

Diplomarbeit

# Rasterkraftmikroskopie-basierte Untersuchung photoreaktiver Polymerdünnschichten



Durchgeführt am  
Institut für Physik  
Montanuniversität Leoben, Österreich

von

**Abdellatif Jerrar**

Unter Betreuung von  
Ao. Univ. Prof. Dr. Christian Teichert  
Dipl.- Ing. Andreas Pavitschitz

begutachtet von  
Ao. Univ. Prof. Dr. Christian Teichert

Leoben, Juni 2011

**Für meine Familie**

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **Affidavit**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research by myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Für die Ermöglichung dieser Arbeit möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Christian Teichert ganz herzlich bedanken.

All meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe von Prof. Christian Teichert, die mich in irgendeiner Weise bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich einen Dank aussprechen. Dieser Dank gilt vor allem Dr. Markus Kratzer für die Einschulung in die Rasterkraftmikroskopie und die ständige Hilfsbereitschaft und Dipl. Ing. Andreas Pavitschitz für die besondere Unterstützung sowohl bei den Messungen als auch für die Begleitung während der ganzen Arbeit.

Weiters möchte ich mich bei Dr. Thomas Grießer und Dipl. Ing. Matthias Edler von der Gruppe von Prof. Wolfgang Kern, Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Proben bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch Hen Schütz, der mich sowohl in der Studienzeit als auch während der Diplomarbeit begleitet hat.

Ein ganz besonderer Mensch, dem ich an dieser Stelle meine große Liebe und meinen besonderen Dank aussprechen möchte, ist meine Frau Laila, die mir ihre liebevolle Unterstützung in unserer gemeinsamen Zeit gegeben und sich um unsere beiden Kinder Salah Eddin und Inas gekümmert hat.

## Abstract

Organic materials gain importance in semiconductor technology and have been used for various applications in recent years (e.g., transistors based on conductive polymers, organic light emitting diodes, and solar cells). A major reason for this is the possibility to fabricate organic materials (especially organic thin films) with metallic, semiconductive, and isolating properties. In this work, two different kinds of organic thin films have been investigated utilizing atomic force microscopy (AFM) based methods.

A polyaniline derivative, fabricated via formylation with subsequent separation of the formyl-group, was illuminated through a mask with micrometer structures. The consecutive exposure to hydrochloric acid vapor resulted in conductive, p-doped areas in the illuminated regions. Utilizing conductive atomic force microscopy (C-AFM), an increased conductivity in the formerly illuminated areas could be demonstrated. Additionally, a work function difference between the illuminated and non-illuminated regions was verified using Kelvin probe force microscopy (KPFM). Using friction force microscopy (FFM), which also operates in contact-mode, like C-AFM, a qualitative increase in the friction coefficient of the illuminated areas was observed. The obtained results were always correlated to the simultaneously measured surface topography. Furthermore, topographical images of a sample fabricated via two photon absorption (TPA) were measured in the so called tapping-mode. There, stepped polymer cones with 0.4  $\mu\text{m}$  step height, becoming more flat towards the cone top were observed. The three dimensional shape of the structures could be quantified.

## Kurzfassung

Organische Materialien gewinnen in der Halbleitertechnik immer mehr an Bedeutung und fanden in den letzten Jahren ihren Weg in vielfältige Anwendungen (z.B. Transistoren aus leitenden Polymeren, organische Leuchtdioden und Solarzellen). Ein wichtiger Grund dafür ist die Möglichkeit, organische Materialien (vor allem organische Dünnschichten) mit metallischen, halbleitenden sowie isolierenden Eigenschaften herstellen zu können. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von organischen Dünnschichten mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) basierten Verfahren untersucht.

