



BMBF - Förderschwerpunkt

Erforschung der kondensierten Materie

Großgeräte der physikalischen
Grundlagenforschung

Röntgenphotoelektronenmikroskopie und Mikrospektroskopie an Nanostrukturen aus selbstaggregierenden organischen Schichten und Metallen

Zuwendungsempfänger:	Universität Heidelberg
Projektleitung:	Grunze(B)
Förderkennzeichen:	05 SL8VHA/2
Förderzeitraum:	01.04.98 - 31.03.01
Zuwendung:	95.100 €[186.000 DM]
E-Mail:	michael.grunze@urz.uni-heidelberg.de
Projektträger:	DESY-HS

Genutzte Großgeräte:

BESSY - BESSY

andere - Amerika

andere - Asien

Angaben zum Projekt:

Veröffentlichungen:	12
Konferenzbeiträge:	23
Diplomarbeiten:	0
Dissertationen:	3
Habilitationen:	1
Patente:	0

Schlussbericht - Kurzfassung

Im Rahmen des BMBF/DESY-HS-Projektes 05 SL8VHA 2 (Laufzeit: 01.04.1998 - 31.03.2001) wurde der Schwerpunkt der Arbeit auf die spektroskopische Untersuchung von chemischen und physikalischen Prozessen bei der Elektronenbestrahlung von SAMs gelegt, um geeignete elektronenmikroskopische Kontrastmechanismen für die Abbildung der mit Elektronen strukturierten SAMs zu finden und die erwarteten Kontraststärken abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurden chemische und physikalische Prozesse bei der Bestrahlung von unterschiedlichen aliphatischen und aromatischen SAMs mit Elektronen detailliert untersucht. Es wurde eine Reihe von neuen SAM-Resists entwickelt und untersucht, und grundlegende Untersuchungen zu einer "chemischen" Lithographie gemacht. Aufgrund der spektroskopischen Daten wurden erste mikroskopische Untersuchungen an den durch die Elektronenbestrahlung strukturierten Proben durchgeführt. Diese Experimente zeigen, daß die durch die Elektronenbestrahlung strukturierten SAMs mit Hilfe unterschiedlicher Kontrastmechanismen abgebildet und untersucht werden können. Ein interessanter Befund ist die chemische Reaktivität der bestrahlten SAM-Bereiche, was zu einer ausgeprägten Adsorption der kohlenstoffhaltigen Moleküle bei der Luftexposition führt. Ein anderer Schwerpunkt war die Verarbeitung und Analyse der aus der vorigen Förderperiode gebliebenen Daten bezüglich der Photoelektronenmikroskopie mit Photoelektronenbeugungskontrast und der Röntgenabsorptionmikroskopie mit Lineardichroismuskontrast. Es wurde gezeigt, daß die letztgenannte Methode für die Untersuchung dünner organischer Filme gut geeignet ist. Ferner wurden Lineardichroismuskontrast-Mikrospektroskopie- und Spektromikroskopie-Experimente an Polymerproben (Ausschnitte aus Polykarbonat-Compactdisken) durchgeführt. Diese Untersuchungen wiesen eine hohe chemische und strukturelle Homogenität der Polykarbonat-Proben auf, ein Beleg für die gute Qualität der CDs. Bei der Suche nach relevanten Systemen für weitere Lineardichroismuskontrast-Experimente wurden winkelaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie-Messungen an dünnen, mit linear polarisierten UV-Licht bestrahlten Polyimid-Filmen begonnen. Es wurde gezeigt, daß die Bestrahlung mit UV-Licht eine alternative Methode hinsichtlich des heutzutage verwendeten Reibungsverfahrens ist, um eine bevorzugte Orientierung der molekularen Orbitale auf Polyimidoberflächen zu erreichen. Dieser Befund ist für die Herstellung von LCD-Bildschirmen von praktischer Bedeutung.

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Projektleitung: Prof. Dr. M. Grunze / Dr. M. Zharnikov

Röntgenphotoelektronenmikroskopie und Mikrospektroskopie an Nanostrukturen aus selbstaggregierenden organischen Schichten und Metallen

- Aufgabenstellung

Das Hauptthema der Arbeiten am Lehrstuhl für Angewandte Physikalische Chemie der Universität Heidelberg ist die gezielte Manipulation der molekularen Struktur, der chemischen Reaktivität und der Benetzbarkeit von selbstaggregierenden organischen molekularen Schichten (SAMs). Die Einstellung der Oberflächeneigenschaften kann durch chemische Veränderung der Ausgangsmoleküle erfolgen, aber auch durch physikalische Techniken (vor allem durch Elektronenbestrahlung), bei denen gezielt und lokal eine chemische Modifikation der Oberfläche stattfindet. Mit diesen Methoden ist es möglich, chemische Mikro- und Nanostrukturen zu erzeugen, die anschließend als Substrat oder Templat für eine nachfolgende Adsorption von Molekülen, Metallatomen, Zellen, Proteinen usw. dienen können. Solche Mikro- und Nanostrukturen (sowohl ohne als auch mit Adsorbaten) sollten im Rahmen des BMBF/DESY-HS Projektes 05 SL8VHA 2 mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenmikroskopie (XPM) und Röntgenabsorptionsmikroskopie untersucht werden. Zur Optimierung der SAM-Lithographie sollten, neuartige, zur Selbstaggregation fähige, Moleküle synthetisiert und die resultierenden Filme strukturiert werden. Vor den Spektromikroskopie-Experimenten sollten ausführliche spektroskopische Voruntersuchungen potentieller SAM-Resists durchgeführt werden.

- Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Am Lehrstuhl für Angewandte Physikalische Chemie der Universität Heidelberg gibt es langjährige Erfahrungen bezüglich der Synthese der relevanten Moleküle, der Herstellung von unterschiedlichen SAMs, und deren Charakterisierung, Modifikation und Strukturierung durch Elektronenbestrahlung. Erfahrungen bezüglich der Experimente mit Synchrotronstrahlung, unter anderem im Bereich Spektromikroskopie, sind auch vorhanden.

Die Arbeiten sollten an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY I, und dort je nach wissenschaftlicher Fragestellung an den Hochenergie Monochromatoren HE-TGM 2 und HE-PGM 3 durchgeführt werden. Sobald die neue Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Betrieb genommen wird, wollten wir die Arbeiten dorthin verlegen. Für die Experimente bei BESSY wollten wir das Photoelektronen-Mikrospektroskop (VG Escascope) einsetzen. Für die spektroskopischen Voruntersuchungen stand uns die dazu geeignete OFA-Anlage mit der Heidelberger Präparationskammer zur Verfügung.

Präparative Arbeiten, Strukturierung der Proben und einige Voruntersuchungen sollten an der Universität Heidelberg stattfinden und auf die vorhandene apparative Ausstattung (FTIR, Aufdampfanlagen, Lithographieapparat, Chemielabors, Ausstattung für Synthesearbeiten, Photoelektronenspektrometer) und das technische Personal der APC zurückgreifen. Einige Voruntersuchungen (vor allem Adsorptionsexperimente) waren auf die Modifikation der VG-Escascope-Anlage und den Umbau des Photoelektronenspektrometers LHS-12 angewiesen.

- wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

SAMs werden seit etwa 10 Jahren von mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht. Unter anderem wurde weltweit an Methoden gearbeitet, in SAMs und mit Hilfe von SAMs sowohl konventionelle lithographische als auch chemische Strukturen im Mikrometer- und Nanometerbereich herzustellen. Für die praktische Umsetzung sind jedoch noch grundlegende Probleme bei der physikalischen Modifikation der SAMs (z.B. durch die Elektronenbestrahlung) zu lösen. Es gibt Einschränkungen bei der Wahl des Substrats; bisher konnten laterale Nanostrukturen nur auf Au, Ag und SiO₂ mit Hilfe der SAMs hergestellt werden. Ferner begrenzte die Empfindlichkeit der bisher verwendeten Moleküle gegenüber Sekundärelektronen deren Anwendung als Resist für die Elektronenlithographie.

Es gab nur einige wenige experimentelle Anlagen, mit denen Röntgenabsorptionsmikroskopie-Experimente durchgeführt werden konnten. Bei diesen Experimenten wurden vor allem anorganische Objekte oder Polymerproben untersucht. Es gab so gut wie keine Röntgenabsorptionsmikroskopie- und XPM-Untersuchungen an strukturierten und nicht strukturierten ultradünnen organischen Filmen.

Eine einzige Studie befaßte sich mit der Röntgenabsorptionsmikroskopie mit Lineardichroismuskontrast an einer "Bulk"-Polymerprobe.¹

- Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes gab es eine Kooperation mit der Fa. Bayer und mit den Arbeitsgruppen von Prof. H. Ade (Physics Department, North Carolina State University, Raleigh, USA), Prof. A. Ulman (Department of Chemistry, Polytechnic University, Brooklyn, USA), Prof. T. R. Lee (Department of Chemistry, University of Houston, Houston, USA), Dr. K. Tamada (National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Japan), Prof. Y. Ouchi (Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University, Nagoya Japan), Prof. J.-D. Liao (Department of Biomedical Engineering, Chung Yuan Christian University, Chung-Li, Taiwan), und Dr. R. Klauser (Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu, Taiwan).

Eine intensive technische Kooperation gab es mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Ch. Wöll (Universität Bochum). Im Rahmen dieser Kooperation haben wir eine von der Bochumer Gruppe betreute UHV-Meßstation (OFA-Anlage, umgebaute OFA-Anlage) für unsere Experimente bei BESSY I mitbenutzt.

- Planung und Ablauf des Vorhabens

Bei der Durchführung des Projektes gab es gravierende apparative Probleme mit unserem Photoelektronenspektromikroskop (VG Escascope). Nach dem letzten Umbau des Escascopes (wegen des Ausfalls einiger HV- und Analysator-Netzteile und Dejustierung mehrerer Linsen) ist es uns leider nicht gelungen, einen zuverlässigen Betrieb der Anlage zu gewährleisten, da die von uns beauftragte Firma ihre Arbeit nicht abgeschlossen hat. Um diese Probleme im Vorfeld zu beseitigen und die Auflösung des Escascopes wesentlich zu verbessern, hatten wir für die Förderperiode 01.04.1998 - 31.03.2001 einen kompletten Umbau des Escascopes zu einer kombinierten PEEM/ESCA-Mikroskopie-Anlage geplant und beantragt. Da die entsprechenden Mittel nicht bewilligt wurden, haben wir auf diesen Umbau verzichtet und versucht, die technischen Probleme mit eigenen Mitteln zu lösen.

Aufgrund dieser Umstände konnten wir das VG Escascope für die Experimente bei BESSY nicht einsetzen. Deshalb haben wir uns im Rahmen des Projektes sehr ausführlich mit den vorbereitenden spektroskopischen Experimenten an bestrahlten und unbestrahlten SAMs befaßt, wobei die Messungen mit der OFA-Anlage durchgeführt wurden. Die XPM- und Röntgenabsorptionmikroskopie-Experimente an durch Elektronenbestrahlung strukturierten

SAMs wurden in einem beschränkten Umfang mit einem Zonenplatte-Röntgenabsorptionsmikroskop am SRRC in Hsinchu, Taiwan realisiert.

