

Chemical Contrast Imaging: Die Abbildung chemischer Kontraste mit dem Rasterkraftmikroskop

Andreas Pfrang, Matthias Müller, Thomas Schimmel,
Universität Karlsruhe (AP & CFN) und Forschungszentrum Karlsruhe (INT)

Rasterkraftmikroskope haben sich von Instrumenten der Grundlagenforschung zu industrietauglichen Oberflächen-Analysegeräten entwickelt. Bei heterogenen Proben wird jedoch häufig neben der Topographie auch eine Kartierung lokaler chemischer Oberflächeneigenschaften benötigt. Dies gelingt mit einem unlängst patentierten Verfahren, das mittlerweile kommerziell verfügbar ist [1] und viele neue Anwendungsgebiete eröffnet.

1 Messtechnik für die Nanometerskala

Um erfolgreiche Forschung und Entwicklung im Bereich der Nanotechnologie zu betreiben, müssen geeignete Messmethoden entwickelt werden, die eine möglichst umfassende Charakterisierung der Eigenschaften von Nanostrukturen erlauben. So ist die Untersuchung von Werkstoffoberflächen und elektronischen Bauelementen auf der Mikrometer- und Nanometerskala von zunehmender technischer Bedeutung. Beispiele dafür sind heterogene Werkstoffe, Oberflächenrauheitsmessungen oder die Untersuchung mikro- und nanostrukturierter Systeme, etwa in der Halbleiterindustrie. Dabei gilt es, nicht nur die dreidimensionale Oberflächenstruktur mit hoher

Auflösung abzubilden, sondern auch lokale Materialeigenschaften zu untersuchen sowie Materialinhomogenitäten und chemische Kontraste ortsaufgelöst zu erkennen.

Konventionelle Untersuchungsverfahren stoßen dabei zunehmend an ihre Grenzen. Hier erlauben es die Rastersondenverfahren, Materialien mit einer räumlichen Auflösung bis hinab in den atomaren Bereich zu untersuchen [1-5]. Bei der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) wird die Oberfläche nach dem Prinzip eines ultrafeinen Profilmeters mit einer idealerweise atomar feinen Spitze Zeile für Zeile abgetastet (**Bild 1**). Der mikroskopische Balken (Cantilever), der die Spitze trägt, wird dadurch leicht ausgelenkt. Seine verspiegelte Rückseite wird mit einem fokussierten Laserstrahl

beleuchtet, dessen Reflexion z.B. ein Quadrantendetektor erfasst. Höhenunterschiede auf der Oberfläche rufen somit über Verbiegung des Cantilevers Auslenkungen des Lichtflecks auf dem Detektor hervor. Doch nicht nur die Probentopographie kann so erfasst werden. Vielmehr bietet die Kombination der rein topographischen Rasterkraftmikroskopie mit unter-

2 Verfahren zur Abbildung mit chemischem Kontrast

Das neu entwickelte und zum Patent angemeldete Verfahren des *Chemical Contrast Imaging* [6] nutzt eine hochfrequente Oszillation von Spitze und Probe relativ zu einander mit oft nur wenigen Atomdurchmessern Amplitude, um kleinste Variationen in der Spitze-Probe-Wechselwirkung nachzuweisen und damit feinste Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit mit Ortsauflösung im Nanometerbereich abzubilden. Selbst wenn nur ein Bruchteil der obersten Atomlage lokal chemisch modifiziert ist, lassen sich solche ortsabhängigen Variationen meist mühelos nachweisen. Simultan werden dabei zwei Bilder aufgenommen: (i) das Bild der dreidimensionalen Oberflächentopographie und (ii) das Bild des chemischen Kontrasts. Topographischen Strukturen können so

