30 ± 0.08 a.u. und damit über der kritischen Intensität, d.h. die Felder an dieser Grenzfläche sind groß genug, um den Polymermassentransport zu verursachen. Die hier ermittelte Periode, Amplitude und Grundintensität wurden durch eine modifizierte Sinusfunktion angenähert, die im Folgenden noch genauer erläutert wird (siehe hierzu Gleichung (8.1)). Gemittelte Profile aus den AFM-Aufnahmen in Abbildung 8.3 (a) zeigen, dass die Interferenz schon nach 6 min Belichtungszeit zu erkennen ist.

Ein Querschnitt durch das Schichtsystem ermöglicht einen Einblick in die Schichtfolge (siehe Abbildung 8.3 (b)) und die dazu berechneten Felder. Bei diesem Profil und ebenso in die Berechnung konnte auch der Oberflächenverlauf des Polymerfilms mit einbezogen werden. Das Profil zeigt, wie die ebene Welle durch die Nanostrukturierung der Silberschicht als SP-Mode in die Schicht eingekoppelt wird. Die Überhöhung der SP-Felder ist im Zentrum des Nanoschlitzes gut zu erkennen. Die SP-Felder koppeln anschließend über die 45°-Schlitzwände mit der darüber liegenden Polymer-Luft-Grenzfläche. Im Anschluss oszilliert die SP-Welle entlang dieser Grenzfläche und breitet sich in beiden Richtungen aus. Die SP-Felder in der Luft-Schicht und in der Polymer-Schicht sind dabei genau um π phasenverschoben. Somit kommt es zwischen den Nanoschlitzen zur Interferenz zweier sich entgegengesetzt ausbreitender SP-Wellen.

Unter Berücksichtigung der Felder in der Luft und in der Azobenzolschicht, die zueinander phasenverschoben sind, könnten damit zwei Intensitäten für den Massentransport verantwortlich sein. Einerseits könnten die Felder in der Luftschicht eine Erhöhung der Topographie verursachen und die Felder in der Polymerschicht das Gegenteil verursachen. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die Felder für jede Schicht entlang der Höhe gemittelt und über die Distanz aufgetragen. Aus der Differenz zwischen der Luft- und der Azobenzolpolymerschicht konnte eine resultierende Intensität berechnet werden. Diese Intensität liefert eine alternative Interferenzperiode $p_a=190\pm17$ nm und eine Spitzen-Spitzen-Amplitude von $A_a=0.06\pm0.02$ a.u. Der Intensitätsverlauf gibt zwar die gemessene Topographie besser wieder, aber wegen der Abweichung der Periode von $15\pm9\%$ wurde diese alternative Berechnungsmethode nicht weiter verfolgt.

8.3. Halbierung der Nanoschlitzperiode

Eine Halbierung der Schlitzperiode von 900 auf 450 nm führt bei einer optimalen SP-Kopplung zu einer Vervierfachung der Grundintensität und der Amplitude. Die Interferenzperiode und somit die SP-Wellenlänge bleibt durch die Änderung unverändert. Folglich muss für diese Vervierfachung der Intensität die Kopplung der Oberflächenplasmonen in das Schichtsystem verbessert worden sein. Dieser Zusammenhang kann durch numerische Simulationen bestätigt werden. Diese zeigen, dass die SP-Intensitäten bei einer Periode von 450 nm deutlich empfindlicher auf Änderungen der Schlitzform reagieren. Eine optimale SP-Kopplung liegt bei einem Offset-Parameter von rund 15 nm vor.

Die Schlitzstruktur mit einer Periode von 450 nm wurden direkt neben der Struktur mit 900 nm platziert. Somit wurden beide Nanostrukturen unter den selben Bedingungen belichtet und charakterisiert (λ =532 nm, I=80 mW cm⁻²). Abbildung 8.4 (a) zeigt einen Ausschnitt aus der verwendeten Schlitzstruktur. Nachdem die Schlitzstruktur mit dem Azobenzolpolymer A bedeckt wurde, zeichnet sich das Zentrum des Schlitzes deutlich ab (b). Die AFM-Aufnahme nach 34 min Belichtung (c) zeigt die SP-Interferenz dargestellt durch Punkstrukturen. Die SP-Interferenz wurde durch eine modifizierte Sinusfunktion angenähert und ergab eine Sub-Periode von $p_i=143\pm26$ nm und eine Spitzen-Spitzen-Amplitude von $A_i=2,5\pm1,3$ nm. Die modifizierte Sinusfunktion wird im Folgenden genauer erläutert (siehe hierzu Gleichung (8.1)). Der relative Fehler von 18 % bzw. 52 % gibt die Instabilität der SP-Interferenz wieder. Die Sub-Periode verringert sich zwar im Vergleich zur 900 nm-Periode ($p_{900}=165\pm5$ nm), aber die Fehlergrenzen überlappen sich. Die Invarianz der Sub-Periode begründet sich weiterhin durch numerische Simulationen an künstlichen Nanoschlitzen (siehe hierzu das nachfolgende Unterkapitel 8.4).

Um die höhere Empfindlichkeit bei 450 nm Periode zu berücksichtigen, wurden die originale Nanostruktur (siehe hierzu Abbildung 8.4 (a)) für die numerische Simulationen verwendet. Die Intensität wurde an der ebenen Polymerschicht der 3D-Simulation entnommen und über die kurze Distanz gemittelt. Abbildung 8.4 (d) zeigt den Inten-



Abbildung 8.4: Eine Halbierung der Nanoschlitzperiode führt bei einer optimalen Kopplung ($f\sim15$ nm) zu einer Vervierfachung der Grundintensität und der Amplitude. Die SP-Wellenlänge zeigt keine Veränderung durch die Halbierung der Schlitzperiode. Die AFM-Aufnahmen zeigen zuerst die Silbernanostruktur (a), die gleiche Struktur beschichtet mit 30 nm Azobenzolpolymer (b) und nach 34 min Belichtung bei 80 mW cm⁻². Durch numerische Simulationen an der Struktur (a) konnte der Intensitätsverlauf an der Polymer-Luft-Grenzfläche berechnet werden (d). Ein Vergleich mit dem belichteten Profil zeigt eine Übereinstimmung im Verlauf und die Instabilität der Interferenz. Durch 2D-FDTD Simulationen an unterschiedlichen Schlitzformen zeigt sich, dass die SP-Intensitäten bei 450 nm-Periode doppelt so empfindlich reagieren wie bei einer Periode von 900 nm. Querschnitt (e) zeigt anhand einer Simulation im Profil (2D-FDTD-Simulation) die Feldverläufe in dem funktionalen Polymersystem und zeigt, dass sich die SP-Kopplung zur 900 nm-Periode verdoppelt hat. Die Polarisation befindet sich in der Profilebene.

sitätsverlauf im Vergleich mit dem gemittelten Profil aus (c) nach 34 min Belichtung. Der Verlauf der Intensität bestätigt die Vermutung, dass wahrscheinlich die Schlitzform und die halbierte Interferenzfläche für die Instabilität verantwortlich sind. Auf den Einfluss der Schlitzform wird im folgenden Unterkapitel 8.4 noch genauer eingegangen. Darin zeigt sich, dass die 450 nm-Periode im Vergleich zur 900 nm-Periode doppelt so empfindlich auf Änderungen der Schlitzform reagiert.

Ein Querschnitt aus einer gewählten Region (gestrichelte Linie in Abb. 8.4 (c)) soll die Verdoppelung der SP-Kopplung verdeutlichen. Die verbesserte SP-Kopplung ist deutlich an den höheren Feldern im Schlitzzentrum zu erkennen. Weiterhin zeigt diese Abbildung den Aufbau des Schichtsystems und die elektromagnetischen Abläufe, die zur Migration des Azobenzolpolymers führen.

8.4. Bestimmung der optimalen SP-Kopplung

Jeder Nanoschlitz kann als Quelle einer SP-Welle beschrieben werden und die Polymer-Luft-Grenzfläche fungiert hierbei als "Leiter" an dem SP-Welle propagiert. Die Stärke der SP-Quelle kann durch eine Variation der Schlitzform gesteuert werden. Durch Interferenz entlang der Polymer-Luft-Grenzfläche erhält man folglich eine Reglung der SP-Interferenz. Die Schlitzform wird durch eine Parabelfunktion beschrieben, wobei die Materialablagerung im Zentrum des Nanoschlitzes durch einen Offset-Parameter beschrieben wird. Durch systematische Variation des Offset-Parameters zeigt sich, dass die optimale Kopplung bei rund 15 nm mit einer resonanten SP-Kopplung zusammenhängt. Weiterhin zeigt sich, dass die SP-Felder bei einer Halbierung der Schlitzperiode von 900 auf 450 nm empfindlicher auf Offset-Variationen reagieren.

Der lithographisch hergestellte Nanoschlitz kann durch eine Parabelfunktion beschrieben werden. Die Schlitzform wird hierbei vollständig durch einen Offset-Parameter f variiert. Voraussetzungen hierfür sind, dass die Apertur a und die Silberschichtdicke d im Variationsbereich des Offset-Parameters (zwischen 0 und 30 nm) konstant bleiben. Mehr Einzelheiten zu dieser Parabelfunktion finden sich in Unterkapitel 3.3. Anschließend konnte durch eine Stufenfunktion (Heaviside-Funktion) die periodische Schlitzstruktur bei einer festgelegten Schichtdicke von d=75 nm als numerische Funktion dargestellt werden. Abbildung 8.5 zeigt die Schlitzstrukturen bei Perioden zwischen 450 und 1800 nm.

Für die Simulationen im Profil (2D-FDTD-Simulation) wurde die Schlitzstruktur in das äquivalente Schichtsystem zum Experiment eingefügt. An der ebenen Polymerschicht wurden die Intensitäten nach der Simulation mit einer ebenen Welle entnommen. Die Polarisation lag in der Profilebene, so dass ein Schlitz als Ausgangspunkt einer SP-Welle anzusehen ist. Folglich setzt sich das Interferenzmuster aus zwei entge-



Abbildung 8.5: Jeder Nanoschlitz kann als SP-Quelle betrachtet werden, der eine SP-Welle an der Polymer-Luft-Grenzfläche gedämpft abstrahlt. Folglich setzt sich das Interferenzmuster (a) aus einzelnen SP-Wellen (1, 2) zusammen. Durch die AFM-Lithographie lassen sich Schlitze mit unterschiedlichen Abtragungstiefen herstellen, die durch den Offset-Parameter unterschieden werden. Die Schlitzform selbst wird durch eine Parabel bei fester Apertur a und Silberschichtdicke d beschrieben. Bei einem Offset-Wert von 15 nm werden SP-Wellen am optimalsten angeregt. Bei der 900 nm Schlitzstruktur bewirkt eine Halbierung des Offset-Parameters (von 30 auf 15 nm) rund eine Verdoppelung der Amplitude und eine 75-prozentige Erhöhung der Grundintensität (b). Offset-Variationen zwischen 15 und 30 nm bewirken bei 450 nm-Periode eine Änderung um Faktor 4 (c). Folglich bewirkt eine Halbierung der Schlitzperiode bei 15 nm Offset-Parameter eine Erhöhung um Faktor 4. Bei der 1800 nm-Periode fallen die Grundintensitäten unter die kritische Intensität $I_c=0,2$ a.u. und werden wahrscheinlich keine Reaktionen verursachen können (c). Die Sub-Periode $p_s=185 \text{ nm}$ bzw. die SP-Wellenlänge bleiben durch die Offset-Variationen unverändert. Die Werte für Grundintensität y_0 , Amplitude A und Sub-Periode p_s wurden durch Annährung einer modifizierten Sinusfunktion (8.1) bestimmt. 121

gengesetzt ausbreitenden SP-Wellen zusammen, was Abbildung 8.5 (a) verdeutlicht.

Um die simulierte Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche zu analysieren, wurde an der periodischen Interferenz eine Sinusfunktion angenähert. Die Sinusfunktion war weiterhin noch durch einen Steigung b modifiziert, um die Genauigkeit der Annäherung zu erhöhen. Die Gleichung lautet wie folgt:

$$y(x) = y_0 + b \cdot x + A \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{w}(x-\phi)\right),\tag{8.1}$$

wobei y_0 die Grundintensität, A die Amplitude, w die Periode der SP-Interferenz bzw. SP-Wellenlänge und ϕ die Phase bedeuten. Somit bewirkt eine Halbierung des Offset-Parameters von 30 auf 15 nm eine Vergrößerung der Amplitude um den Faktor 2,3 und eine 75-prozentige Erhöhung der Grundintensität, siehe hierzu Abbildung 8.5 (b) bei 900 nm-Schlitzperiode. Die SP-Interferenz $w=p_s=186\pm8$ nm zeigt nur eine geringe Änderung um 4% und wird im Folgenden als konstant angenommen. Diese Konstanz von p_s gilt sowohl für den Variationsbereich des Offset-Parameters als auch für die Variation der Schlitzperiode. Die Invarianz der SP-Wellenlänge zeigte sich auch bei der Untersuchung an einem Nanoloch, siehe hierzu Unterkapitel 7.4. Erst durch die Variation der metallischen Schichtdicken konnte die SP-Wellenlänge variiert werden. Die Steigung b wird wegen ihrer geringen Größe $<10^{-4}$ nicht weiter analysiert.

Eine Halbierung der Schlitzperiode von 900 auf 450 nm bewirkt eine Vervierfachung der Grundintensität (Faktor 4,13) und der Amplitude (Faktor 4,45) bei gleichbleibenden Offset-Parameter von 15 nm. Siehe hierzu auch Abbildung 8.5 (b). Bei einem Offset-Parameter von 30 nm verdoppeln sich lediglich die Grundintensität (Faktor 2,04) und Amplitude (Faktor 2,41). Dieses Verhalten hängt damit zusammen, dass bei einem gleich bleibenden Variationsbereich von f die Intensitäten bei 450 nm-Periode sich um das Doppelte ändern im Vergleich zu 900 nm-Periode. Weiterhin wurde noch das Interferenzmuster bei einem Abstand von 1800 nm simuliert. Eine Verdopplung der Periode von 900 auf 1800 nm bewirkt eine 55 bzw 90-prozentige Verringerung der Grundintensität y_0 bzw. der Amplitude A im Variationsbereich des Offset-Parameters. Darüber hinaus senkt sich die Grundintensität unter die kritische Intensität von 0,22 a.u., somit sind bei dieser Struktur keine Reaktionen des Polymers zu erwarten.