Einige mikroskopische Messungen mit der ursprünglich geplanten lateralen Auflösung von einigen zehn Nanometer wurden mit einem anderem Röntgenabsorptionsmikroskop an der National Synchrotron Light Source in Brookhaven, USA durchgeführt.

Außerdem haben wir die aus der vorigen Förderperiode schon vorhandenen Meßdaten bezüglich der Photoelektronenmikroskopie mit Photoelektronenbeugungskontrast und der Röntgenabsorptionsmikroskopie mit Lineardichroismuskontrast abschließend ausgewertet und zur Veröffentlichung gebracht.

- die erzielten Ergebnisse

1. Photoelektronenbeugungs- und Lineardichroismuskontrast

Während der vorigen Förderperiode haben wir unter anderen zwei neue Kontrastmechanismen in der Photoelektronen- und Röntgenabsorptionsmikroskopie untersucht, nämlich den Photoelektronenbeugungskontrast (PBK) und den Lineardichroismuskontrast (LDK). Bei dem PBK nutzt man die kristallographiespezifischen Vorwärtsstreuung der Auger- und Photoelektronen, um unterschiedliche kristallographische Strukturen im Bildfeld des Photoelektronenmikroskopes abzubilden. Bei dem LDK nutzt man den linearen Dichroismus bei der Röntgenabsorption aus, um Bereiche unterschiedlicher Molekülorbitalorientierungen in einem Röntgen- oder elektronenmikroskopischen Abbild zu unterscheiden. Man stellt die Photonenenergie des Synchrotronstrahls auf eine ausgeprägte Absorptionsresonanz des Substrates und verfolgt bei unterschiedlichen Einfallswinkeln des linear polarisierten Lichtes laterale Intensitätsverteilungen von der durchgehenden Röntgenstrahlung (Transmissionsverfahren) oder den emittierten Auger-Elektronen (Emissionsverfahren), die bei dem Zerfall des angeregten Zustandes entstehen. Je nach der Orientierung der Molekülorbitale bezüglich des elektrischen Feldvektors des Lichtes weisen dann verschiedene Bereiche eine unterschiedliche Intensität auf.

Wir haben einen sauberen Ni-Polykristall und eine gesättigte Monolage von Benzoesäure (BZ) auf diesem Polykristall als Modellsysteme benutzt, um die Anwendbarkeit der beiden neuen Kontrastmechanismen zu demonstrieren. Die Grundlage für die mikroskopischen Experimente bildeten spektroskopische Messungen bezüglich der BZ-Adsorption auf dem Ni(110) Einkristall. Die entsprechenden experimentellen Ergebnisse wurden während der vorigen Förderperiode nur zum Teil analysiert. Diese Arbeit wurde am Anfang der jetzigen Förderperiode zu Ende geführt. Dabei wurde aus den vorhandenen NEXAFS-Spektren die Orientierung der Benzoesäure ermittelt und mit Ergebnissen von quantenmechanischen Rechnungen verglichen.² Auch die Abhängigkeit der gefundenen azimutalen Ausrichtung der BZ-Moleküle auf dem Ni(110)-Einkristall von der Temperatur wurde aus den spektroskopischen Daten abgeleitet. Die Ergebnisse wurden dazu benutzt, um die Röntgenabsorptionsmikroskopiedaten für BZ auf dem Ni-Polykristall zu analysieren.³ Aufgrund dieser Analyse haben wir die allgemeine Anwendbarkeit der LDK für die Untersuchung der Adsorbatsysteme und Polymerproben geprüft, die Empfindlichkeit und mögliche Kontraststärke abgeschätzt und die für die Röntgenabsorptionsmikroskopie mit LDK nötigen experimentellen Voraussetzungen diskutiert.⁴

2. Vorbereitende Experimente für die Abbildung der lokal modifizierten selbst-aggregierenden Monolagen

Eine der Hauptziele des Forschungsvorhabens war die Untersuchung der lokal modifizierten selbstaggregierenden organischen Monolagen (SAMs⁵). Durch diese Modifikation soll die molekulare Struktur, die chemische Reaktivität, und die Benetzbarkeit von SAMs durch

Elektronenbestrahlung gezielt verändert werden, um die lateral veränderten SAMs als lithographische Resist oder als Templat für die Ankopplung von organischen Molekülen oder Metalladsorbaten einzusetzen. Zur Bestrahlung werden niederenergetischen Elektronen verwendet. Bei großflächiger Bestrahlung mit einer konventionellen Elektronenkanone wird die laterale Strukturierung durch Verwenden einer Maske (z.B. Elektronenmikroskopie-Netz) erzeugt. Eine alternative Möglichkeit bietet eine Feldemissionsquelle, die entlang der SAM-Oberfläche bewegt wird und so durch die gesteuerte Elektronenemission Strukturen in den organischen Film schreibt. Vor kurzem konnte demonstriert werden, daß auf diese Art und Weise Strukturen mit der charakteristischen Größe von einigen zehn Nanometer erzeugt werden können.⁶

Je nach der technologischen Fragestellung können unterschiedliche SAM-Resists verwendet werden. Um die durch die Elektronenbestrahlung in diesen Resisten erzeugten Strukturen mit Photoelektronen- oder Röntgenabsorptionsmikroskopie abzubilden, braucht man detaillierte Kenntnisse über die bestrahlungsinduzierten Veränderungen an diesen Materialien. Wir haben spektroskopische Untersuchungen der Modifikation von unterschiedlichen potentiellen SAM-Resists durch die Elektronenbestrahlung durchgeführt. Das Verhalten dieser SAMs gegenüber der Elektronenbestrahlung wurde mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie) und Photoelektronenspektroskopie (XPS) verfolgt. Der Schwerpunkt lag auf den konventionellen Alkanthiolate-SAMs (AT-SAMs),⁷⁻⁹ wobei auch gezielt modifizierte AT SAMs^{10,11} und aromatische SAMs^{12,13} untersucht wurden. Sowohl die Bestrahlung als auch die Charakterisierung wurden in-situ durchgeführt, wodurch Folgereaktionen mit Bestandteilen der Luft gezielt ausgeschlossen wurden.