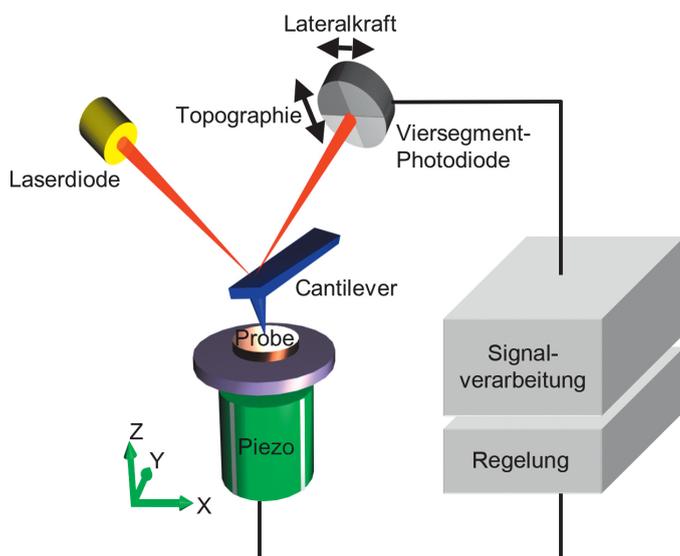


Bild 1: Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops

schiedlichen zusätzlichen AFM-basierten Messmethoden wie etwa der Elastizitätsmikroskopie, der Adhäsions- und der Reibungsmikroskopie in einem Messgerät zugleich die Möglichkeit, simultan unterschiedliche Informationen über die Probenoberfläche mit Auflösungen im Nanometer-Bereich zu erfassen. Neben der Topographie können so Struktur und Aufbau heterogener Materialien wie z.B. Polymergemische und Komposit-Werkstoffe untersucht werden. Wir zeigen im Folgenden, wie mit einem neuartigen Verfahren chemische Reaktionen in situ und in Echtzeit verfolgt und geringste chemische Veränderungen an Werkstoffoberflächen ortsaufgelöst nachgewiesen werden können.

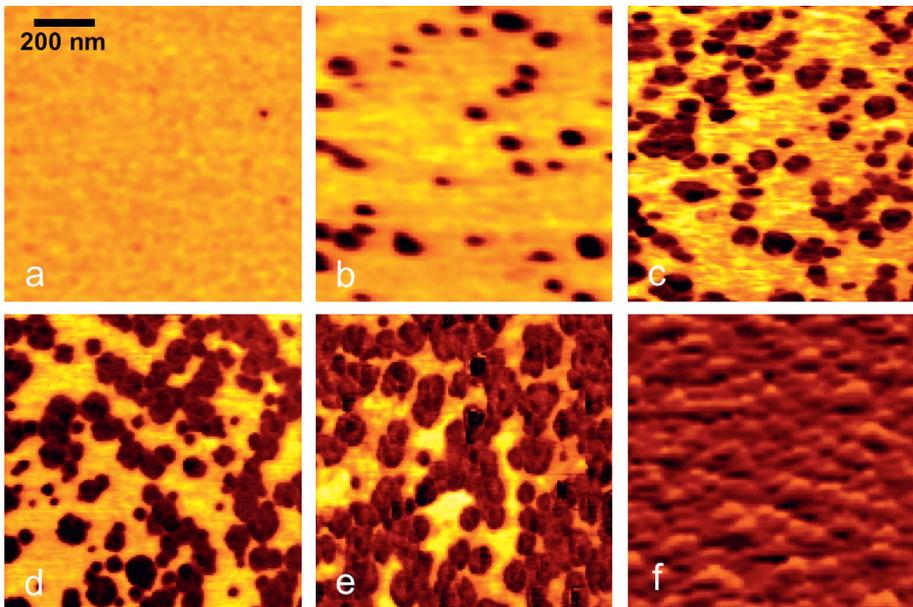


Bild 2: Wachsende Kohlenstoffschicht (dunkel) auf Silizium (hell), kontrastiert mit dem Verfahren des Chemical Contrast Imaging

unmittelbar Variationen in der Oberflächenzusammensetzung und den Oberflächeneigenschaften zugeordnet werden.

Aus der langen Liste möglicher Anwendungsgebiete seien hier nur wenige Beispiele aufgezählt:

- Chemische Oberflächenprozesse können direkt und ortsaufgelöst verfolgt werden, und die Güte und Homogenität oder auch Schwachpunkte und Fehlstellen bei Beschichtungs- und Oberflächenveredlungsprozessen können ortsaufgelöst bis hinab zur Nanometerskala beurteilt werden. Gleiches gilt für die Untersuchung von Korrosionsprozessen.
- Im Bereich der Tribologie können Verschleißprozesse quantitativ untersucht und lokale Inhomogenitäten in den Materialeigenschaften nachgewiesen werden.
- Bei Kompositen und Nanokompositen kann nachgewiesen werden, wo sich die eine und wo die andere Materialkomponente an der Oberfläche befindet.
- Abscheidungen von Fremdstoffen auf Oberflächen, wie sie im Produktionsprozess häufig zu beobachten sind, verändern die Oberflächeneigenschaften und beeinflussen oft selbst in geringsten Mengen stark die nachfolgenden Reaktionsschritte. Solche Abscheidungen von Fremdstoffen auf Oberflächen lassen sich selbst bei Ausdehnungen von nur wenigen Nanometern noch gut nachweisen und bildgebend darstellen.