Um das Auftreten der optimalen Kopplung bei einen Offset-Parameter von rund 15 nm zu erklären, müssen die Felder innerhalb des Schichtsystems betrachtet werden. Abbildung 8.6 (a) zeigt den Verlauf der Intensität im Zentrum des Nanoschlitzes. Dieser Verlauf zeigt, dass eine optimale Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche erst dann möglich ist, wenn die ebene Welle optimal im Schlitzzentrum einkoppelt. Hierfür muss das Schichtsystem eine günstige Kombination erfüllen, damit die SP-



Abbildung 8.6: Die SP-Kopplung an der Polymer-Luft-Grenzfläche ist entscheidend für die Reaktion des Polymers. Um die SP-Kopplung zwischen den einzelnen Grenzflächen zu verdeutlichen, wurde die Intensität im Zentrum des Nanoschlitzes $I_z=I_z(y)$ gewählt und in Abhängigkeit des Offset-Parameters geplottet. Eine optimale Kopplung entsteht also nur dann (f=15 nm, grüne Linie), wenn die ebene Welle resonant in das Schichtsystem einkoppelt. Dies ist erfüllt, wenn eine günstige Kombination aus Silber- und Polymerschichtdicke des Mehrschichtsystems auftritt. Die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche steuert somit entscheidend den Massentransport des Polymers (b). Eine kritische Intensität I_c gibt den Übergang an, ab dem keine Reaktionen mehr zu erwarten sind.

Welle optimal an die Polymer-Luft-Grenzfläche gekoppelt werden kann. Beispielsweise ist bei f=5 nm die Kopplung an die Silber-Polymer-Grenzfläche zwar um einen Faktor 3,2 höher als im Vergleich zu f=15 nm, aber die Kopplung an der Polymeroberfläche ist um 53 % niedriger. Die erwartete Reaktion des Polymers ist also hier niedriger. Es zeigt sich, dass mit der Schichtdicke im Zentrum des Schlitzes eine optimale Dicke getroffen werden muss, damit die SP bestmöglich an die Polymer-Luft-Grenzfläche koppeln.

Der Massentransport wird durch die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche maßgeblich beeinflusst, das zeigt die Übereinstimmung der berechneten Felder mit den gemessenen Topographien. Diese Intensität lässt sich durch die Abtragungstiefe bzw. den Offset-Parameter signifikant beeinflussen. Abbildung 8.6 (b) verdeutlicht diesen Zusammenhang durch die Maximalintensität der SP-Interferenz in Abhängigkeit des Offset-Parameters. Beispielsweise bewirkt eine Erhöhung des Offset-Parameters um 66 %, also von 15 auf 25 nm, eine Abnahme der Intensität um rund 80 %. Bei dieser Betrachtung hat sich die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche von 0,40 auf 0,22 a.u. verringert. Damit erreicht die Intensität eine kritische Schwelle, die sogenannte kritische Intensität $I_c=0,22$ a.u. Unterhalb dieser Schwelle kann nicht mehr von einer aktiven Rolle der Polymer-Luft-Grenzfläche ausgegangen werden (siehe hierzu auch Kapitel 6). Dieser Zusammenhang könnte damit das fehlende Interferenzmuster aus Abbildung 8.2 erklären. In der Region B konnte keine SP-Interferenz gemessen werden. Untersuchungen der Schlitzform zeigten, dass der Offset-Parameter $f_B>20$ nm beträgt.

8.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Interferenz von SP, angeregt an periodischen Nanoschlitzen, untersucht. Die Schlitze wurden durch AFM-Lithographie in einer Silberschicht mit einer variierenden Schlitzform hergestellt. Jeder Schlitz fungiert dabei, unter rückseitiger Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda=532$ nm, als Quelle einer SP-Welle. Durch die Wechselwirkung zweier entgegengesetzt sich ausbreitender SP-Wellen kommt es zwischen den Schlitzen zu Interferenzphänomenen. Durch eine 30 nm dünne Azobenzolschicht konnte die SP-Interferenz mit einer Periode von 165 nm als Oberflächenreaktion zeitabhängig gemessen werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die Interferenz durch die Schlitzform beeinflussen lässt. Die unterschiedlichen Schlitzformen konnten durch eine Parabelfunktion beschrieben werden. Die Schnittpunkte der Parabel mit der Metallschichtdicken blieben hierbei konstant und nur die Schichtdicke im Zentrum des Schlitzes wurde variiert (Offset-Parameter). Durch numerische Simulationen konnte bestätigt werden, dass die Topographie empfindlich von der Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche abhängt. Eine optimale Kopplung an der Polymer-Luft-Grenzfläche ließ sich auf eine geeignete Schichtdicke im Zentrum des Schlitzes zurückführen.

Durch die Halbierung der Schlitzperiode von 900 auf 450 nm konnte gezeigt werden, dass sich die Intensität bei einer optimalen SP-Kopplung vervierfacht. Die hierbei auftretende, instabile SP-Interferenz konnte auf eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Variationen der Schlitzform zurückgeführt werden. Numerische Simulationen, durchgeführt an den selben Nanostrukturen, die auch für die Messung verwendet wurden zeigten eine Abweichung <10% der erzeugten SP-Interferenz.



9. Systematische Topographieuntersuchungen an periodischen Nanoschlitzen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Topographieänderungen eines lichtempfindlichen Polymers, das durch Variation der äußeren Stimuli grundlegend geändert werden kann. Hierzu wurden periodische Nanoschlitze, die durch AFM-Lithographie in eine Silberschicht geprägt wurden, verwendet. Ist die Polarisation senkrecht zu den Nanoschlitzen orientiert, sorgen Anregungen durch Oberflächenplasmonen (SP) bei einer Wellenlänge von 532 nm für ein SP-Interferenzmuster an der Polymeroberfläche. Eine Erhöhung der Polymerschichtdicke führte zu einer Verdoppelung der SP-Inteferenzperiode. Wird die Polarisation parallel zu den Schlitzen gedreht, sorgt transmittiertes Licht am Schlitzzentrum für ein nahezu invertiertes Muster. Belichtung bei einer UV-Wellenlänge von 375 nm führte zur Ausbreitung von stark gedämpften SP-Wellen, deren laterale Ausdehnung zu gering war um zu interferieren. Die numerische Simulation des Intensitätsverlaufs unterstützt die experimentellen Ergebnisse.



Abbildung 9.1: SEM- und AFM-Aufnahme der 900 nm periodischen Nanoschlitze, die durch AFM-Lithographie hergestellt wurden (a). Schema der Versuchsanordnung, bestehend aus parabolischen Silberschlitzen, umgeben von einer Glasschicht und einer Azobenzolpolymerschicht unterschiedlicher Schichtdicke (b). Durch Drehung der Polarisation von TM- zu TE-Polarisation können unterschiedliche Topographieänderungen an der Polymer-Luft-Grenzfläche entsprechend der Intensität (rote Linie) erzeugt werden. Weiterhin wird der Einfluss der Polymerschichtdicke (d=30...80 nm) und der Wellenlänge (λ =375/532 nm) studiert (Plotverhältnis, Höhe:Breite=4:1).

9.1. Einfluss der Wellenlänge, Polarisation und Polymerschichtdicke

Die Silbernanostruktur wurde durch AFM-Lithographie hergestellt und besteht aus periodisch angeordneten Schlitzen mit einem Abstand von 900 nm (siehe hierzu auch Kapitel 3.3). Abbildung 9.1 (a) zeigt die Nanoschlitze als Übersicht (SEM-Aufnahme) und Detailansicht (AFM-Aufnahme). Alle Untersuchungen in diesem Kapitel wurden an derselben Nanostruktur durchgeführt, die vor der Beschichtung mit dem lichtempfindlichen Polymer vermessen wurde. Somit konnte die Nanostruktur auch für numerische Simulationen verwendet werden.

Als lichtempfindliches Polymer wurde das Azobenzolpolymer A, das durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit seine belichtete Struktur verliert, verwendet (siehe hierzu auch Kapitel 3.4). Durch unterschiedliche Aufschleudergeschwindigkeiten wurden Schichtdicken zwischen 30 und 80 nm hergestellt. Abbildung 9.1 (b) zeigt schematisch die Schichtfolge in einem Profil. Die Nanoschlitze selbst können durch eine Parabelfunktion angenähert werden und sind durch unterschiedliche Polymerschichten bedeckt. Die Belichtung mit den Wellenlängen $\lambda=375/532$ nm und der TM/TE-Polarisation erfolgte rückseitig, während die Reaktionen des Polymers vorderseitig mit einem AFM gemessen wurden (*in-situ*-AFM, siehe hierzu auch Kapitel 3.1).

Nach der Beschichtung der Nanostruktur mit dem Azobenzolpolymer wurde die Probe bei fester Polymerschicht viermal zyklisch belichtet. Zyklisch belichtet heißt, dass die Probe unter verschiedenen Parametern wie Wellenlänge ($\lambda=375/532$ nm) und Pola-



Abbildung 9.2: Die AFM-Aufnahmen zeigen die Topographieänderungen bei TM-Polarisation und nach 34 Minuten Belichtungszeit. Variiert wird die Polymerschichtdicke von d=30 nm auf 80 nm bei fester Wellenlänge λ =375 nm (a, b). Aufnahmen (c) und (d) zeigen die gleichen Schichtvariationen bei konstanter Wellenlänge von $\lambda = 532 \,\mathrm{nm}$. Durch die periodischen Schlitze kommt es zur Anregung von SP-Wellen im Zentrum des Schlitzes und zwischen den Schlitzen kann es zur Interferenz kommen. Bei $\lambda = 375$ nm sind die SP-Wellen an die Glasoberfläche gebunden (siehe roter Intensitätsverlauf, bestimmt durch FDTD-Simulation). Die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche liegt unterhalb der kritischen Intensität I_c und kann daher vernachlässigt werden (a). Durch die starke Dämpfung der SP-Welle ist die Interferenz bei der UV-Wellenlänge zu schwach, um eine Reaktion des Polymers zu verursachen, und es kommt bei einer größeren Schichtdicke zu einer welligen Struktur (b). Die SP-Wellen propagieren bei $\lambda = 532$ nm an der Polymer-Luft-Grenzfläche und führen dort zu einem SP-Interferenzmuster (c). Durch Erhöhung der Schichtdicke auf 80 nm kann die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche vernachlässigt werden $(I < I_c)$. Der Intensitätsverlauf an der Glasoberfläche ist hierbei für die Reaktion des Polymers veranwortlich. Profile an ausgewählten Querschnitten (gestrichelte Linie) vergleichen das unbelichtete (initial) mit dem 34 Minuten belichteten Profil (max.). Die Profile in (b) und (d) wurden über die Vertikale gemittelt ($I_{375}=90 \text{ mW cm}^{-2}$, $I_{532}=80 \text{ mW cm}^{-2}$).

risation (TM/TE-Polarisation) 34 Minuten lang belichtet wurden. Jeweils nach einer Änderung des Parameters wurde die Topographieänderung wieder in den unbelichteten Zustand versetzt, in dem das Polymer durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit "gelöscht" wurde.

Abbildung 9.2 zeigt die AFM-Aufnahmen des 34 Minuten belichteten Polymers bei fester TM-Polarisation. Ein Graph vergleicht das AFM-Profil vor und nach der Belichtung. Der Mittelwert über die Höhe der AFM-Profile entspricht den jeweiligen Schichtdicken. Ergänzt wurde das Profil durch eine berechneten Intensitätsverlauf, der durch numerische Simulationen bestimmt wurde (FDTD-Simulation, siehe hierzu Kapitel 3.5). Die FDTD-Simulationen wurden an der Originalnanostruktur (siehe Abbildung 9.1 (a)) an der jeweiligen Polymerschichtdicke durchgeführt. Die Intensitäten wurden an der 3450×2000 nm²-Glasoberfläche bzw. an der Polymer-Luft-Grenzfläche entnommen und entlang der kurzen Distanz gemittelt.

Wann die Intensität an der Glasoberfläche oder an der Polymer-Luft-Grenzfläche entnommen wurde, war durch die kritische Intensität I_c an der Polymer-Luft-Grenzfläche bestimmt (siehe hierzu auch Kapitel 5). Systematische Untersuchungen bei variierender Polymer-Schichtdicke zeigten, dass oberhalb einer kritischen Intensität von $I_c=0,22$ a.u. der Intensitätsverlauf an der Polymer-Luft-Grenzfläche verantwortlich ist für den Massentransport des Polymers. Umgekehrt gilt: Wird die kritische Intensität an der Polymeroberfläche unterschritten, ist der Intensitätsverlauf an der Glasoberfläche für die Topographieänderung verantwortlich. Für die Profile in Abbildung 9.2 bedeutet dies, dass die Intensitätsprofile in (a), (b) und (d) an der Glasoberfläche und Profil (c) an der Polymer-Luft-Grenzfläche entnommen wurden. Diese Festlegungen stehen in Zusammenhang mit der Eindringtiefe der SP-Wellen und werden im folgenden Unterkapitel noch genauer erläutert.

Durch die periodische Anordnung der Schlitze werden SP-Wellen im Zentrum des Schlitzes angeregt. Bei niedrigen Wellenlängen (λ =375 nm) ist die SP-Welle an die Glasoberfläche gebunden und propagiert entlang dieser Grenzfläche. Durch die Wechselwirkung zweier sich entgegengesetzt ausbreitender SP-Wellen kommt es zwischen den Schlitzen zur Interferenz. Bei der UV-Wellenlänge wird die SP-Welle gedämpft, d.h. die Amplitude nimmt mit zunehmendem Abstand vom Schlitzzentrum exponentiell ab und nähert sich einer Grundintensität an. Die laterale Ausdehnung der SP-Welle wurde durch eine separate 2D-FDTD-Simulation, die im Folgenden noch erläutert wird, auf 250 nm bestimmt. Vermutlich bedingt durch die geringe Kohärenzlänge des UV-Dioden-Lasers konnte die gedämpfte SP-Welle nicht in der Reaktion des Polymers gemessen werden (siehe Abbildung 9.2 (a)). In der Reaktion des Polymers zeigt sich eine Anhebung der Struktur im Zentrum, die sich durch die Grundintensität zwischen den Schlitzen erklären lässt (erwartete Periode von $p_s=188 \text{ nm}$). Bei einer 80 nm-Polymerschicht ist es ungleich schwieriger die Interferenz abzubilden, daher wurde nur eine wellige Struktur detektiert (b). Das AFM-Profil in (b) wurde über die kurze Distanz gemittelt.