Es wurde gezeigt, daß bei den konventionellen AT-SAMs sowohl die Alkylketten als auch die Schwefelkopfgruppen durch Elektronenbestrahlung modifiziert werden. Unter anderen wurde festgestellt, daß die Konformation und die Orientierung der kettenartigen Moleküle im Alkanthiolat-Film sehr empfindlich bezüglich der Elektronenbestrahlung sind. Es wurde die Spaltung von C-H, C-C und Substrat-Schwefel-Bindungen, die Bildung von C=C-Doppelbindungen und die Entstehung neuer Schwefel-Spezies nachgewiesen. Durch Funktionalisierung konventioneller AT-Einheiten mit sehr hydrophoben perfluorierten ("CF₂") Kohlenwasserstoffketten konnten neue Resists geschaffen werden, bei denen das Benetzungsverhalten leicht variiert werden kann, da die "CF₂"- Ketten durch die Elektronenbestrahlung stark angegriffen werden.¹⁰ Durch die Spaltung der C-C und C-F-Bindungen findet im "CF₂"-Teil teilweiser fluoriertes Alkanthiol-SAMs (TFAT-SAMs) eine ausgeprägte Fluorverarmung statt. In weiteren Experimenten wurde festgestellt, daß die Empfindlichkeit eines AT SAMs gegenüber der Elektronenbestrahlung durch die Einbindung von Substituenten, insbesondere Thioether- und Sulfon-Gruppen, deutlich (um etwa 30%) gesteigert werden kann.¹¹

Durch alle diese Prozesse ändern sich die Beiträge der organischen Schicht sowohl in XPS- als auch in NEXAFS-Spektren (siehe typische Übersicht-XPS-Spektrum und C1s NEXAFS-Spektrum von einem unberührten AT SAM auf Au in Abb. 1). Man muß jedenfalls berücksichtigen, daß bei dem Versuch die entsprechenden Linien in der XPS- oder NEXAFS-Mikroskopie für die Abbildung der bestrahlten Bereiche auszunutzen, die SAM-Signale mit den Substratbeiträgen überlappen. Sobald man bei der XP-Mikroskopie (XPM) eine bestimmte kinetische Energie, und entsprechend eine bestimmte Bindungsenergie, für die detektierenden Photoelektronen einstellt, oder bei der NEXAFS-Mikroskopie eine bestimmte Photonenenergie bei einer Resonanzanregung auswählt und den Zerfall des angeregten Zustandes verfolgt, wird das Gesamtsignal von dem SAM und Substrat aufgenommen. Aus diesem Grund können wirklich drastische bestrahlungsinduzierte Änderungen des S 2p XP-Signals der AT-Kopfgruppe für die XPM-Abbildung nicht genutzt werden, weil das S 2p Doublette (bei ~162 eV, nicht sichtbar in Abb. 1) viel kleiner als der von dem Substrat stammenden Untergrund ist. Auch die Intensitätsänderungen bei dem größeren C 1s XP

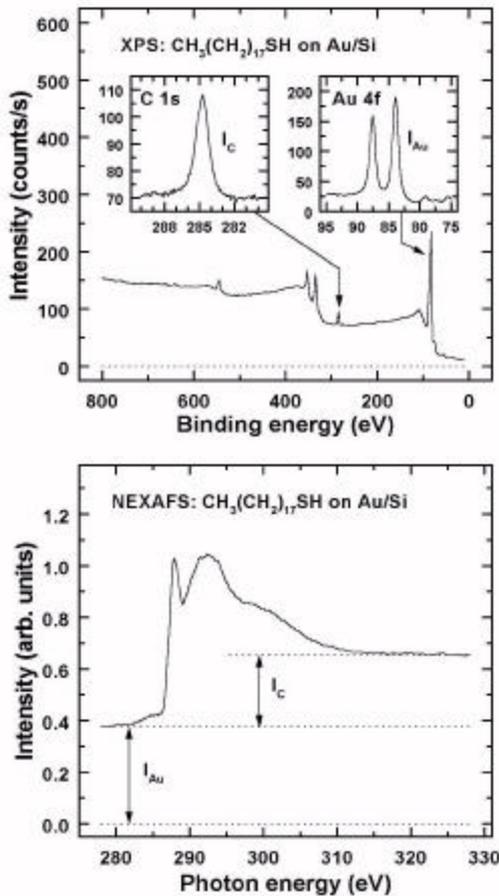


Abb. 1. Übersicht-XP und C1s NEXAFS Spectren für SAMs von Oktadekanthiol auf Au. Die SAM- und Substrat-Beiträge sind markiert.