3 Anwendungsbeispiel: Kohlenstoff-Inseln auf Silizium

Kohlenstoffschichten spielen technisch eine große Rolle als chemisch inerte und mechanisch stabile Schutzschichten, aber auch als Gleit- und Schmierschichten. Die Untersuchung der Wachstumsprozesse, der Homogenität und Qualität sowie der lokalen Eigenschaften solcher ultradünner Kohlenstoffschichten ist von großer Bedeutung für deren technische Anwendung, etwa in der Mikrotechnik.

Bild 2 zeigt die Abscheidung ultradünner Kohlenstoffschichten mit Dicken im Nanometerbereich auf einem Siliziumwafer. Die Abscheidung erfolgte aus einem kohlenstoffhaltigen Gas (Methan) bei ca. 1100°C. Die Bildsequenz zeigt unterschiedliche Stadien der Abscheidung mit von (a) bis (f) zunehmendem Bedeckungsgrad der Siliziumoberfläche durch die Kohlenstoff-Inseln. Diese sind in den *Chemical-Contrast-Imaging*-Bildern leicht als dunkle Inseln auf dem hell abgebildeten Silizium-Substrat zu erkennen. Während im ersten Bild (a) die weitgehend freie Siliziumwafer-Oberfläche mit ersten einzelnen, sehr kleinen Kohlenstoff-Inseln (Durchmesser 10 bis 35 nm) zu sehen ist, finden sich im zweiten und dritten Bild (b, c) bereits zahlreiche Kohlenstoff-Inseln mit Durchmessern von 30 bis 80 nm. Mit steigendem Bedeckungsgrad (d, e) finden sich zunehmend Aggregate solcher Inseln mit Gesamtdurchmessern bis 180 nm. Im Bild (e) ist die Silizium-Oberfläche bereits in erheblichem Maße, im Bild (f) vollständig mit Kohlenstoff bedeckt. Die Unterscheidung

zwischen der Silizium-Oberfläche und der Kohlenstoffschicht erfolgte im Rasterkraftmikroskop mit Hilfe des neuen Modus des *Chemical Contrast Imaging*, der eine klare Kontrastierung zwischen der Kohlenstoffschicht (dunkel) und dem Silizium (hell) erlaubt, selbst wenn die Dicke der Oberflächenschicht nur eine oder wenige Atomlagen beträgt und keine aussagekräftigen, korrelierenden Topografie-Details zu messen sind.

4 Fazit

Das *Chemical Contrast Imaging* stellt eine entscheidende Ergänzung der konventionellen AFM-Messmethoden dar, die eine Materialkontrastierung sowie kleinste chemische Oberflächenveränderungen durch physikalische und chemische Oberflächenprozesse erkennen lässt – Veränderungen, die mit konventionellen Methoden unsichtbar bleiben.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung der hier vorgestellten Arbeiten.

Literaturhinweise:

- [1] siehe www.breitmeier.de
- [2] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930
- [3] R. Kemnitzer, Th. Koch, J. Küppers, M. Lux-Steiner, Th. Schimmel, *Atomic-Scale Processes of Tribomechanical Etching Studied by Atomic Force Microscopy*, Invited Article in: B. Bhushan (ed.), *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between Macro- and Micro/Nanoscale Tribology*, NATO-ASI Series, Kluwer, Dordrecht, 2001, p. 495-502
- [4] H. Gliemann, Y. Mei, M. Ballauff, Th. Schimmel, *Adhesion of Spherical Polyelectrolyte Brushes on Mica: An in Situ AFM Investigation*, *Langmuir* 22, 7254-7259 (2006)
- [5] H. Gliemann, A.T. Almeida, D.F.S. Petri, Th. Schimmel, *Nanostructure formation in polymer thin films influenced by humidity*, *Surf. Interface Anal.* 39, 1-8 (2007)
- [6] M. Müller, Th. Schimmel, *Method and device for determining material properties*, PCT Patentanmeldung WO2006/097800 (2006)

Ansprechpartner:

Prof. Dr. Thomas Schimmel
 Universität Karlsruhe
 Institut für Angewandte Physik und DFG-Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN)
 D-76128 Karlsruhe
 Tel. 0721/608-3570
 Fax 0721/608-8480
 thomas.schimmel@physik.uni-karlsruhe.de
 Internet: www.schimmel-group.de