Bei höherer Wellenlänge (λ =532 nm) werden durch die Dispersion des Metalls stärkere SP-Wellen angeregt. Weiterhin propagieren die SP-Wellen bei geringer Schichtdicke (d=30 nm) und Dämpfung entlang der Polymer-Luft-Grenzfläche. Abbildung 9.2 (c) zeigt AFM-Aufnahmen der SP-Interferenz an der Polymer-Luft-Grenzfläche und die Bestätigung durch die numerische Simulation (siehe hierzu auch Kapitel 8). Mit zunehmender Polymerschichtdicke fällt die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche unter den kritischen Wert I_c. Bei einer Schichtdicke von 80 nm ist die Glasoberfläche für die Reaktion des Polymers verantwortlich (d). Ein Vergleich der gemittelten Profile aus AFM-Profil und der numerischen Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung. Die gemessene Periode hat sich im Vergleich zur 30 nm-Schichtdicke verdoppelt (p=2 · 166 nm=332 nm).

Eine Drehung der Polarisation in die Position entlang der Schlitze (TE-Polarisation) bewirkt eine Transmission bzw. Streuung des Lichts, wobei keine SP angeregt werden. Das transmittierte Licht führt zu einer Anhebung des Polymers im Schlitzzentrum, während das Profil zwischen den Schlitzen unverändert bleibt. Abbildung 9.3 zeigt die Anhebung des Polymers im Schlitzzentrum unabhängig von der Wellenlänge und der Schichtdicke. Das Polymer reagiert deutlich stärker bei der UV-Wellenlänge $(\lambda=375 \text{ nm})$ (a-b) im Gegensatz zur 532 nm-Wellenlänge (c-d). Dies steht in Zusammenhang mit der größeren Absorption bei der niedrigen Wellenlänge, die zu einer größeren Reaktion des Polymers führt (siehe das Absorbtionspektrum des Polymers A in Abbildung 3.13). Bei 532 nm-Wellenlänge und 80 nm-Polymerschichtdicke sorgt gestreutes Licht zusätzlich für eine Sub-Struktur (d). Alle Topographieänderungen konnten durch numerische Simulationen an der Polymer-Luft-Grenzfläche erklärt werden.

9.2. FDTD-Simulationen an symmetrischen Nanoschlitzen

2D-FDTD-Simulationen an symmetrischen Nanoschlitzen eignen sich dazu, dem Intensitätsverlauf genauer auf den Grund der Anregung gehen zu können. Die bisherigen 3D-FDTD-Simulationen an den originalen Nanoschlitzen, die auch in der AFM-Messung verwendet wurden, können dadurch besser interpretiert werden.

Die Form der Schlitze kann durch eine Parabel beschrieben werden und wurde hier so gewählt, dass die Schichtdicke im Zentrum des Schlitzes Null ist (siehe hierzu auch Kapitel 3.3). Weiterhin wurden die Schlitze mit der Silberschichtdicke von



Abbildung 9.3: Die AFM-Aufnahmen zeigen die Topographieänderungen bei TE-Polarisation nach 34 Minuten Belichtungszeit (λ =375 nm konstant: d=30 (a) und 80 nm (b), sowie λ =532 nm konstant: d=30 (c) und 80 nm (d)). Bei TE-Polarisation steht die Polarisation entlang der Schlitzlinie. Transmittiertes Licht führt zur Topographieanhebung über dem Schlitzzentrum (a-c). Durch zusätzlich gestreutes Licht kann es zu komplexeren Strukturen kommen (d). Durch numerische Simulationen können die Intensitäten bestimmt werden (siehe rote Profile). Profile an ausgewählten Querschnitten (gestrichelte Linie) vergleichen das unbelichtete (initial) mit dem 34 Minuten belichteten Profil (max.) (I₃₇₅=90 mW cm⁻², I₅₃₂=80 mW cm⁻²).



Abbildung 9.4: FDTD-Simulationen am selben Schichtsystem aus Glas (nicht eingezeichnet), Nanostruktur, Polymer (Schichtdicke d=30 nm) und Luft. Durch Änderung der äußeren Stimuli wie Wellenlänge und Polarisation kommt es zu unterschiedlichen Feldverteilungen. Ist die Polarisation senkrecht zu den Schlitzen, orientiert (TM-Polarisation) werden gedämpfte SP-Wellen an der Glasoberfläche bei λ =375 nm angeregt (a) oder es wird bei λ =532 nm SP-Interferenz an der Polymeroberfläche (b) erzeugt. Eine Drehung der Polarisation um 90° bewirkt eine Transmission des Lichts im Zentrum des Schlitzes. Wegen größerer Dämpfung des Polymers kommt es bei UV-Belichtung zu einer stärkeren Abschwächung der Felder (c) im Gegensatz zur 532 nm-Wellenlänge (d). Abbildungen wurden in dem Höhe-Distanz-Verhältnis von 4:1 dargestellt.

75 nm periodisch angeordnet. Abbildung 9.4 zeigt die Nanostruktur eingefügt in das Schichtsystem aus Glas, Polymer und Luft. Durch FDTD-Simulation wurde der Feldverlauf bei festem Schichtsystem berechnet und graphisch dargestellt. Ist die Polarisation senkrecht zur Schichtform orientiert (TM-polarisiert), werden an den einzelnen Schlitzkanten SP-Wellen angeregt, die entlang einer bestimmten Grenzfläche propagieren.

Abbildung 9.4 (a) zeigt bei λ =375 nm die Konzentration der SP-Felder und damit die Massentransport verursachenden Intensitäten an der Glasoberfläche. Wird die Wellenlänge auf λ =532 nm erhöht, erleichtert dies die Einkopplung der SP-Mode in das Schichtsystem. Durch die Brechungsindexänderung an der Polymer-Luft-Grenzfläche propagiert die SP-Welle entlang der Grenzfläche und durch Wechselwirkung der Wellen entsteht ein Interferenzmuster. Eine Drehung der Polarisation parallel zu den Schlitzen (TE-Polarisation) führt dazu, dass das einfallende Licht am Schlitzzentrum transmittiert wird. Wegen der höheren Dämpfung des Polymers bei der UV-Wellenlänge kommt es zur größeren Dämpfung (c) im Gegensatz zur niedrigeren Dämpfung bei 532 nm-Wellenlänge (d).

Abbildung 9.5 (a) und (b) zeigt im Profil die Schichtfolge bei 30 und 80 nm Polymerschichtdicke. Bei der Wellenlänge $\lambda=375$ nm und TM-Polarisation zeigt sich, dass SP-Wellen an den Schlitzrändern angeregt werden und in entgegengesetzter Richtung gedämpft propagieren (c). Der Graph zeigt den Intensitätsverlauf bei der UV-Wellenlänge an der Glasoberfläche. Die SP-Welle kann durch die Annährung einer gedämpften Sinusfunktion beschrieben werden:

$$y(x) = y_0 + A e^{-x/\tau} \sin\left(\frac{2\pi}{w}(x-\phi)\right),$$
 (9.1)

wobei y_0 die Grundintensität, τ die Zerfallskonstante, w die Sub-Periode bzw. Interferenzperiode und ϕ die Phase bedeuten. Mit Hilfe dieser Funktion kann über die Zerfallskonstante τ die laterale Ausbreitung \hat{x} der SP-Welle an der Position e⁻² bestimmt werden. Die laterale Ausbreitung beträgt $\hat{x}=250$ nm und ist damit zu gering, um eine SP-Interferenz zwischen den 900 nm-periodischen Schlitzen zu erzeugen. Weiterhin zeigt sich eine Phasenverschiebung $\Delta \phi=40$ nm zweier entgegengesetzt propagierender SP-Wellen. Die Periode der einzelnen gedämpften SP-Schwingung beträgt w=154 nm. Die vorhandene Grundintensität $y_0=1,3$ a.u., die ihre höchste Intensität zwischen den Nanoschlitzen besitzt, könnte die Topographieanhebung an diesem Punkt verursachen. Folglich verursacht die geringe Intensität im Schlitzzentrum die Absenkung des Polymers. Die Periode w wird durch die geringe Kohärenzlänge des UV-Lasers nicht wiedergegeben. Diese Anregungen von SP-Wellen sind mit den Topographiereaktion in Kapitel 7 vergleichbar; darin wird die Anregung an einem Silbernanoloch erläutert.



Abbildung 9.5: Numerische Simulation an drei Silbernanoschlitzen an einer 30 nm-(a) und 80 nm-Polymerschichtdicke (b). Bei TM-Polarisation kommt es zur Anregung von SP-Wellen an den Kanten des Schlitzes, die zwischen den Schlitzen interferieren können. Bei $\lambda=375$ nm werden diese zu stark gedämpft und können bei einer lateralen Ausbreitung von 250 nm nicht interferieren. Bei $\lambda=532$ nm kommt es an der Polymer-Luft-Grenzfläche zur Interferenz (c). Eine Erhöhung der Schichtdicke hat keine Auswirkung auf den Intensitätsverlauf bei $\lambda=375$ nm, bei $\lambda=532$ nm wird die SP-Wellenlänge verdoppelt (d). Die TE-Polarisation bewirkt, dass Licht an den Schlitzpositionen transmittiert und teilweise gestreut wird unabhängig von der Wellenlänge und Schichtdicke (e, f).

Durch Erhöhung der Wellenlänge auf λ =532 nm wird die Eindringtiefe der SP-Wellen erhöht. Dies ermöglicht, dass die SP-Wellen an der Polymer-Luft-Grenzfläche propagieren und folglich eine Interferenzmuster zwischen den Schlitzen bilden (c). Die berechnete Intensitätsverteilung an dieser Grenzfläche zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Topographieänderung der AFM-Messung (siehe hierzu auch Kapitel 8). Durch die Erhöhung der Polymerschicht auf 80 nm kann der Einfluss der Polymer-Luft-Grenzfläche vernachlässigt werden (kritische Intensität I_c<0,22 a.u.) und die Intensität an der Glasoberfläche bestimmt die Migration des Polymers (d). Die Interferenz bei λ =375 nm kann auch hier wegen der geringen Kohärenzlänge des Lasers nicht als Reaktion des Polymers gemessen werden. Bei λ =532 nm wird eine Verdopplung der Periode w gemessen, die durch die bereits diskutierte 3D-FDTD-Simulationen erklärt wurde.

Nach der Drehung der Polarisation parallel zu den Schlitzen (TE-Polarisation) wird das Licht im Zentrum des Schlitzes transmittiert. Die Feldverteilung entnommen an der Polymer-Luft-Grenzfläche zeigen in Abbildung 9.5 (e) die Peaks lokalisiert am Schlitzzentrum. Durch die geringere Dämpfung des Polymers bei höheren Wellenlängen wird das Licht besser transmittiert. Bei der 80 nm-Polymerschicht $(\lambda=532 \text{ nm})$ wird das Licht noch zusätzlich gestreut (f). Diese Streuung zeigt sich auch in der AFM-Aufnahme. Die Intensitätsverteilung wurde bei $\lambda=375 \text{ nm}$ an der Glasoberfläche und bei $\lambda=532 \text{ nm}$ an der Polymer-Luft-Grenzfläche entnommen.

Wann die Intensitätsverteilung an der Glasoberfläche oder an der Polymer-Luft-Grenzfläche entnommen wird, wird bestimmt durch die kritische Intensität I_c an der Polymer-Luft-Grenzfläche. Die Mittelung der Intensität über die simulierte Distanz und die Auftragung über die Höhe ergibt einen Einblick in die Feldverteilung des Schichtsystems. Abbildung 9.6 (a) zeigt diese Verteilung im Schichtsystem, bestehend aus Glas (nicht eingezeichnet), Polymer, Nanostruktur und Luft. Bei TM-Polarisation liegen alle Intensitäten unterhalb der kritischen Intensität $I_c=0.22$ a.u. außer bei der Wellenlänge $\lambda=532$ nm und der Polymerschichtdicke d=30 nm. Das bedeutet, dass der Intensitätsverlauf an der Polymer-Luft-Grenzfläche für den Massentransport verantwortlich ist. Unterhalb der Intensität I_c ist der Intensitätsverlauf an der Glasoberfläche für die Migration des Polymers verantwortlich. Dies wurde jeweils durch eine Übereinstimmung des entsprechenden Intensitätsverlaufs mit der Topographieänderung im Polymer bestätigt.

Bei TE-Polarisation wird das einfallende Licht entsprechend der Wellenlänge gedämpft und anschließend abgestrahlt, siehe Abbildung 9.6 (a). Der Betrag der Polymerschichtdicke korreliert weithin mit der Dämpfung der Intensität. Eine Ausnahme bildet der Zustand bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm und bei 80 nm Polymerschicht-


Abbildung 9.6: Die gemittelte Intensität über die Distanz und aufgetragen über die Höhe gibt den Feldverlauf im Schichtsystem aus Glas (nicht eingezeichnet), Polymer, Nanostruktur und Luft wieder. Bei TM-Polarisation ist die deutliche SP-Kopplung zwischen den Schnittstellen durch die Unstetigkeit an den Grenzflächen zu erkennen (a). Bei TE-Polarisation wird das Licht durch die Schlitze transmittiert (b). Größere Extinktion bei 375 nm-Wellenlänge sorgt für einen stärkeren Abfall der Felder im Vergleich zur 532 nm-Wellenlänge. Sind die Felder an der Polymer-Luft-Grenzfläche größer als die kritische Intensität $I_c=0.22$ a.u., ist der Feldverlauf an dieser Grenzfläche für die Migration des Polymers verantwortlich.

dicke. Hier steigt die Intensität an der Polymer-Luft-Grenzfläche durch das gestreute Licht noch zusätzlich an. Das Überschreiten der kritischen Intensität bei λ =532 nm zeigt an, dass hier der Feldverlauf an der Polymeroberfläche maßgebend ist. Genau umgekehrt verhält es sich bei der UV-Wellenlänge.