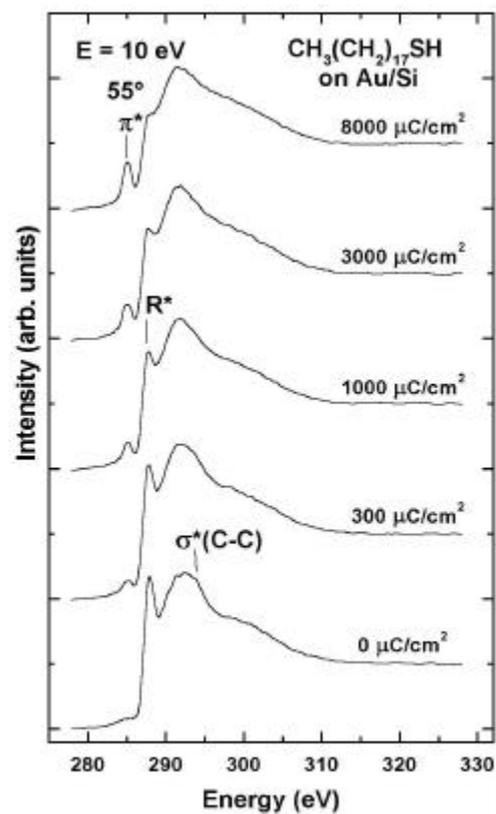


Abb. 2. C1s NEXAFS Spektren von unberührten und bestrahlten SAMs von Oktadekanthiol auf Au.

Signal der Alkylkette (~285 eV, siehe Abb. 1) betragen bei der starken Bestrahlung nur etwa 10-12%, obwohl das Signal selbst sich stark (bis 50%) ändert. Ausgeprägte Änderungen (35-40%) wurden nur auf der Position der F 1s Emission (~688 eV) in TFAT SAMs beobachtet.

Anderes sieht es bei der Röntgenabsorptionmikroskopie aus. Drastische Änderungen der NEXAFS-Spektren (Abb. 2-4) und der viel kleinere unelastische Untergrund (Abb. 1) versprechen stärkere Kontraste als bei XPM. In AT SAMs beträgt der Unterschied der PEY-Elektronenausbeute (PEY - partial electron yield) für die unbestrahlten und stark bestrahlten Bereiche etwa 20-35%, wenn man die Photonenenergie mit der Anregungsenergie der charakteristischen R*- und σ^* C-C Resonanzen an der C 1s Absorptionskante abstimmt. Einen noch stärkeren Kontrast (50-55%) erreicht man bei den TFAT SAMs, wenn man die starken σ^* C-C oder σ^* C-F Resonanzen (siehe Abb. 3) für die Röntgenabsorptionmikroskopie-Abbildung ausnutzt. Auch die π^* Resonanz kann zur Messung hingezogen werden (Abb. 2-3), aber der entsprechende Kontrast zwischen bestrahlten und unbestrahlten SAM-Bereichen wird nicht mehr als 10-15% betragen. Eine zusätzliche Option bietet der LD-Kontrast, der in gegebenem Fall in zwei unterschiedlichen Formen benutzt werden kann. Eine Möglichkeit ist es den Einfallswinkel des Synchrotronlichts so zu wählen, daß die gewählte Resonanz aufgrund der parallelen Ausrichtung des elektrischen Feldvektors und des Übergangsdipolmoments des Molekülorbitals die maximale Intensität hat. Dann werden auch die bestrahlunginduzierten Änderungen maximal sein, und man kann den Kontrast wesentlich (um etwa 20-30%) verstärken. Eine andere Möglichkeit ist ein direkter Vergleich der bei unterschiedlichen Einfallswinkeln aufgenommenen Bilder. Zum Beispiel, bei der R* oder σ^* C-C Resonanzabbildung in einem unbestrahlten AT SAMs sollen die Intensitätsunterschiede

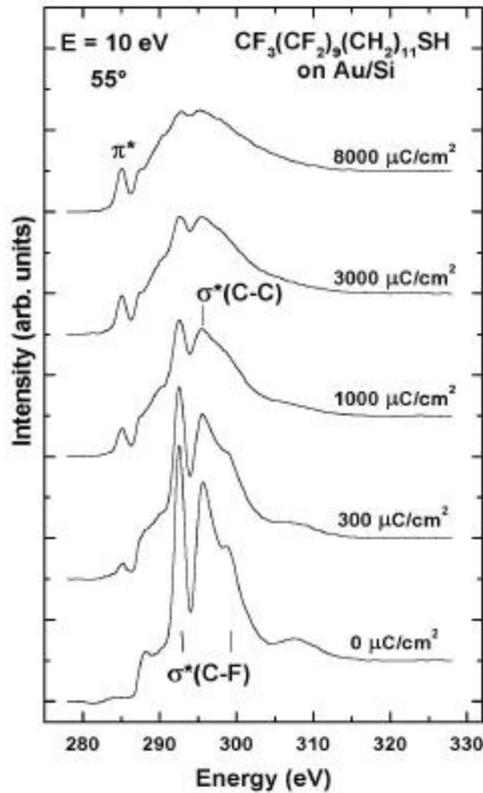


Abb. 3. C1s NEXAFS Spektren von unberührten und bestrahlten SAMs von $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ auf Au.

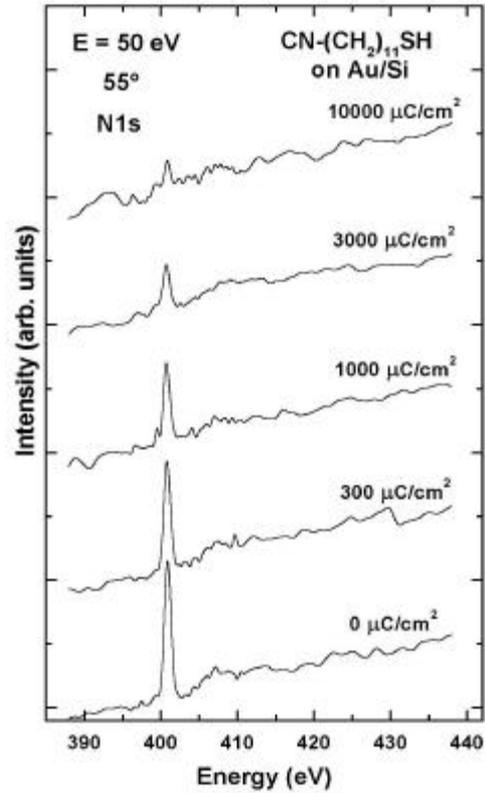


Abb. 4. N1s NEXAFS Spektren von unberührten und bestrahlten SAMs von $\text{CN}-(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ auf Au. Die ausgeprägte π^* Resonanz kann für die mikroskopische Abbildung benutzt werden, um die bestrahlten und unbestrahlten Bereiche aufzulösen.

der PEY-Elektronenausbeute bei der Variation des Einfallswinkels des Lichts von 90° auf 20° etwa 25-40% betragen, wobei keine Intensitätsunterschiede bei den stark bestrahlten Filmen auftreten sollen, da die molekulare Ordnung in Folge der Bestrahlung verloren geht.

3. XPM- und Röntgenabsorptionmikroskopie-Experimente an strukturierten SAMs

Wegen der technischen Probleme mit dem VG Escascope konnten die XPM- und Röntgenabsorptionmikroskopie-Experimente an durch die Elektronenbestrahlung strukturierten SAMs nicht im geplanten Umfang durchgeführt werden. Die Experimente wurden aber in einem beschränkten Umfang an strukturierten AT- und TFAT-Proben mit dem Zonenplatte-Röntgenabsorptionmikroskop an SRRC in Hsinchu, Taiwan realisiert.¹⁴ Dabei stellte sich heraus, daß diese Proben einen guten XPM-Kontrast aufweisen, sobald man das Au 4f Signal zu der Abbildung benutzt. Dagegen gab es bei dem C 1s Signal im XPM-Betriebsmodus nur einen kleinen Kontrast (wie aus den spektroskopischen Voruntersuchungen erwartet), was durch den inelastischen Au 4f Untergrund zu erklären ist. In voller Übereinstimmung mit den spektroskopischen Voruntersuchungen konnten wir bei Wechsel von XPM- zu der Röntgenabsorptionmikroskopie den Kontrast deutlich verbessern und die bestrahlten und unbestrahlten SAM-Bereiche mit dem C KLL Signal (an der Adsorptionskante) abbilden. Leider war wegen der konstruktiven Einschränkungen der Monochromatorsteuerung die Anregung in Resonanz-Zustände nicht möglich, sonst hätte der Röntgenabsorptionmikroskopie-Kontrast weiter verbessert werden können.

Ein interessanter Befund war, daß die bestrahlten Bereiche in der AT SAM ein deutlich niedrigeres Au 4f Signal und einen höheren C 1s Signal als die unbestrahlten Bereichen aufweisen, obwohl es umgekehrt erwartet wird. Das läßt sich durch eine höhere chemische

Reaktivität der bestrahlten Bereichen erklären, was dazu führt, daß kohlenstoffhaltige Moleküle während der Luftexposition auf diesen Bereichen adsorbieren. Diese Vermutung wurde durch die XPM-Experimente an TFAT SAMs bestätigt, in denen man die Signale der SAM von denen der kohlenstoffhaltigen Moleküle trennen konnte.

4. Orientierung der molekularen Orbitale auf Polyimidoberflächen

Weitere Anwendungen vom Röntgenabsorptionmikroskopie mit LDK sind Systeme, bei denen die bevorzugte Orientierung von Molekülorbitalen eine Fragestellung ist. Ein technisch relevantes System sind Polyimidoberflächen, die in LCD-Flachbildschirmen angesetzt werden. Durch anisotrope Orientierung der Moleküle auf der Polyimidoberflächen werden an das Polyimidsubstrat angekoppelte Flüssigkristallmoleküle orientiert. Ihre Lichttransparenz kann dann mit Hilfe einer angelegten Spannung gesteuert werden. In Zusammenarbeit mit Prof. Y. Ouchi (Department of Chemistry, Nagoya University, Japan) haben wir winkelaufgelöste NEXAFS Messungen an dünnen Filmen von mit linear polarisiertem UV-Licht bestrahlten Polyimiden durchgeführt. Die UV-Bestrahlung ist eine neue Methode (bezüglich des heutzutage fast ausschließlich verwendeten Reibungsverfahrens), um eine bevorzugte Orientierung der Moleküle auf der Polyimidoberfläche durch eine anisotrope Bindungsspaltung zu erzeugen.

Die Messungen wurden an den C1s-, N1s- und O1s-Absorptionskanten durchgeführt. Um die gesuchte bevorzugte Orientierung nachzuweisen, war es notwendig, nicht nur die polare, sondern auch die azimutale Orientierung der Probe zu variieren. Wir konnten zeigen, daß die Anisotropie in der Orientierung (*dichroic ratio*) sich mit der UV-Beleuchtung drastisch ändert. Bei kurzer Belichtung beobachteten wir einen raschen Anstieg des Orientierungsgrades, wogegen bei längerer Exposition die Orientierung verringert wurde. Dieser Orientierungsverlust ist auf die vollständige Zerstörung des Polyimids im Oberflächenbereich zurückzuführen. Bei optimaler UV-Dosis ergibt sich ein dichroistisches Verhältnis von 9-10%. Zusätzlich wurden die Unterschiede im Orientierungsgrad als Funktion des Abstandes von der Polyimidoberfläche untersucht. Das größte dichroistische Verhältnis und stärkste Dosis-Abhängigkeit wurden auf der Polyimidoberfläche gefunden. In nachfolgenden Experimenten, die von unseren japanischen Kollegen in Japan durchgeführt wurden, wurde eine gute Übereinstimmung des Ordnungsparameters der auf die bestrahlten Polyimidoberflächen angebrachten Flüssigkristalle mit den gemessenen dichroistischen Verhältnissen ermittelt.