9.3. Einfluss der Schichtdicke auf die Topographieänderung

Steht die Polarisation parallel zur Schlitzstruktur, kann ein Oberflächenrelief durch SP-Interferenz erzeugt werden (λ =532 nm, TM, d=30 nm), siehe hierzu auch Abbildung 9.7 (a). Wird die Polarisation um 90° gedreht, entsteht an den vorherigen Stellen des Minimums ein Maximum (b). Wird nun die Polymerschichtdicke schrittweise erhöht, zeigt sich eine exponentielle Abnahme der Interferenz bei steigender Schichtdicke. Ab einer Schichtdicke von 40 nm ist die Interferenz nicht mehr nachzuweisen. Zusätzlich wird die kritische Intensität von rund 0,2 a.u. unterschritten, d.h. die Intensität an der Glasoberfläche ist für den Massentransport des Polymers verantwortlich. Hierbei kommt es zu einer Verdoppelung der Sub-Periode (Abbildung 9.2 (b) zeigt die AFM-Aufnahme und die dazu berechnete Intensitätsverteilung).

Bei der TE-Polarisation nehmen bei steigender Polymerschichtdicke die Transmissionspeaks im Schlitzzentrum stetig ab. Ab einer Schichtdicke von 50 nm kommen noch zusätzliche Peaks durch Streuung des Lichts hinzu. Die numerischen Simulationen zeigen, dass durch Streuung an den Grenzflächen zusätzliche Peaks zur Transmission an den Schlitzzentren entstehen. Diese nehmen bei weiter ansteigender Schichtdicke an Intensität zu.

Die Intensitäten wurden an der originalen Nanostruktur simuliert, die auch in der AFM-Messung verwendet wurde. Die Schlitzstruktur wurde an einer ebenen Polymerschicht unterschiedlicher Schichtdicke simuliert. Alle Felder wurden an der Polymer-Luft-Grenzfläche des $3450 \times 2000 \text{ nm}^2$ -Simulationsgebiets entnommen, an der kurzen Distanz gemittelt und über die lange Distanz aufgetragen.

9.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Topographieänderung an einer periodischen Nanoschlitzstruktur unter Variation der Wellenlänge, Polarisation und Schichtdicke untersucht. Die durch AFM-Lithographie hergestellten 900 nm-periodischen Schlitzstrukturen wurden für alle Messungen verwendet. Die Silberstruktur wurde mit einem lichtempfindlichen Polymer unterschiedlicher Schichtdicke bedeckt. Durch die rückseitige Belichtung bei variierender Wellenlänge und Polarisation konnten die Schichtfolgen gleichzeitig von der Vorderseite vermessen werden.



Abbildung 9.7: Mit zunehmender Polymerschichtdicke nimmt die Amplitude der SP-Interferenz exponentiell ab (a) bei einer Wellenlänge von 532 nm und TM-Polarisation. Bei der TE-Polarisation nimmt die Transmission am Schlitzzentrum durch die steigende Schichtdicke und damit zunehmende Dämpfung gleichmäßig ab. Ab einer Schichtdicke von 50 nm kommt es zusätzlich zu Peaks durch gestreutes Licht. Die Intensitäten wurden durch eine 3D-FDTD-Simulation ermittelt und an der Polymer-Luft-Grenzfläche an der kurzen Distanz gemittelt. Als Silbernanostruktur wurde die originale Struktur verwendet.

Durch die Variation der Wellenlänge zwischen 375 nm und 532 nm konnte bei der UV-Wellenlänge eine gedämpfte SP-Welle angeregt werden, die sich nur in unmittelbarer Umgebung des Schlitzes ausbreitet. Bei der höheren Wellenlänge konnte die SP-Interferenz durch die Wechselwirkung von SP-Wellen gezeigt und durch numerischen Simulationen bestätigt werden. Eine Drehung der Polarisation um 90°, von parallel (TM-Polarisation) zur periodischen Nanostruktur zu senkrecht dazu (TE-Polarisation), bewirkt, dass das Licht durch das Schlitzzentrum transmittiert wird. Damit lässt sich das Topographiemuster nahezu invertieren.

Eine zunehmende Polymerschichtdicke führte bei 532 nm und TM-Polarisation zu einer Verdoppelung der SP-Interferenzperiode. Bei TE-Polarisation bewirkt das transmittierte Licht eine Topographieanhebung im Schlitzzentrum unabhängig von den Polymerschichtdicken. Weiterhin wurden die Topographieänderungen durch 2D- und 3D-FDTD-Simulationen analysiert.



10. Kristallbewegung induziert durch Massentransport des Polymers

In diesem Kapitel wird der Transport kleiner kristalliner Nanoobjekte auf photosensitiven Polymerschichten behandelt. Transport wird dabei durch den Massentransport innerhalb der Azobenzolpolymerschicht induziert, indem diese durch ein Nahfeldmuster beeinflusst wird. Das Nahfeldmuster, das eine räumliche variierende Intensitätsverteilung und damit eine inhomogene Massenverteilung des Polymers zur Folge hat, wird auf zwei Arten generiert: Zum einen wird die Polymerschicht durch eine Maske belichtet, die Intensitätsverteilung wird durch gewöhnliches transmittiertes Licht erzeugt. Zum anderen wird ein Nahfeld durch Oberflächenplasmonen (SP) erzeugt. Bei beiden Methoden zeigt sich, dass ein Fluss des Polymers von Bereichen hoher zu niedriger Intensität für den Transport des Kristalls verantwortlich sein muss. Die Kristalle werden während des Experiments über eine Distanz von rund 400 nm mit einer Geschwindigkeit von bis zu 7 nm/10 min (SP-Methode) bzw. 73 nm/10 min (Licht-Methode) bewegt.



Abbildung 10.1: SEM- und AFM-Aufnahmen zeigen die Silbernanostrukturen, bestehend aus hexagonal angeordneten Nanopunkten und Nanostäben (Nanoantennen) (a). Schema der Probe, um Kristalle durch einen induzierten Massentransport zu bewegen (b). Durch die rückseitige Belichtung werden an den Nanoantennen SP-Nahfelder induziert, die zu einem Massentransport des Azobenzolpolymers (Schichtdicke 350 nm) zum Maximum der Intensität führen. Diese Migration führt zu einem Fluss des Azobenzolpolymers in der Polymerschicht und zu einer Topographieänderung an der Polymer-Luft-Grenzfläche. Durch den Fluss des Polymers wird der Kristall in der Polarisationsebene (Profilebene) transportiert.

10.1. Nahfeld induzierte Bewegung des Kristalls

Das Azobenzolpolymer hat die Eigenschaft, dass es durch den Polymermassentransport eine Migration zum Maximum der Intensität vollzieht. Diese Migration führt zu einem Fluss des Polymers innerhalb der Schicht. Die auf der Polymerschicht befindlichen Kristalle werden durch den Fluss des Polymers in ihrer Position beeinflusst. Numerische Simulationen zeigen, dass die Nahfelder der Oberflächenplasmonen, die an der Glasoberfläche erzeugt werden, exponentiell in die Polymerschicht abfallen. Die Migration des Polymers zeigt sich an der Oberfläche durch Anhebung bzw. Absenkung der Topographie, hierbei entsteht ein Fluss des Polymers von niedriger zu hoher Intensität. Nahe der Polymeroberfläche sind die SP-Nahfelder zu vernachlässigen, es wird daher vermutet, dass der Kristalltransport durch einen "Rückfluss" des Polymers verantwortlich ist. Es wurde ein Transport über die Distanz von 390 nm mit einer Geschwindigkeit von 7 nm/10 min in der Polarisationsebene beobachtet. Die Verschiebung des Kristalls kann nicht durch eine Vergrößerung der Oberfläche erklärt werden, dafür nimmt die Länge der Oberfläche zu geringfügig zu.

Das verwendete Polymer besteht aus einem katonischen Polyelektrolyt und einem Azobenzolsalz. Die beiden Komponenten bilden durch ionische Wechselwirkung einen makromolekularen Komplex (siehe hierzu Polymer A in Kapitel 3.4). In dem System



Abbildung 10.2: Die AFM-Aufnahme der unbelichteten Oberfläche zeigt die blattförmigen Kristalle (a). Mit dem Beginn der Belichtung wird die Bewegung des Kristalls durch Massentransport des Azobenzolpolymers vom Bereich der Nanostruktur (2) zur Nanopunktstruktur (1) induziert. Die hervorgehobenen Gebiete entsprechen Bereichen hoher (2) bzw. niedriger (1) Intensität. Die AFM-Aufnahmen zeigen die Bewegung des Kristalls (weiße Linien) relativ zu einem festen Kristall (schwarze Linien), nach 2 (b), 5 (c), 7 (d) und 10 Stunden Belichtung. Mit einer Geschwindigkeit von 7 nm/10 min legt der Kristall in der Polarisationsebene (Doppelpfeil) eine Distanz von 390 nm zurück (λ =375 nm, I=80 mW cm⁻²).

gibt es, bedingt durch die Präparation, einen Überschuss an Azobenzolsalz, der im Laufe der Zeit zur Bildung kleiner Salzkristalle auf der Polymeroberfläche führt. Durch Rotationsbeschichtung wurde das Polymer mit einer Schichtdicke von 350 nm auf die Glasoberfläche aufgebracht, die zuvor mit Nanostrukturen versehen wurde. Die Silbernanostrukturen wurden durch kolloidale Lithographie hergestellt (siehe hierzu auch Kapitel 3.2) und weisen Nanoantennen mit unterschiedlichen Größen auf. SEMund AFM-Aufnahmen in Abbildung 10.1 (a) zeigen die sogenannten Nanopunkt- und Nanostabstrukturen.

Das Schichtsystem wurde rückseitig mit UV-Licht (λ =375 nm, I=80 mW cm⁻²) belichtet, während die Reaktionen des Polymers von der Vorderseite mit dem AFM gemessen wurden (siehe hierzu auch Kapitel 3.1). Abbildung 10.1 (b) zeigt schematisch den Aufbau des Schichtsystems, bestehend aus Glassubstrat, Nanostruktur und Polymer. Die Kristalle an der Polymeroberfläche zeigen eine typische fraktale Struktur. Die Abmessungen des Kristalls im unbelichteten Zustand betragen 25 nm in der Breite und 2,5 nm in der Höhe. Während des Transports bzw. während der AFM-Messung wird der Kristall deformiert, somit verdoppelt sich die Breite und die Höhe nimmt um rund 50 % ab. Die Messungen wurden im intermittierenden Modus durchgeführt, d.h. die Kristalle könnten durch mechanische Wechselwirkungen deformiert worden sein.

Der Transport von Kristallen ist an den Stellen besonders deutlich, wenn sich der Kristall vor der Belichtung über einer Nanostabstruktur befindet. Die Nanostabstrukturen sind an der Glasoberfläche in unterschiedlichen Winkeln angeordnet und von Nanopunktstrukturen umgeben. Durch die größere Ausdehnung der Stabstrukturen führen deren Intensitäten zu deutlicheren Reaktionen des Polymers gegenüber den Punkstrukturen. Somit kommt es durch den Massentransport des Polymers zu einem deutlicheren Topographieanstieg über den Stabstrukturen im Vergleich zu den Punktstrukturen. Die Eindringtiefe der SP-Felder liegt bei 40 % der Polymerschichtdicke, d.h. durch die inhomogene Intensitätsverteilung könnte es in der Polymerschicht zu einem Fluss des Polymers kommen. Somit könnte das Polymer über den Stabstrukturen nach oben steigen und an den Stellen mit niedrigeren Intensitäten nach unten sinken. Dieser Intensitätsgradient könnte die Ursache für den Fluss des Polymers sein. Dieser Gradient führt schließlich dazu, dass ein Kristall an der Polymeroberfläche transportiert wird.

Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 10.2 zeigen solch einen Transport eines Kristalls. Die unbelichtete Polymertopographie zeigt mehrere blattförmige Kristalle (a). Mit Beginn der Belichtung hebt sich die Topographie über der Stabstruktur (2) deutlich an gegenüber den Punktstrukturen (1) (b). Der Fluss des Polymers von Stabzur Punktstruktur wird induziert und führt zu einer Translation des Kristalls von Bereich (2) zu (1). Die Aufnahmen zeigen die Bewegung des Kristalls (weiß markiert) relativ zu einer festen Kristallstruktur (schwarz markiert) nach 2 (b), 5 (c), 7 (d) und 10 Stunden (e) Belichtungszeit. Die Bewegung des Kristalls ist gleichförmig mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 7 nm/10 min. Nach 10 Stunden Belichtungszeit hat der Kristall eine Distanz von 390 nm zurückgelegt.

Der Stiel des blattförmigen Kristalls ist wegen seiner Abmessungen leicht in den AFM-Profilen zu identifizieren und wurde im Folgenden herangezogen, um die Translation des Kristalls mit der Zeit zu charakterisieren. Abbildung 10.3 zeigt eine Auswahl an AFM-Aufnahmen (a) und die daraus entnommenen Profile (b). Aus dem Profil, das 10 Stunden belichtet wurde, konnte auf die Geometrie der unterliegenden Metallnanostruktur zurückgeschlossen werden. Die Nanostruktur besteht aus zwei Stabstrukturren (Höhe 70 nm und Breit 220 nm) und hexagonal angeordneten Nanopunkten (Höhe 30 nm und Breite 50 nm). Die Migration des Polymers von der Stabstruktur (2) zur Punkstruktur bewirkt einen gleichmäßigen Transport des Kristalls (rote Markierung). Das Messintervall der $5 \times 5 \,\mu m^2$ -AFM-Aufnahmen beträgt rund 8 min, für die Dynamik in Abbildung 10.3 wurde jedes vierte Profil bzw. Messintervall verwendet.