Insgesamt zeigen die NEXAFS-Messungen, daß sich die mit dem linear polarisierten UV-Licht bestrahlten Polyimidoberflächen sich als Objekt für Röntgenabsorptionmikroskopie mit LDK gut eignen. Daß der mikroskopische Einsatz zusätzliche Informationen bezüglich der spektroskopischen Messungen bringen kann, zeigen vor kurzem durchgeführte PEEM-Experimente an geriebenen Polyimidoberflächen.¹⁵

5. Mikrospektroskopie- und Spektromikroskopie-Experimente an Polykarbonat-CD

Eins der wichtigsten Ziele des Projektes war, die neu entdeckten Kontrastmechanismen für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen von chemischen Strukturen in Nanometer-Bereich einzusetzen. Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. H. Ade (North Carolina University) und Fa. Bayer haben wir solche Experimente an von der Fa. Bayer hergestellten Kompaktdisks (CD) aus Polykarbonat (PK) durchgeführt. Die Messungen wurden an dem X1A Monochromator an der National Synchrotron Light Source (NSLS) am Brookhaven National Laboratory (BNL) in Brookhaven, USA, durchgeführt, da nur dort die für diese Experimente nötigen experimentellen Voraussetzungen gegeben sind. An unterschiedlichen Stellen der PK-CD wurden ultradünne Schnitte gemacht und die molekulare Homogenität und Anordnung der PK-Ketten in den entsprechenden Bereichen mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektromikroskopie und Mikrospektroskopie in Transmission untersucht.

Bei den NEXAFS-Mikrospektroskopieexperimenten wurden die Röntgenabsorptionsspektren von einigen wenigen, relativ großen (etwa 5 μm in Durchmesser) Bereichen gemessen und mit einander verglichen. Dadurch konnten chemische Inhomogenitäten ermittelt werden. Es wurden auch die Spektren bei unterschiedlicher Orientierung des elektrischen Feldvektors bezüglich der Probe gemessen und miteinander verglichen, um Orientierungseffekte nachzuweisen. Bei der Röntgenabsorptionmikroskopie-Experimenten an den PK-CD-Ausschnitten wurde die Photonenenergie so gewählt (285.2 eV), daß sie der Anregung von Elektronen des C 1s Rumpfniveaus in die unbesetzten π_1^* -Zustände der Phenylringe entspricht (die strukturelle Einheit des Polykarbonats enthält zwei Phenylringe). Die entsprechende Resonanz dominiert im Röntgenabsorptionsspektrum des Polykarbonats und war deshalb die geeignete Wahl, um mögliche chemische Inhomogenitäten oder Ausrichtungen der PK-Ketten nachzuweisen.

Die Ergebnisse der Röntgenabsorptionmikroskopie- und Spektromikroskopie-Experimente stimmen miteinander überein. Die Daten belegen, daß die untersuchten PK-CDs auf der Skala von einigen zehn Nanometer chemisch und strukturell homogen sind. Die Bildung von kristallinen Bereichen mit der Größe mehr als 20-30 nm kann ausgeschlossen werden. Es wurde auch nachgewiesen, daß keine bevorzugte Ausrichtung der PK-Ketten im Inneren der CD stattfindet. Eine begrenzte Ausrichtung der PK-Ketten konnte nur an der CD- Oberfläche beobachtet werden, was mit den Ergebnissen der bei der Fa. Bayer durchgeführten optischen Messungen (mit wesentlich schlechterer lateraler Auflösung und ohne Information über die Richtung) übereinstimmt. Das Ausmaß der Ausrichtung, bei der die Phenyl-Ringen sich bevorzugt parallel zu der Oberfläche anordnen, beträgt etwa 10%.

Diese Experimente zeigen, daß die Röntgenabsorptionmikroskopie und insbesondere der Lineardichroismuskontrast für die Untersuchungen von chemischen Nanostrukturen und/oder chemischen und strukturellen Inhomogenitäten in organischen Proben erfolgreich und für individuelle Fragestellungen eingesetzt werden können. Am Beispiel der von der Fa. Bayer hergestellten Polykarbonat-CD konnte die praktische Anwendbarkeit der Methode demonstriert werden.

-
1. H. Ade and B. Hsiao, *Science* **262** 1427 (1993).
 2. M. Neuber, M. Zharnikov, J. Walz, A. Schertel, M. Grunze, *Surf. Rev. Lett.* **6**, 53 (1999).
 3. M. Zharnikov, M. Neuber, M. Grunze, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **98-99**, 25 (1999).
 4. M. Zharnikov, M. Neuber, *Surf. Sci.* **464**, 8 (2000).
 5. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic Press, Boston, 1991); *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
 6. B. Völkel, A. Götzhäuser, H. U. Müller, C. David, and M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 2877 (1997).
 7. H.U. Müller, M. Zharnikov, B. Volkel, A. Schertel, P. Harder, and M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7949 (1998).
 8. M. Zharnikov, S. Frey, A. Götzhäuser, W. Geyer, and M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3163 (1999).
 9. M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, M. Grunze, *Langmuir* **16**, 2697 (2000).
 10. S. Frey, K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1979 (2000).
 11. K. Heister, S. Frey, A. Götzhäuser, A. Ulman, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **103**, 11098 (1999).
 12. W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2401 (1999).
 13. W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mater.* **12**, 805 (2000).
 14. R. Klausner, I.-H. Hong, T.-H. Lee, G.-C. Yin, D.-H. Wei, K.-L. Tsang, T. J. Chuang, S.-C. Wang, S. Gwo, M. Zharnikov, and J.-D. Liao, *Zone-plate-based scanning photoelectron microscopy at SRRC: performance and applications*, *Surf. Rev. Lett.*, eingereicht.
 15. A. Cossy-Favre, J. Diaz, Y. Liu, H.R. Brown, M.G. Samant, J. Stöhr, A.J. Hanna, S. Anders, and T.P. Russel, *Macromolecules* **31** (1998) 4957.

- der voraussichtliche Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses und der Erfahrungen

Die durchgeführten Arbeiten haben zur Entwicklung der konventionellen und vor allem der "chemischen" Lithographie mit SAM-Resists wesentlich beigetragen. Die Ergebnisse eröffnen neue Perspektiven für die Forschung, die Sensorik (vor allem im Bereichen Biologie und Life Science) und Mikroelektronik.

Die Verwendung des Lineardichroismuskontrastes in Röntgenabsorptionmikroskopie zeigt neue Möglichkeiten für die Charakterisierung dünner organischer Filme und Polymere sowohl in wissenschaftlichen als auch in industriellen Bereichen auf.

Parallel zu den Röntgenadsorptionmikroskopie- und Photoelektronenmikroskopie-Betriebsmodi ist es uns gelungen, die Elektronenbeugungsmikroskopie (LEEM) in Rahmen des konventionellen Spektromikroskopes (VG Escascope) zu realisieren, was auch von anderen Gruppen genutzt werden kann. Die Kombination von unterschiedlichen Mikroskopiearten erlaubt eine komplementäre Untersuchung der relevanten Proben.

Es wurde gezeigt, daß die Bestrahlung mit UV-Licht eine alternative Methode hinsichtlich des heutzutage verwendeten Reibungsverfahrens zur Orientierung der Polyimidoberflächen ist. Dieser Befund ist von praktischer Bedeutung.

- des während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekanntgewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Durch die Entwicklung von neuen Photoelektronenmikroskopen und Röntgentransmission-Mikroskopen (ALS, Berkeley und NSLS, Brookhaven, USA) wurde es möglich, die Röntgenabsorptionmikroskopie (auch mit LDK) an "Bulk"-Proben im Nanometer-Bereich zu betreiben. Wir haben mit dieser Gruppe Kontakt aufgenommen, eine Zusammenarbeit vereinbart und gemeinsame Experimente bei NSLS durchgeführt.

Mit der Hilfe der Röntgenabsorptionmikroskopie mit LDK ist es vor kurzem einer Gruppe (Schweiz/USA) gelungen, die bevorzugte Orientierung der molekularen Orbitale auf geriebenen Polyimidoberflächen abzubilden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich eine geeignete Anlage für die Röntgenabsorptionmikroskopie-Untersuchungen an dünnen organischen Filmen, strukturierten SAMs und entsprechenden zweidimensionalen chemischen Strukturen an der ALS (LBNL) in Berkeley, USA vorhanden ist. Wir haben mit den Betreuern dieser Anlage Kontakt aufgenommen, um eine Zusammenarbeit zu organisieren. Die ersten gemeinsamen Messungen sollen im November 2001 im Rahmen des nachfolgenden BMBF-Projektes stattfinden.

Schlussbericht - Liste der Veröffentlichungen

Liste der Veröffentlichungen der Ergebnisse in referierten Fachzeitschriften

1. M. Zharnikov, M. Neuber, and M. Grunze, *Photoelectron diffraction imaging of microcrystallites on the surface of a Ni polycrystal*, Surf. Rev. Lett. 5 (1998) 501-513.
2. H. U. Müller, M. Zharnikov, B. Volkel, A. Schertel, P. Harder, M. Grunze, *Low energy electron induced damage in hexadecanethiolate monolayers*, J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 7949-7959.
3. M. Zharnikov, S. Frey, A. Götzhäuser, W. Geyer, M. Grunze, *Modification of alkanethiolate monolayers on Au-substrates by low energy electron irradiation: Alkyl chains and the S-Au interface*, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 3163-3171.
4. M. Neuber, M. Zharnikov, J. Walz, A. Schertel, M. Grunze, *The adsorption geometry of benzoic acid on Ni(110)*, Surf. Rev. Lett. 6 (1999) 53-75.
5. M. Zharnikov, M. Neuber, M. Grunze, *Novel contrast mechanisms in photoelectron microscopy*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 98-99 (1999) 25-40.
6. W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Electron induced cross-linking of aromatic self-assembled monolayers: negative resists for nanolithography*, Appl. Phys. Letters 75 (1999) 2401-2403.
7. K. Heister, S. Frey, A. Götzhäuser, A. Ulman, M. Zharnikov, *An enhanced sensitivity of self-assembled monolayers to electron irradiation through the incorporation of a sulfide entity into alkyl chains*, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 11098-11104.
8. M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, M. Grunze, *Modification of alkanethiolate monolayers by low energy electron irradiation: Dependence on substrate and on length and isotopic composition of alkyl chains*, Langmuir 16 (2000) 2697-2705.
9. R. Dahint, M. Zharnikov, M. Himmelhaus, A. Götzhäuser, *Trendbericht: Modifizierung und Strukturierung von Oberflächen*, Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium 48 (2000) 321-325.
10. S. Frey, K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, *Modification of semifluorinated alkanethiolate monolayers by low energy electron irradiation*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 1979-1987; 2 (2000) 3721 (erratum).
11. W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Generation of surface amino groups on aromatic self-assembled monolayers by low energy electron beams – A first step towards chemical lithography*, Adv. Mater. 12 (2000) 805-808.
12. M. Zharnikov, M. Neuber, *Characterization of adsorbate ensembles by X-ray linear dichroism microscopy*, Surf. Sci. 464 (2000) 8-22.