An dieser Stelle ist drauf hinzuweisen, dass sich der Kristall entgegen der Migrationsrichtung des Polymers bewegt. Die Migrationsrichtung ist definiert als Fluss des Polymers von niedriger zu hoher Intensität. Ein weiteres Experiment mit Fernfeldern zeigt die gleiche Migrationsrichtung (siehe hierzu nachfolgendes Unterkapitel). Die Kristallbewegung entgegen der Migrationsrichtung ist bis jetzt nicht verstanden. Ein wesentlicher Aspekt hierbei dürfte die geringe Eindringtiefe (40 % der Polymerschichtdicke) und die inhomogene Intensitätsverteilung der Nahfelder in den Polymerfilm



Abbildung 10.3: AFM-Aufnahmen zeigen die Kristallbewegung, verursacht durch den Polymer-Massentransport (a). Das Profil, entnommen am Stiel des blattförmigen Kristalls (rot markiert), zeigt den zeitlichen Ablauf der Bewegung (b). Über den Nanostabstrukturen hebt sich die Polymeroberfläche bis zu 40 nm. Durch die stärker auftretenden Intensitäten an den Stabstrukturen (2) gegenüber den Punkstrukturen (1) kommt es zu einem Fluss des Polymers von Region 1 nach 2, also von niedriger zu hoher Intensität. Durch die inhomogene Intensitätsverteilung könnte ein "Rückfluss" des Polymers, von Region 2 nach 1, für die Verschiebung des Kristalls verantwortlich sein.



Abbildung 10.4: Die Bewegung des Kristalls vor und nach 10 Stunden Belichtung und im Vergleich mit der Intensität an der Glasoberfläche (rote Linie). Durch die Intensitäten an den Nanopunkt- (1) und Nanostabstrukturen (2) kommt es zu einem aufsteigenden Fluss des Polymers (Migrationsrichtung). Dieser Fluss bewirkt ein Anheben bzw. Absenken der Topographie. Der Kristalltransport läuft entgegen der Migrationsrichtung ab. Eine inhomogene Intensitätsverteilung und die begrenzte Eindringtiefe (140 nm) könnten den dafür notwendigen "Rückfluss" des Polymers verursachen. (Zur besseren Verdeutlichung wurden die Kristallpeaks im Profil künstlich angehoben.)

sein. Vermutlich könnte ein "Rückfluss" des Polymers den Transport entgegen der Migrationsrichtung verursachen.

Da durch das Profil nach 10 h Belichtungszeit auf die Geometrie der unterliegenden Metallnanostruktur zurückgeschlossen werden konnte (siehe oben), ließ sich somit auch die Feldverteilung numerisch bestimmen. In der Simulation wurde das Schichtsystem aus Glas, Polymer und Luft um die Topographie der Nanostruktur an der Glasoberfläche ergänzt und anschließend eine entsprechende Feldverteilung durch eine FDTD-Simulation berechnet (siehe hierzu auch Kapitel 3.5). Hier zeigte sich, dass die Felder im Polymer exponentiell abfallen und die Topographieänderungen des Polymerfilms mit der Feldverteilung an der Glasoberfläche korrelieren. Abbildung 10.4 zeigt die Feldverteilung im Vergleich zur Topographieänderung. Durch den Massentransport des Polymers zur hohen Intensität hebt sich die Oberfläche über den Stabstrukturen und senkt sich über den Punktstrukturen ab. Der durch das Absenken verantwortliche Fluss könnte für den Transport des Kristalls verantwortlich gemacht werden. Der Mittelwert der Profile entspricht hierbei der Schichtdicke von 350 nm, damit bleibt der Flächeninhalt vor und nach der Belichtung konstant.

Die Bewegung des Kristalls wird aus folgenden Gründen nicht durch die Änderung der Polymeroberfläche verursacht: 1. Die Länge der Oberfläche hat sich im Verhältnis zu ihrer Ausdehnung nach 10 Stunden nur geringfügig geändert. Die Änderung ist somit zu gering, um einen Transport über 390 nm zu verursachen. 2. Die Rauheit der Oberfläche verhält sich im zeitlichen Verlauf logarithmisch (siehe hierzu Kapitel 6.1). Die Bewegung des Kristalls ist aber gleichförmig.

Die Länge der Oberfläche $\sum D$ wurde numerisch aus dem 2µm-Profil bestimmt (siehe dazu Abbildung 10.3 (b)). Hierzu wurde die Distanz zwischen zwei Punkten über die laterale Änderung Δx und der Höhenänderung Δz über den Zusammenhang $D^2 = \Delta x^2 + \Delta z^2$ bestimmt. Die laterale Änderung ist hierbei konstant bei 10 nm, die Höhe ändert sich in diesem Messintervall maximal um 2 nm. Das Verhältnis aus Distanz zur Länge der Oberfläche ergibt die Änderung über die Distanz. Diese beträgt beim unbelichteten Profil $0,3 \cdot 10^{-3}$ und nach 10 Stunden Belichtung $3,6 \cdot 10^{-3}$.

10.2. Fernfeld induzierte Bewegung des Kristalls

Im Vergleich zum Transport von Salzkristallen auf Polymeroberflächen, deren Topographie von Nahfeldern beeinflusst wurde, werden nun entsprechende Experimente mit Fernfeldern betrachtet. Dies bedeutet, der Polymerfilm wird durch eine Metallmaske belichtet, ohne dass die Anregung von Oberflächenplasmonen stattfindet.

Durch eine Chrommaske³⁴ mit periodischen Löchern von 2 µm Durchmesser wurde eine Polymerschicht (Schichtdicke 100 nm) auf Glas rückseitig mit UV-Licht belichtet (λ =375 nm, I=20 mW cm⁻²). Abbildung 10.5 (a) zeigt eine AFM-Aufnahme der Maske und (b) den schematischen Aufbau. Durch Immersionsöl³⁵ wurde die Chrommaske mit der Glas-Polymer-Schicht verbunden. Das Licht wurde durch die Löcher gestreut und zeigte sich als vergrößertes rundes Streumuster (>2 µm Durchmesser) in der Topographie des Polymers. Das Polymer A wurde durch Rotationsbeschichtung aufgetragen und weist Kristalle auf, die sich in unterschiedlicher Größe und Richtung an der Polymeroberfläche abgelagert haben. Die Messung wurde durch das *in-situ*-AFM durchgeführt.

Die Lochmaske erzeugt in der Topographie des Polymers einen runden Spot, er-

³⁴Chrommaske, IMTEK (CPI), Projekt Artic, Maske 1, Teilmaske 9-13 (Testarray), Sektor G2.
³⁵McCrone Scientific Ltd., Cargille BK 7 Matching Liquid.



Abbildung 10.5: AFM-Aufnahme der $p=5 \mu m$ -periodischen Chrommaske mit Löchern vom Durchmesser $a=2 \mu m$ (a). Profil des Aufbaus, bestehend aus einer periodischen Maske, die durch Immersionsöl mit der Glas-Polymer-Schicht verbunden ist. Das transmittierte Licht induziert einen Massentransport des Azobenzolpolymers zum Maximum der Intensität. Ein Kristall an der Polymeroberfläche kann, wie zuvor im Fall der Nahfeldbelichtung, durch den induzierten Fluss des Polymers verschoben werden.



Abbildung 10.6: Die AFM-Aufnahmen zeigen die Verschiebung von Kristallen, die über einen induzierten Polymertransport durch an einem 2 µm breiten Loch gestreuten Lichts verursacht wird. Die Bewegung der Kristalle wurde relativ zu einem unbeweglichen Kristall (siehe Markierung) und an einer unbelichteten Oberfläche bestimmt (a). Nach 24 min Belichtung zeigt sich eine Verschiebung der Kristalle in Richtung des Lochmittelpunkts (b). Die Verschiebung geht auf einen induzierten Fluss des Polymers zurück, der sich als eine Anhebung (Ring 2) bzw. eine Absenkung im Zentrum (Ring 1) an der Polymeroberfläche zeigt. Die Trajektorien der Kristallbewegung wurden in (b) und (c) weiß eingezeichnet. (λ =375 nm, I=20 mW cm⁻²)

zeugt durch die Streuung und Beugung des Lichts an den Lochrändern. Die Spotgröße $(2,3 \,\mu\text{m})$ hat sich wegen der Durchquerung der 1,5 mm-Glasschicht im Vergleich zur Lochmaske verdoppelt. Abbildung 10.6 zeigt den Ablauf der Belichtung und die Entstehung des ringförmigen Spots. Um die Kristallbewegung zu bestimmen, wurde die laterale Änderung relativ zu einem unbeweglichen Kristall, der sich außerhalb des Spots befindet (siehe Markierung), gemessen. Die unbelichtete $10 \times 10 \,\mu\text{m}^2$ -Topographie (a) zeigt die blattförmig aufgebauten Kristalle, die sich größtenteils überlappen und sich zu "Vehikeln" zusammenschließen.

Mit dem Beginn der Belichtung zeigt sich ein ringförmiger Spot mit hoher Intensität (Ring 2), umgeben durch Ringe mit niedriger Intensität (siehe hierzu Abb. 10.6 (b)). Die Migrationsrichtung des Polymers geht von niedriger zu hoher Intensität. Genauso wie bei der SP-Methode wird hier ein Kristalltransport entgegen der Migrationsrichtung beobachtet. Die Kristalle bewegen sich von hoher Intensität (Ring 2) Richtung niedriger Intensität (Ring 1) in das Spotzentrum. Die Kristallbewegung folgt nun einem Fluss des Polymers von hoher (Ring 2) zur niedrigerer Intensität (Ring 1). Somit migrieren die Kristalle, verursacht durch einen Fluss des Polymers, in Richtung Spotzentrum. AFM-Aufnahme (c) zeigt die Trajektorien und das weiter ausgebildete Streumuster nach 72 Minuten Belichtungszeit. In dieser Zeit legen die Kristalle eine Distanz bis zu 448 nm mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit bis zu 73 nm/10 min zurück. Es zeigt sich hier ebenso, dass die Bewegung gleichmäßig ist. Die Topographiestrukturen unterscheiden sich zur SP-Methode um Faktor 2 bis 3.

10.3. Vergleich der beiden Belichtungsmethoden

Bei beiden Kristalltransporten, die durch gestreutes Licht oder durch SP-Felder induziert wurden, zeigt sich, dass die Bewegung von einem Fluss des Polymers von hoher zur niedrigen Intensität begleitet sein muss. Numerische Untersuchungen zeigen, dass die Felder in der Polymerschicht bei beiden Methoden exponentiell abnehmen. Die Voraussetzungen für den Transport ähneln sich somit bei beiden Methoden. Unterschiede treten in der Topographiegröße und in der Geschwindigkeit des Massentransports auf.

Durch die Extinktion der Polymerschicht nimmt das Feld in der Schicht exponentiell ab. Um die beiden Methoden miteinander vergleichen zu können, wurden die Felder gegeben durch die Schichtfolge aus Glas-, Polymer- und Luftschicht einmal ohne Nanostruktur und einmal mit Nanostruktur berechnet (siehe hierzu auch Unterkapitel 10.1). Nach der FDTD-Simulation wurden die Felder im $0.55 \times 2 \,\mu m^2$ -Simulationsgebiet auf zwei Weisen dargestellt. Hierzu wurden die Feldintensitäten über die Distanz gemittelt und über die Höhe aufgetragen. Dieser Graph (siehe hierzu Abbildung 10.7 (a)) zeigt die Extinktion für beide Methoden. Die Eindringtiefe ist somit für das gestreute



Abbildung 10.7: Gemittelte Intensität über die Distanz und aufgetragen über die Höhe (a) und umgekehrt (b). Die Graphen zeigen jeweils drei Profile, einmal bestimmt von einer Polymerschicht der Schichtdicke 350 nm (schwarze Linie) und 100 nm (gestrichelte Linie), sowie von einer Polymerschicht mit integrierten Nanostrukturen (graue Linie). Die Betrachtung mit der Polymerschicht 100 nm entspricht der Licht-Methode und die Polymerschicht mit Nanostrukturen entspricht der SP-Methode. Durch die Extinktion des Polymers nimmt die Intensität exponentiell ab. Bei der SP-Methode sind die Felder stärker an die Glasoberfläche gebunden. Die mittlere Intensität ist wegen der geringeren Polymerschichtdicke bei der Licht-Methode um Faktor 1,7 höher im Vergleich zur SP-Methode (b).

Licht gegenüber der SP-Methode um 34 % höher, bei gleich großer Polymerschichtdicke. Weiterhin kommt es durch die SP zu einer größeren Rückreflexion und größeren Feldern an der Glasoberfläche.

Mit der gleichen Methode wurden auch die Felder über die Höhe gemittelt und über die Distanz aufgetragen. In der Feldverteilung in Abbildung 10.7 (b) werden also alle Felder jeder Schicht mit einbezogen. Bei der Simulation mit den Nanostrukturen ist die Feldverteilung zu erkennen. Das Profil kann somit als durchschnittliche Intensitätsverteilung interpretiert werden. Somit ist die durchschnittliche Intensität bei der Licht-Methode mit 100 nm Polymerschichtdicke im Vergleich zur SP-Methode um 70 % größer. Weiterhin unterscheiden sich die gemessenen Topographieänderungen um Faktor 2 bis 3. Das Substrat, das durch die Lochmaske belichtet wurde, wurde nach der maximalen Belichtungszeit im Vergleich zur Belichtung mit SP einer 27-fachen höheren Dosis ausgesetzt. Die Geschwindigkeiten unterscheiden sich nach dieser Belichtungszeit rund um den Faktor 10.

10.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei Methoden vorgestellt um Kristalle an der Polymeroberfläche zu verschieben. Bei beiden Methoden wurde eine Azobenzolpolymerschicht verwendet, auf der sich Kristalle ablagerten. Bei der ersten Methode wurden die Felder durch SP erzeugt und bei der zweiten Methode durch gestreutes Licht an einer Maske. Analysen der Kristallbewegungen zeigten, dass beide Kristalltransporte auf einen Fluss des Polymers zurückzuführen sind. Der Kristall bewegt sich dabei entgegen der Migrationsrichtung des Polymers. Die Bewegung wurde mit einem *in-situ*-AFM-Aufbau zeitabhängig beobachtet.

Der Fluss des Polymers entsteht durch einen Massentransport von niedriger zu hoher Intensität. Durch die inhomogene Intensitätsverteilung und begrenzte Eindringtiefe der Felder könnte ein "Rückfluss" des Polymers den Kristalltransport verursachen. Die Intensitäten wurden bei der SP-Methode durch Nachbildung der Nanostruktur und durch Verwendung einer numerischen FDTD-Simulation bestimmt. Die Felder bei der Licht-Methode konnten ebenfalls durch Simulationen abgeschätzt werden. Es zeigte sich, dass die Voraussetzungen für den Transport bei beiden Methoden ähnlich sind.

Mit der SP-Methode konnte ein Kristalltransport über die Distanz 390 nm mit einer Geschwindigkeit von 7 nm/10 min beobachtet werden (λ =375 nm, I=80 mW cm⁻², d_{azo}=350 nm). Bei der Licht-Methode konnte die Geschwindigkeit verzehnfacht werden. Der Energieaufwand betrug dabei nur 1/25-tel der SP-Methode (λ =375 nm, I=20 mW cm⁻², d_{azo}=100 nm).

11. Zusammenfassung der Arbeit

In dieser Arbeit wurde das reversible Strukturieren von photosensitiven Polymeren auf der Nanometerskala systematisch untersucht. Durch metallische Nanostrukturen wurden Nahfelder unterhalb der Beugungsgrenze basierend auf Oberflächenplasmonen (SP) gezielt erzeugt. Als Topographiereaktion des Polymers konnten die Nahfelder photochemisch abgebildet werden. Dabei zeigte sich, dass das Polymer eine Migration von niedriger zu hoher Intensität vollzieht und das Nahfeld positiv abbildet. Unterstützt durch numerische Simulationen konnte auf den Massentransport des Polymers geschlossen werden.

Mit einem speziellen Versuchsaufbau konnte die Reaktion des Polymers simultan zur Belichtung beobachtet werden. Die verwendeten Polymere konnten durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit oder der Temperatur ihren belichteten und damit ihren strukturierten Zustand verlieren. Damit konnten dieselben Nanostrukturen unter wechselnden äußeren Einflüssen wie Wellenlänge und Polarisation charakterisiert werden. Durch numerische Simulationen an den selben Nanostrukturen, die auch im Versuchsaufbau verwendet wurden, konnten die Felder, welche die Migration des Polymers verursachen, genau bestimmt werden. Weiterhin konnten durch eine Reduzierung der Nanostruktur auf eine mathematische Funktion systematische Änderungen simuliert werden.

Durch die Anregung von SP konnten Topographiereaktionen des Polymers mit einer lateralen Größe bis zu 80 nm erzeugt werden. Die Höhe der Strukturen korrelierte mit der Polymerschichtdicke und zeigte Größen bis zu 40 nm. Ein Vergleich mit der Strukturierung durch Interferenzlithographie, zeigte, dass die hier vorgestellte Methode weniger Aufwand erforderte.

Simulation und Design geeigneter Antennengeometrien

Um den Aufbau zu planen, wurden die Nanostrukturen zu Beginn durch eine numerische Simulation (FDTD-Methode) geplant. Hierzu wurden zuerst durch systematische Simulationen optimale Parameter für Schichtdicke und Periode der Nanoantennen gefunden, die sich anschließend im Experiment auf das jeweilige Substrat integrieren ließen (siehe dazu Anhang A).

Nach der Herstellung der Strukturen und deren genauer Charakterisierung konnte die Oberflächenrauheit in die Simulation mit einfließen. Damit konnten lokal auftretende Effekte wie z.B ein Polymer Rückfluss-Effekt (siehe Kapitel 6), die nur unter bestimmten Polymerschichtdicken auftreten, erklärt werden.

Weiterhin konnte die Geometrie auch analytisch beschrieben werden. Diese Beschreibung erleichtert erhebliche die Betrachtung bei verschiedenen Parametern und zeigte Verbesserungspotenzial durch zusätzliche Oberflächenbehandlungen. Als Beispiel hierfür ist der Partikelradius bei der kolloidalen Lithographie (siehe hierzu Kapitel 7) zu nennen oder die Abtragungstiefe bei AFM-Lithographie (Offset-Parameter, siehe hierzu Kapitel 8). Beide Parameter führen zu signifikanten Änderungen der Intensität und konnten somit je nach Bedarf angepasst werden.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der physikalischen Erklärung der beobachteten Effekte durch die FDTD-Simulationen. Die komplexe Ausbreitung der Nahfelder in dem Schichtsystem konnte auf Anregungen von Dipol-Nanoantennen (siehe hierzu Kapitel 5) oder lokalen SP-Quellen (Kapitel 8) zurückgeführt werden. Diese SP-Wellen konnten in ihrer Propagation durch die Wahl der Wellenlänge gezielt beeinflusst werden. Bei UV-Wellenlänge von 375 nm zeigte sich, dass die SP gedämpft propagierten, und bei 532 nm konnten sie durch Wechselwirkung zweier SP-Wellen interferieren (siehe hierzu auch Kapitel 9).

Für diese Untersuchungen war eine genaue Kenntnis des verwendeten Materialien, Strukturen und der Schichtfolgen erforderlich. Waren die Permittivitäten wie die der Polymere nicht durch einschlägige Literatur bekannt, wurden sie mit einem geeigneten Versuchsaufbau selbst bestimmt. Mit Simulationen konnten die Abläufe in dem Schichtsystem nachvollzogen werden, von denen letztendlich nur die Reaktionen an der Polymer-Luft-Grenzfläche experimentell zugänglich waren. Die hieraus berechneten Intensitäten halfen, den Massentransport in der Polymerschicht besser zu verstehen.

Aufbau des experimentellen Teststands

Für die Charakterisierung der Topographiereaktionen des Polymers während der Belichtung war ein spezieller experimenteller Aufbau notwendig. In diesem Fall erfolgte die Belichtung rückseitig, während die Reaktionen des Polymers von der Vorderseite gemessen wurden. Damit konnte das Schichtsystem gleichzeitig und unabhängig von der Belichtung mit einem AFM vermessen werden (siehe hierzu Unterkapitel 3.1). Somit wurde erreicht, dass nicht nur einzelne, zeitlich isolierte Zustände der Morphologie aufgenommen wurden, sondern auch Einblicke in die Kinetik dieser Prozesse gewährleistet wurde (siehe hierzu u.a. Kapitel 4).

Die Anforderungen für den experimentellen Teststand entsprachen einem Aufbau für Laserinterferenz. Um die SP möglichst vielfältig anzuregen und somit unterschiedliches Abstrahlungsverhalten der SP zu untersuchen, wurden in den Aufbau zwei Wellenlängen (λ =375/532 nm) integriert. Die Entscheidung fiel auf einen ultravioletten Laser (375 nm Wellenlänge), der SP-Intensitäten erzeugte, die stark an die Metallstruktur gebunden waren und vorwiegend lokale Dipol-Strahlung erzeugten (siehe hierzu Kapitel 4 bis 7). Bei größeren Wellenlängen nahm die Intensität der SP und das Abstrahlverhalten im Gegensatz zur UV-Wellenlänge zu. Somit konnten an derselben Nanostruktur gedämpfte oder propagierende SP-Wellen erzeugt werden (siehe hierzu Kapitel 7 bis 9).

Nach Festlegung der Struktur, Schichtfolge und Wellenlänge wurde der Einfluss der Polarisation des einfallenden Lichtes auf die Nanostruktur untersucht. Durch den *insitu*-Versuchsaufbau war es möglich, die Drehung des Topographiemusters in Echtzeit zu beobachten, während die lineare Polarisation gedreht wurde (siehe hierzu Kapitel 4 oder 7).

Herstellung der Metall-Polymer-Hybrid-Schicht

Aufgrund der Simulationen und der experimentellen Messbarkeit wurden geeignete Verfahren zur Herstellung der Nanostrukturen verwendet. Um die SP-Anregung lokal zu zeigen und auf eine großflächige Machbarkeit zu schließen, wurden Nanoantennen mit Hilfe der kolloidalen Nanolithographie hergestellt (siehe hierzu Unterkapitel 3.2). Dieses Low-Cost-Verfahren beinhaltete, dass zunächst eine Monolage Nanopartikel auf Glas aufgetragen wurde. Anschließend wurde das Glas mit Metall (Gold oder Silber) bedampft und die Monolage wurde wieder entfernt. Zurück blieben Nanoantennen, die durch lokale Defekte unterschiedliche Größen aufwiesen.

Strukturen nach Maß konnten auch durch die Spitze eines Cantilevers in eine bereits vorhandene Metallschicht geschrieben werden (AFM-Lithographie, siehe hierzu Unterkapitel 3.3). Mit diesem Verfahren konnten unterschiedliche Schlitzgeometrien mit unterschiedlichen Perioden hergestellt werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass die unterschiedlichen Schlitzgeometrien sowohl von der Steifigkeit des Cantilevers als auch von der Schreibrichtung abhängig sind, und die Abtragungstiefe durch Normalkraft variiert werden kann. Die Untersuchungen zeigten weiterhin, dass die Öffnung an der Metallschicht konstant blieb und die unterschiedlichen Abtragungen durch eine Parabelfunktion ausgedrückt werden konnten.

Um eine Metall-Polymer-Hybrid-Schicht zu erhalten, wurde in einem letzten Schritt die Nanostruktur noch mit einen photosensitiven Polymer beschichtet. Hierfür kamen verschiedene Azobenzolpolymere aus der AG Stumpe vom Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung in Potsdam zur Anwendung. Alle Polymere weisen die Eigenschaft auf, dass sie die Intensität positiv abbilden (siehe Unterkapitel 3.4). Dieser Polymermassentransport zum Maximum der Intensität erleichterte die Interpretation. Die vorliegende Arbeit unterscheidet sich damit von Untersuchungen anderer Gruppen, die ein Polymer mit DR1M-Azobenzen verwenden, das zum Minimum der Intensität wandert [37]. Ein qualitativer Vergleich zeigte weiterhin, dass das Polymer aus der Stumpe-Gruppe stärker reagierte als herkömmliche Polymere [56]. Untersuchungen an dem funktionalen Metall-Polymersystem gaben darüber hinaus Aufschluss, wie stark das erzeugte evaneszente Feld die Schicht beeinflusste (siehe hierzu Unterkapitel 9.2).

Charakterisierung des funktionalen Metall-Polymersystems

Bei den Metall-Polymer-Hybrid-Schichten waren die Quellen der Strahlung in der Polymerschicht integriert und bestimmten über ihr evaneszentes Nahfeld die Intensitätsverteilung. Diese Art von Aufbau kann als Belichtung von innen beschrieben werden. Eine der interessantesten Fragen hierbei war, wie sich die Variation der Intensitätsverteilung auf der Nanometerskala auf den Massentransport auswirkte.

Durch Experimente konnte der Polymermassentransport an der Polymer-Luft-Grenzfläche gemessen werden. Erst durch die Bestätigung durch Simulationen konnten die Ursachen identifiziert werden, die für den Massentransport verantwortlich sind. Durch systematische Untersuchungen an unterschiedlichen Polymerschichtdicken wurde eine kritische Schichtdicke gefunden (siehe Kapitel 6). Durch numerische Simulationen konnte diese in Verbindung mit einer kritischen Intensität gebracht werden. Diese besagt, dass beim Unterschreiten der kritischen Schichtdicke die Intensitäten an der Polymer-Luft-Grenzfläche für die Reaktion des Polymers verantwortlich waren. Wurde die kritische Schichtdicke überschritten, war der Intensitätsverlauf an der Glasoberfläche für die Topographiereaktion verantwortlich (siehe hierzu auch Kapitel 9).

Anwendung funktionaler Polymerfilme

Parallel zu den bisher besprochenen grundlegenden Fragestellungen wurden in dieser Arbeit angewandte Probleme bearbeitet. Der Aufbau wurde absichtlich so geplant, dass die Rückseite des Substrats zur Belichtung genutzt wurde und somit die der Belichtung abgewandte Seite für die Beobachtung und weitere Experimente genutzt werden konnte.

Zunächst wurde der ursprüngliche Gedanke der Erzeugung dynamisch rekonfigurierbarer dünner Polymerfilme wieder aufgegriffen und für die Bewegung von adsorbierten Nanoobjekten betrachtet. Im Rahmen der Experimente für diese Arbeit konnten Polymerfilme zur Verfügung gestellt werden, innerhalb derer definierte topographische Umschaltprozesse hervorgerufen werden können. Dabei ist es gelungen, Kristalle, die sich zufallsverteilt auf der Oberfläche befanden, zu verschieben (siehe Kapitel 10).

A. Simulation und Design geeigneter Antennengeometrien

Eines der ersten Schritte um eine geeignete Antennengeometrie zu finden ist die Festlegung des Materials der Nanostruktur, der Wellenlänge, der Schichtdicke und der Periode. Das Material fällt auf Metall (Silber), da es die SP-Bedingung von negativen Realteil der Permittivität und möglichst geringe Dämpfung erfüllt (siehe hierzu auch Unterkapitel 3.5). Die Wellenlänge grenzt mit der SP-Bedingung die Periode p über die Bedingung $\lambda < p/2$ ein. Weiterhin muss die Schichtdicke d hinreichend klein gewählt werden ($d \ll \lambda$).



Abbildung A.1: FDTD-Simulationen um eine geeignete Periode und damit eine geeignete Antennengeometrie bei der Wellenlänge $\lambda=375$ nm und Silbernanostruktur (d=75 nm) zu finden (a). Durch Mittelung über die Höhe und Auftragung über die Distanz wird die Abstrahlgeometrie der Nanoantenne charakterisiert (b). Umgekehrt, durch Mittelung über die Distanz und aufgetragen über die Höhe wird das Abstrahlverhalten der Nanoantenne charakterisiert (c). Variation der Periode führt zu unterschiedlichen Abstrahlverhalten der SP (d). Das Simulationsgebiet wurde der Periode angepasst.

Zur Vereinfachung wird die periodische Silbernanostruktur durch Luft umgeben, wodurch die SP-Kopplung optimal ist [6]. Das Einfügen der Glas- bzw. Polymerschicht führt zu einer Veränderung des Abstrahlverhaltens der SP (siehe hierzu auch Unterkapitel 3.5.1). Abbildung A.1 (a) zeigt die Feldverteilung exemplarisch bei einer Periode p=290 nm und einer Schichtdicke d=75 nm. Das Simulationsgebiet wurde entsprechend der Periode angepasst. Die Silbernanostrukturen bestehen aus p/2-Strukturen mit einer Öffnung von ebenfalls p/2.

Um die Antennengeometrie zu charakterisieren wurden die Felder über die Höhe



Abbildung A.2: Eindringtiefe der SP-Felder im Medium Luft in Abhängigkeit der Periode und der Silberschichtdicke bei einer Wellenlänge von $\lambda=375$ nm (a) und $\lambda=532$ nm (b). Eine optimale Eindringtiefe befindet sich bei einer Periode nahe der verwendeten Wellenlänge. Durch das erhöhen der Wellenlänge von 375 nm auf 532 nm lässt sich die Eindringtiefe nahezu verdoppeln. Eine optimale Eindringtiefe wird bei einer Periode von 310 ± 120 nm bei $\lambda=375$ nm und 490 ± 120 nm bei $\lambda=532$ nm im Variationsbereich der Silberschichtdicke erreicht.

gemittelt und über die Distanz aufgetragen. Abbildung A.1 (b) vergleicht die angeregten SP-Felder mit der entsprechenden Nanostruktur. Es zeigen sich hier die Felder, die für die Doppelstrukturen in der Reaktion des Polymers verantwortlich sind und welche auf Dipolanregungen zurückzuführen sind (siehe hierzu Kapitel 4 bis 6). Einen interessanten Einblick über das Abstrahlverhalten der Nanostruktur erhält man durch Mittelung über die Distanz und Auftragung gegenüber der Höhe. Im Graphen (c) zeigt sich, dass an jeder Grenzfläche SP entstehen und diese in Strahlenrichtung und entgegen der Strahlenrichtung exponentiell propagieren. Das Schichtsystem setzt sich aus Luft (0), Silber (1) und Luft (2) zusammen. Das SP-Feld an der Vorderseite (2) setzt sich aus einen Feld zusammen, dass an der Silber-Luft-Grenzfläche abgestrahlt wurde und deshalb den Index SP₁₂ trägt. Das SP-Feld das zurückgekoppelt wurde trägt entsprechend den Index SP₂₁. Dieses Bezeichnungsschema gilt auch für die weiteren Grenzflächen.

Um das Abstrahlverhalten der Nanoantennen zu charakterisieren wurde das Schichtsystem bei variierender Periode und Silberschichtdicke simuliert. Abbildung A.1 (d) zeigt die Veränderung der Feldverteilung durch die Variation der Periode. Die Simulationen wurden mit einer Periodenschrittgröße von 10 nm und Silberschichtdicken zwischen 25 und 75 nm durchgeführt. Um die Eindringtiefe zu bestimmen wurde das Feld an der Silber-Luft-Grenzfläche entnommen und die Distanz bestimmt, an der, der exponentielle Feldverlauf auf eine Intensität von e^{-1} abgefallen ist. Abbildung A.2 zeigt die Eindringtiefe in Abhängigkeit der Periode und der Schichtdicke. Bei beiden Wellenlängen und im Variationsbereich der Schichtdicke zeigt sich bei zunehmender Periode ein Anstieg der Eindringtiefe. Die Eindringtiefe ist bei λ =532 nm rund doppelt so groß im Vergleich zu λ =375 nm. Aus den Peaks und die Abweichung auf halber Höhe lässt sich eine optimale Periode abschätzen: Diese beträgt bei λ =375 nm 310±120 nm und bei λ =532 nm 490±120 nm. Die Eindringtiefe korreliert mit dem Aspektverhältnis, d.h. bei einer optimalen Eindringtiefe ist auch das Aspektverhältnis optimal.

B. SMS B-D: Reversibles Topographieänderung

In diesem Kapitel werden weitere photosensitive supramolekulare Systeme (SMS) charakterisiert die im Rahmen dieser Dissertation untersucht wurden. Dabei handelt es sich um SMS die durch Erwärmung bzw. durch Raumtemperatur ihre strukturierte Topographie verlieren. Eine Übersicht über die verwendeten SMS findet sich im Unterkapitel 3.4.

B.1. SMS B: Untersuchung der Doppelstruktur bei unterschiedlichen Wellenlängen

Durch kolloidale Lithographie und Bedampfung mit Gold (Schichtdicke 75 nm) wurden Goldnanostrukturen hergestellt (siehe hierzu auch Kapitel 3.2). Anschließend wurden die Proben mit dem SMS B mit deiner Schichtdicke von rund 150 nm rotationsbeschichtet (SMS B, siehe Unterkapitel 3.4). Die Belichtung des Schichtsystems erfolgte rückseitig bei den Wellenlängen λ =375, 442³⁶ und 532 nm. Die Laserleistung lagen zwischen 10 und 50 mW (I=50...80 mW cm⁻²) und die Belichtungszeiten zwischen 30 und 120 min. Das SMS verliert die strukturierte Topographie bei einer Erwärmung von >260°C.



Abbildung B.1: AFM-Aufnahmen zeigen die Topographiereaktionen des SMS (B) nach der Belichtung mit 375 nm (a), 442 nm (b) und 532 nm Wellenlänge. Bei allen Wellenlängen sind die typischen Doppelstrukturen zu erkennen. Es zeigt sich die Tendenz, dass mit zunehmender Wellenlänge die Periode der Doppelstrukturen zunimmt. Die Doppelstrukturperiode wurde an ausgewählten Profilen durch die Annährung einer modifizierten Sinusfunktion bestimmt (SMS-Schichtdicke 150 nm).

 $^{^{36}\}mathrm{Kimmon}$ Laser Systems, He C
d Laser, IK Series: $325\,\mathrm{nm}$ und $442\,\mathrm{nm}$

Abbildung B.1 zeigt die Topographieänderungen an einer Goldnanostruktur nach der Belichtung mit 375 nm (a), 442 nm (b) und 532 nm Wellenlänge. Alle $4 \times 4 \,\mu m^2$ AFM-Aufnahmen wurden mit dem *ex-situ*-AFM³⁷ nach der Belichtungszeit t=50, 30 bzw. 120 min vermessen. Aus den Aufnahmen wurden typische Profile gewählt, die die Doppelstrukturen repräsentieren. Die Doppelstrukturen entstehen an den Nanostabstrukturen (Höhe rund 70 nm, Breite zwischen 110 und 220 nm) und werden ausführlicher in Kapitel 4 bis 6 erläutert. Durch eine modifizierte Sinusfunktion wurde die Periode und die Amplitude der Doppelstrukturen bestimmt (siehe hierzu Gleichung (8.1)). Hier zeigt sich erwartungsgemäß, dass sich mit zunehmender Wellenlänge die Periode p=200, 235 bzw. 260 nm vergrößert.

B.2. SMS C: Topographieänderung durch Erwärmung

Die verwendete Goldnanostruktur wurde durch kolloidale Lithographie hergestellt und mit 200 nm SMS C rotationsbeschichtet. Das SMS C hat die Eigenschaft, dass es die belichtete Struktur durch Erwärmung zwischen 110 und 120°C verliert. Die Erwärmung erfolgte durch eine Heizplatte. Die Belichtung erfolgte rückseitig bei der Wellenlänge $\lambda=375$ nm und einer Intensität von 340 mW cm⁻² für 30 min. Die Proben wurden alle an der gleichen Fläche durch das *ex-situ*-AFM vermessen.

Abbildung B.2 (a) zeigt die mittlere Höhe und die RMS-Rauheit (Balken) der $10 \times 10 \,\mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahmen. Bei der Rauheitsanalyse bilden die Höhen entsprechend ihrer Häufigkeit eine Normalverteilung. Dabei entspricht der Erwartungswert der mittleren Höhe und die Standardabweichung entspricht der RMS-Rauheit. Die ersten beiden Belichtungszyklen zeigen ein deutliches Umschalten zwischen strukturiertem Zustand und Ausgangszustand. Vermutlich wurde die Probe im dritten Zyklus beschädigt oder überhitzt. Abbildung B.2 (b) zeigt $2,5 \times 2,5 \,\mu\text{m}^2$ Ausschnitte an der gleichen Position.

B.3. SMS D: Strukturrelaxierung bei Raumtemperatur

Die Silbernanostruktur wurde durch kolloidale Lithographie auf einem Glassubstrat hergestellt und mit dem SMS D rotationsbeschichtet (Schichtdicke d=130 nm). Das SMS D hat die Eigenschaft, dass es bei Raumtemperatur die belichtete Struktur verliert. Die Charakterisierung erfolgte im *in-situ*-AFM-Aufbau bei rückseitiger Belichtung mit der Wellenlänge von λ =375 nm und Intensität von I=40 mW cm⁻².

 $2.5 \times 2.5 \,\mu\text{m}^2$ Ausschnitte der AFM-Aufnahmen in Abbildung B.3 (a) zeigen die Strukturrierung der Topographie durch die Belichtung. In den AFM-Aufnahmen sind

³⁷Digital Instrument (heute Brucker) Nanoscope IIIa



Abbildung B.2: Mittlere Höhe und RMS-Rauheit (Balken) zeigen das reversible Strukturieren der Topographie (a). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Strukturierung durch Belichtung (λ =375 nm, I=340 mW cm⁻², t=30 min) und Aufnahmen die anschließende durch Erwärmung auf 120°C in den Ausgangszustand versetzt wurden (b). Das reversible Strukturieren des SMS C mit einer Schichtdicke von 200 nm war für 2 Belichtungszyklen stabil. Die AFM-Aufnahmen zeigen in der Topographie die typischen Doppelstrukturen erzeugt an Goldnanostrukturen.



Abbildung B.3: AFM-Aufnahmen von Silbernanostrukturen beschichtet mit dem SMS D (Schichtdicke d=130 nm). Durch Belichtung mit λ =375 nm (I=40 mW cm⁻²) wird die Topographie strukturiert (a). Nach dem Beenden der Belichtung beginnt die Topographie des SMS zu relaxieren (b). Die mittlere Höhe, ermittelt aus den 10×10 µm² AFM-Aufnahmen zeigen die Strukturrierungs- und Strukturrelaxierungsphase. Die Strukturierung erfolgt 7-fach schneller im Vergleich zur Relaxierung.

B. SMS B-D: Reversibles Topographieänderung

die Nanostäbe durch eine weiße Umrandung hervorgehoben. Eine Rauheitsanalyse der $10 \times 10 \,\mu\text{m}^2$ zeigt einen gleichmäßigen Anstieg der mittleren Höhe von $0.7 \,\text{nm}/10 \,\text{min}$ (b). Nach dem Beenden der Belichtung beginnt das SMS die Topographiestruktur zu verlieren. Die Strukturrelaxierung ist um das 7-fache geringer im Vergleich zur Strukturierung.

C. In-situ-Elastizitätsmodulmessung

Mit dem in-situ-AFM-Messaufbau kann im Kontaktmodus die Kraft-Distanz-Kurve aufgezeichnet werden (siehe hierzu Unterkapitel 3.1). Aus der Kraft-Distanz-Kurve kann das Elastizitätsmodul (E-Modul) und die Adhäsionskraft bei gleichzeitiger Belichtung bestimmt werden. Mit diesem Verfahren können die Materialeigenschaften eines reversiblen Azobenzolpolymers *in-situ* bestimmt werden.



Abbildung C.1: Kraft-Distanz-Kurve von Polymer A mit einer Schichtdicke von 65 nm. Durch die rückseitige Belichtung konnte das E-Modul unter veränderten äußeren Bedingungen bestimmt werden. Schema zeigt den *in-situ*-E-Modul-Messaufbau. Das Polymer A ist mit rund 700 kPa im unbelichteten Zustand weich und muss mit einem Cantilever mit niedriger Federkonstante bestimmt werden (PNP-TR).

Abbildung C.1 zeigt die Kraft-Distanz-Kurve aufgezeichnet an dem Polymer A, dass sich durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit relaxiert. Für die Messungen wurde ein Cantilever³⁸ mit niedriger Federkonstante k=0,280 N m⁻¹ gewählt. Die Federkonstante wurde von NanoAndMore mit Hilfe des Durchbiegeverfahrens bestimmt. Die Nutzbarkeit des Cantilevers wurde in einer separaten Messung überprüft, in dem die Stelle nach dem Kontakt des Cantilevers vermessen wurde und nur geringfügige De-

³⁸NanoAndMore GmbH, AFM Probe Type PNP-TR und Kalibrierung der Federkonstante.



Abbildung C.2: In-situ-E-Modul-Aufnahme vor und nach der Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda=375$ nm, sowie nach Anhebung der Luftfeuchtigkeit (AL). Durch zwei Referenzmessungen wurde das E-Modul im unbelichteten Zustand ermittelt. Nach dem Beginn der Belichtung wird das Polymer A sofort weich und das E-Modul verringert sich um 31 %. Erst nachdem das Polymer befeuchtet wurde nimmt das E-Modul den Ausgangswert an. Die Adhäsionskraft verringert sich schon nach dem Beenden der Belichtung.

formationen des Polymers festgestellt wurde.

Die DFL-Distanz-Kurve wurde entsprechend Gleichung (3.10) mit der Federkonstante und der Sonsorreaktion geeicht. Jede Kraft-Distanz-Kurve wurde aus drei Messzyklen gemittelt. Mit der Annäherung³⁹ eines Polynom zweiter Ordnung in der Kontaktphase, konnte über den Koeffizient zweiter Ordnung das E-Modul bestimmt werden. Weiterhin konnte aus der Kurve die Adhäsionskraft und der Kontaktpunkt (engl. jump to contact) bestimmt werden.

Abbildung C.2 zeigt die Änderung des E-Moduls und der Adhäsionskraft vor und nach der Belichtung, sowie nach dem Anheben der Luftfeuchtigkeit. Aus zwei Referenzmessungen wurde das E-Modul im unbelichteten Zustand ermittelt $E_{Ref}=670$ kPa. Mit dem Beginn der Belichtung nimmt das E-Modul erwartungsgemäß um 31 % ab und wird somit weicher. Auch nach dem Beenden der Belichtung bleibt das E-Modul im belichteten Zustand und nimmt erst durch Anhebung der Luftfeuchtigkeit den

 $^{^{39}}$ Polynom Annäherung durch Origin
Pro8.1von Orgin Lab

Ausgangswert an. Die Adhäsionskraft ändert sich durch die Belichtung im gleichen Maße wie das E-Modul. Eine Ausnahme ist hierbei bei dem Beenden der Belichtung zu beobachten: Schon nach dem Ausbleiben der Belichtung nimmt die Adhäsionskraft den Ausgangswert an.

Literaturverzeichnis

- [1] X. Luo and T. Ishihara. Surface plasmon resonant interference nanolithography technique. *Applied Physics Letters*, 84(23):4780–4782, 2004.
- [2] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, and X. Zhang. Plasmonic nanolithography. *Nano Letters*, 4(6):1085–1088, 2004.
- [3] D. B. Shao and S. C. Chen. Surface-plasmon-assisted nanoscale photolithography by polarized light. *Applied Physics Letters*, 86(25):253107, 2005.
- [4] R. H. Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 106(5):874+, June 1957.
- [5] H. Raether. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, volume 111. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- [6] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 391(6668):667–669, February 1998.
- J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. Sensors and Actuators B: Chemical, 54(1-2):3 – 15, 1999.
- [8] X. Luo and T. Ishihara. Subwavelength photolithography based on surfaceplasmon polariton resonance. *Opt. Express*, 12(14):3055–3065, Jul 2004.
- [9] F. J. Garcia-Vidal, L. Martin-Moreno, T. W. Ebbesen, and L. Kuipers. Light passing through subwavelength apertures. *Review of Modern Physics*, 82:729–787, Mar 2010.
- [10] E. Kretschmann. The angular dependence and the polarisation of light emitted by surface plasmons on metals due to roughness. *Optics Communications*, 5(5):331 - 336, 1972.
- [11] M. Derouard, J. Hazart, G. Lerondel, R. Bachelot, P.-M. Adam, and P. Royer. Polarization-sensitive printing of surface plasmon interferences. *Optical Express*, 15(7):4238–4246, 2007.
- [12] N. Fang, H. Lee, C. Sun, and X. Zhang. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens. *Science*, 308(5721):534–537, 2005.
- [13] H. Rau. Photoisomerization of Azobenzenes, volume 1. Photochemistry and Photophysics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.

- [14] C. Jones and S. Day. Shedding light on alignment. Nature, 351(6321):15–15, May 1991.
- [15] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat. Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and -functionalized poly(methyl methacrylate) films. *Chemistry of Materials*, 5(2):229–236, 1993.
- [16] Z. Sekkat, G. Kleideiter, and W. Knoll. Optical orientation of azo dye in polymer films at high pressure. J. Opt. Soc. Am. B, 18(12):1854–1857, Dec 2001.
- [17] M. Eich and J. H. Wendorff. Erasable holograms in polymeric liquid crystals. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 8(9):467–471, 1987.
- [18] R. Kröger, H. Menzel, and M. L. Hallensleben. Light controlled solubility change of polymers: Copolymers of n,n-dimethylacrylamide and 4-phenylazophenyl acrylate. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195(7):2291–2298, 1994.
- [19] A. Natansohn and P. Rochon. Photoinduced motions in azo-containing polymers. CHEMICAL REVIEWS, 102(11NOV11):4139–41754139–4175, 2002.
- [20] P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. AIP, 66(2):136–138, 1995.
- [21] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, Lian Li, and J. Kumar. Laser induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *AIP*, 66(10):1166–1168, 1995.
- [22] C. J. Barrett, A. L. Natansohn, and P. L. Rochon. Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films. *The Journal* of *Physical Chemistry*, 100(21):8836–8842, 1996.
- [23] D. Y. Kim, Lian Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, and S. K. Tripathy. Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films. *Macromolecules*, 28(26):8835–8839, 1995.
- [24] C. Schuh. Strukturierung und Funktionalisierung von oberflächengebundenen Polymeren. PhD thesis, Technischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, April 2010.
- [25] Christopher J. Barrett, Paul L. Rochon, and Almeria L. Natansohn. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. 109(4):1505–1516, 1998.

- [26] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D.-Y. Kim, T. S. Lee, and S. Tripathy. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. 72(17):2096–2098, 1998.
- [27] S. Bian, J. M. Williams, D. Y. Kim, L. Li, S. Balasubramanian, J. Kumar, and S. Tripathy. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films. 86(8):4498–4508, 1999.
- [28] N. Lomadze, A. Kopyshev, J. Rühe, and S. Santer. Light-induced chain scission in photosensitive polymer brushes. *Macromolecules*, online, 2011.
- [29] C. Schuh, N. Lomadze, A. Kopyshev, J. Rühe, and S. Santer. Photomechanical degrafting of azo-functionalized poly(methacrylic acid) (pmaa) brushes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(35):10431–10438, 2011.
- [30] C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, L. Billot, A. Vial, R. Bachelot, P. Royer, S. Chang, S. K. Gray, G. P. Wiederrecht, and G. C. Schatz. Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures. *Nano Letters*, 5(4):615–619, 2005.
- [31] M. L. Juan, J. Plain, R. Bachelot, P. Royer, S. K. Gray, and G. P. Wiederrecht. Multiscale model for photoinduced molecular motion in azo polymers. ACS Nano, 3(6):1573–1579, 2009. PMID: 19438196.
- [32] M. L. Juan, J. Plain, R. Bachelot, P. Royer, S. K. Gray, and G. P. Wiederrecht. Self-consistent model of light-induced molecular motion around metallic nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(15):2228–2232, 2010.
- [33] Y. Kawata, C. Egami, O. Nakamura, O. Sugihara, N. Okamoto, M. Tsuchimori, and O. Watanabe. Non-optically probing near-field microscopy. *Optics Communications*, 161(1-3):6 – 12, 1999.
- [34] P. André, F. Charra, P.-A. Chollet, and M.-P. Pileni. Dipolar response of metallic copper nanocrystal islands, studied by two-step near-field microscopy. *Advanced Materials*, 14(8):601–604, 2002.
- [35] W. Srituravanich, N. Fang, S. Durant, M. Ambati, C. Sun, and X. Zhang. Sub-100 nm lithography using ultrashort wavelength of surface plasmons. *The 48th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication*, 22(6):3475–3478, 2004.
- [36] R. Sambles. Plasmonics: Hydrogen caught red-faced. Nature Materials, 10(8):560-561, August 2011.

- [37] C. Hubert, R. Bachelot, J. Plain, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Juan, P. Royer, S. Zou, G. C. Schatz, G. P. Wiederrecht, and S. K. Gray. Near-field polarization effects in molecular-motion-induced photochemical imaging. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(11):4111–4116, 2008.
- [38] Y. Yin, T. Li, P. Xu, H. Jin, and S. Zhu. Nanometer-scale molecular deposition using the surface plasmon polariton interference field on a metal film. 98(9):093105, 2011.
- [39] S. Santer and J. Rühe. Motion of nano-objects on polymer brushes. *Polymer*, 45(25):8279 – 8297, 2004.
- [40] S. A. Prokhorova, A. Kopyshev, A. Ramakrishnan, H. Zhang, and J Rühe. Can polymer brushes induce motion of nano-objects? *Nanotechnology*, 14(10):1098, 2003.
- [41] S. Santer, A. Kopyshev, J. Donges, H.-K-Yang, and J. Rühe. Dynamically reconfigurable polymer films: Impact on nanomotion. *Advanced Materials*, 18(18):2359– 2362, 2006.
- [42] S. Santer, A. Kopyshev, J. Donges, J. Rühe, X. Jiang, B. Zhao, and M. Müller. Memory of surface patterns in mixed polymer brushes: Simulation and experiment. *Langmuir*, 23(1):279–285, 2007. PMID: 17190515.
- [43] S. Santer, A. Kopyshev, H.-K-Yang, and J. Rühe. Local composition of nanophase-separated mixed polymer brushes. *Macromolecules*, 39(8):3056–3064, 2006.
- [44] S. Santer, A. Kopyshev, J. Donges, H.-K-Yang, and J. Rühe. Domain memory of mixed polymer brushes. *Langmuir*, 22(10):4660–4667, 2006.
- [45] F. L. Pedrotti. Optik f
 ür Ingenieure, Grundlagen. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [46] Technical Support. KT310 Spatial Filter. Thorlabs, 435 Route 206, Newton, NJ 07860, 2008.
- [47] T. König. Optisch phasensensitiver detektor von oberflächenplasmonen durch polarimetrie. Master's thesis, Institut f
 ür Laser-Physik der Universit
 ät Hamburg, 2008.
- [48] L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, and E. Görnitz. Simple method for the preparation of colloidal particle monolayers at the water/alkane interface. *Langmuir*, 18(14):5627–5629, 2002.
- [49] D. A. Walters, J. P. Cleveland, N. H. Thomson, P. K. Hansma, M. A. Wendman, G. Gurley, and V. Elings. Short cantilevers for atomic force microscopy. *Review* of Scientific Instruments, 67(10):3583–3590, 1996.
- [50] H.D. Fonseca Filho, M.H.P. Maurício, C.R. Ponciano, and R. Prioli. Metal layer mask patterning by force microscopy lithography. *Materials Science and Engineering: B*, 112(2-3):194 – 199, 2004. Current Trends in Nanostructured Materials and Systems.
- [51] A. Notargiacomo, V. Foglietti, E. Cianci, G. Capellinik, M. Adami, P. Faraci, F. Evangelisti, , and C. Nicolini. Atomic force microscopy lithography as a nanodevice development technique. *Nanotechnology*, 10:458–463, 1999.
- [52] O. Kulikovska, L. M. Goldenberg, and J. Stumpe. Supramolecular azobenzenebased materials for optical generation of microstructures. *Chemistry of Materials*, 19(13):3343–3348, 2007.
- [53] J. Stumpe, L. Goldenberg, and O. Kulikovska. Film forming material and preparation of surface relief and optically anisotropic structures by irradiating a film of the said material, 2007.
- [54] T. König, L. M. Goldenberg, O. Kulikovska, L. Kulikovsky, J. Stumpe, and S. Santer. Reversible structuring of photosensitive polymer films by surface plasmon near field radiation. *Soft Matter*, 7:4174–4178, 2011.
- [55] L. M. Goldenberg, L. Kulikovsky, O. Kulikovska, J. Tomczyk, and J. Stumpe. Thin layers of low molecular azobenzene materials with effective light-induced mass transport. *LANGMUIR*, 26(4):2214–2217, FEB 16 2010. GL2343 GL2359.
- [56] L. M. Goldenberg, L. Kulikovsky, Y. Gritsai, O. Kulikovska, J. Tomczyk, and J. Stumpe. Very efficient surface relief holographic materials based on azobenzenecontaining epoxy resins cured in films. *JOURNAL OF MATERIALS CHE-MISTRY*, 20(41):9161–9171, 2010.
- [57] Jiri Homola. Surface Plasmon Resonance Based Sensors, volume 4. Springer, 2006.
- [58] W. M. Haynes. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC PRESS, 81 edition, 2000.
- [59] E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids. Academic Press, New York, 1985.

- [60] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6:4370–4379p, Dec 1972.
- [61] K. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. Antennas and Propagation, IEEE Transactions on, 14(3):302–307, May 1966.
- [62] Y. Zhao and T. Ikeda. Smart Light-Responsive Materials, Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals. John Wiley & Sons, 2009.
- [63] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova. Polarization holography. 1: A new highefficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 23(23):4309–4312, Dec 1984.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meiner Betreuerin und Erstgutachterin Svetlana Santer für die spannende Fragestellung und die hervorragende sowie intensive Betreuung bedanken. Durch ihr entgegengebrachtes Vertrauen und durch die vielen konstruktiven Diskussionen ist die Anfertigung dieser Arbeit erst möglich geworden. Für die Möglichkeit, meine eigenen Ideen zu verwirklichen und für ihre nicht nur wissenschaftlichen Ratschläge möchte ich mich herzlich bedanken.

Ein überaus großer Dank gilt auch meinem Zweitgutachter Jürgen Rühe. Durch sein spannendes Forschungsgebiet hat er es geschafft, mich für die Polymerchemie und Oberflächenphysik zu begeistern. Auch ihm gilt ein herzlicher Dank für die unzähligen nicht nur wissenschaftlichen Diskussionen und Ratschläge.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die lichtempfindlichen Polymere aus der Gruppe um Joachim Stumpe vom Fraunhofer IAP in Potsdam. Ganz besonders möchte ich dabei Leonid Goldenberg hervorheben, der das Polymer synthetisierte und immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte.

Für eine produktive Zusammenarbeit und für die Überprüfung der Ergebnisse möchte ich mich bei Sekhar N.Y. und Thomas Papke bedanken. Ein großer Dank gilt auch Alexey Kopyshev, der mich in die faszinierende Welt der Rasterkraftmikroskopie eingeführt hat. Ein weiter Dank gilt Xiaoqiang Hou und Arulmozhi Geetha Loghanathan.

Für die technische Unterstützung möchte ich mich bei Jonas Groten (SEM- und Kontaktwinkelmessung), Nicolas Schorr (Ellipsometrie), Katrin Moosmann (SPR-Spektroskopie) und Sebastian Gutsch (SEM-Messung und Plasmaätzen) bedanken.

Meinen Bürokollegen Jonas Groten und Xiaoqiang Hou gilt ein großer Dank für die gemütliche Atmosphäre. Ein weiterer besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe in Freiburg (Chemie und Physik der Grenzflächen) und Potsdam (Experimentalphysik). Ich möchte mich auch bei allen denjenigen bedanken, die diese Arbeit durch Korrekturlesen und Ratschläge verbessert haben. Dies gilt ganz besonders für Dietmar Töpfer, der diese Arbeit lektoriert hat.

Für die bedingungslose Unterstützung während des Studiums und der Promotion möchte ich mich bei meinen Eltern Sofie und Franz König herzlich bedanken. Ebenso zielt dieser Dank an die ganze Familie. Für die moralische Unterstützung und das entgegenbrachte Verständnis möchte ich mich bei meiner Freundin Alma bedanken. Dank gilt auch meinen Mitbewohnern Johanna, Larissa, Laura und Manuel für das sehr angenehme Wohnklima.

Abschließend danke ich der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG), dem Institut für Advanced Studies in Freiburg (FRIAS) und dem Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) für die finanzielle Unterstützung.

Erklärung gemäß §5 der Promotionsordnung der Universität Freiburg für die Fakultät für Angewandte Wissenschaften vom 10. Mai 2000

"Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberaterinnen oder Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt."

Freiburg im Breisgau