Das aus Polyanilin durch eine Formylierung und anschließende Abspaltung der Formylgruppe gewonnene Polyanilinderivat wurde unter Verwendung von - im Mikrometerbereich strukturierten - Masken belichtet und anschließend Salzsäuredampf ausgesetzt. Dies führte zu leitfähigen, p-dotierten Bereichen in den belichteten Probenbereichen. Mittels Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (C-AFM) konnte die Erhöhung der Leitfähigkeit in den belichteten Bereichen nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde mit der Kelvin Probe-Rasterkraftmikroskopie (KPFM) ein Unterschied in den Austrittsarbeiten zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen beobachtet. Durch die Verwendung der Reibungskraftmikroskopie (FFM), die ebenso wie C-AFM in Kontakt-Modus durchgeführt wird, wurde eine qualitative Erhöhung des Reibungskoeffizienten in den belichteten Bereichen festgestellt. Die gefundenen Ergebnisse wurden immer mit der gemessenen Oberflächentopographie in Korrelation gebracht.

Weiterhin wurden von einer mit zwei-Photonen-Absorption (TPA) hergestellten Probe Topographiebilder im sogenannten Tapping-Mode erstellt. Es konnten abgestufte Kegel mit zur Spitze hin flacher werdenden, etwa 0,4  $\mu\text{m}$  hohen Stufen im Polymer gefunden werden. Die dreidimensionale Form der Strukturen konnte quantifiziert werden.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	2
2. Grundlagen.....	3
2.1 Rastersondenmikroskopie (SPM).....	3
2.1.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	4
2.1.2 Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (C-AFM).....	5
2.1.3 Reibungskraftmikroskopie (FFM).....	6
2.1.4 Kelvin Sonden-Rasterkraftmikroskopie (KPFM) .....	7
2.2 Verwendete Geräte und Software .....	8
2.2.1 MFP-3D-System .....	8
2.2.2 DI-Multimode IIIa-AFM.....	9
2.2.3 Cantilever und Spitzen.....	11
2.2.4 AFM-Software .....	12
2.3 Untersuchte organische Dünnschichten.....	12
2.3.1 Poly-N-Formylanilin (PFANI) .....	12
2.3.2 Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethyl- ester) (PNDME) .....	14
3. Experimentelles .....	15
3.1 Probenherstellung.....	15
3.1.1 Poly-N-Formylanilin (PFANI) .....	15
3.1.2 Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethyl- ester) (PNDME) .....	16
3.2 AFM-Messungen .....	16
4. Ergebnisse und Diskussion .....	18
4.1 Poly-N-Formylanilin (PFANI) .....	18
4.1.1 Messungen mit dem DI-Multimode IIIa-AFM .....	18
4.1.2 C-AFM- und FFM-Messungen mit dem MFP-3D-AFM .....	31
4.1.3 KPFM-Messungen mit dem MFP-3D-AFM.....	34
4.2 Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester) (PNDME) .....	38
5. Zusammenfassung und Ausblicke .....	43
6. Abkürzungsverzeichnis .....	45
7. Abbildungsverzeichnis.....	46
8. Literaturverweise .....	48

# 1. Einleitung

Während der letzten Jahre haben organische Dünnschichten an Bedeutung für die Elektronikindustrie gewonnen (zum Beispiel: Leuchtdioden und Transistoren). Ein wesentliches Argument für Materialien dieser Klasse ist der geringe Energieaufwand für ihre Herstellung im Verhältnis zur Silizium-Halbleitertechnik. Daraus ergeben sich große mögliche Kostenreduktionen in den Herstellungsprozessen. Ein weiterer Vorteil ist die mögliche freie geometrische Gestaltung der gewünschten Bauteile, da mit organischen Halbleitern auch flexible Bauteile möglich sind. Seit Beginn der 1960er Jahre wurde weltweit nach elektrisch leitfähigen organischen Materialien gesucht. 1977 gelang es Alan Heeger, Alan MacDiarmid und Hideki Shirakawa, ein leitfähiges Polymer durch Joddotierung von Polyacetylen herzustellen [1]. Für diese Arbeit erhielten sie im Jahre 2000 den Nobelpreis für Chemie.

Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit, die Austrittsarbeit sowie die Morphologie der Oberfläche sind entscheidend für die Anwendung organischer Dünnschichten in Halbleiterbauelementen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Rasterkraftmikroskopie-Techniken verwendet, um zwei ausgewählte organische Materialien zu charakterisieren. Für die Untersuchung der aus Polyanilin als Ausgangsmaterial hergestellten Probe wurden folgende Rasterkraftmikroskopie-Unterarten verwendet: die Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie für die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit, die Reibungskraftmikroskopie zur Darstellung des Unterschieds in den Reibungskoeffizienten, und die Kelvin Sonden-Rasterkraftmikroskopie diente zur Charakterisierung der Austrittsarbeit der leitfähigen und der nichtleitfähigen Bereiche. Neben all diesen Eigenschaften stellt die Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten organischen Dünnschicht einen wesentlichen Parameter dar. Dafür wurde bei jeder Messung auch die Topographie abgebildet. Die verwendeten Techniken konnten den Unterschied in den einzelnen Eigenschaften zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen aufweisen.

Die zweite Probenart, eine mittels Zwei-Photonen-Absorption (TPA) hergestellte Probe, wurde mit der Rasterkraftmikroskopie im sogenannten Tapping-Mode untersucht, indem Topographiebilder erstellt wurden. Daraus wurden dreidimensionale Strukturen im Polymer quantifiziert, die die Form von abgestuften Kegeln haben. Diese, mit Stufenhöhen von etwa 0,4  $\mu\text{m}$ , werden in Richtung Spitze immer flacher.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Rastersondenmikroskopie (SPM)

Der Begriff Rastersondenmikroskopie (engl. SPM für Scanning Probe Microscopy) steht für eine Technik im Bereich der Oberflächenanalytik. Damit werden im Allgemeinen alle Arten von Mikroskopie bezeichnet, bei denen die Bilderzeugung über eine Wechselwirkung zwischen einer Sonde und der Probenoberfläche geschieht. Bei diesen Verfahren wird die Oberfläche einer Probe von einer Messspitze mit kleinem Spitzenradius und einer abstandsabhängigen Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze Punkt für Punkt abgerastert. Durch dieses zeilenweise Abtasten der Probenoberfläche wird die Probenbeschaffenheit abgebildet [2]. Je nachdem wie die Sonde beschaffen ist, lassen sich neben der Morphologie Eigenschaften der Oberfläche im Realraum abbilden. Die Geschichte der Rastersondenmikroskopie begann 1981, als es dem Schweizer Heinrich Rohrer und dem Deutschen Gerd Binnig erstmalig gelang, mit Hilfe des von ihnen entwickelten Rastertunnelmikroskops (engl. STM für Scanning Tunneling Microscope) einzelne Atome auf der Oberfläche verschiedener Metalle sichtbar zu machen. Nach etwa fünf Jahren wurde der Nobelpreis für Physik G. Binnig und H. Rohrer gemeinsam mit E. Ruska, der für die Entwicklung des Transmissionselektronenmikroskops geehrt wurde, verliehen. Das STM nutzt den quanten-mechanischen Tunneleffekt: legt man eine Spannung von einigen Volt zwischen Probe und Spitze an, so kann man einen Tunnelstrom messen, der vom Abstand Probe-Spitze exponentiell abhängig ist. Daher lassen sich mit STM nur leitende Werkstoffe, also Metalle und Halbleiter untersuchen [3, 4].

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit behandelten zwei unterschiedlichen organischen Dünnschichten wurde die AFM-Technik mit den folgenden Unterarten verwendet: die Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie, die Reibungskraftmikroskopie und die Kelvin Probe-Rasterkraftmikroskopie. Im Folgenden werden diese Techniken näher beschrieben.

## 2.1.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. AFM für Atomic Force Microscopy) wurde 1986 entwickelt [5]. Sie basiert auf der mechanischen (atomaren) Wechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und einer sehr feinen Spitze am Ende eines Biegebalkens (Cantilever). Die beim Führen der Spitze über die Probenoberfläche auftretende Verbiegungsänderung des Cantilevers lässt sich mit Hilfe der Lichtzeigermethode detektieren. Dadurch erhält man eine Auskunft über die Oberflächentopographie [5]. Abbildung 1 stellt den schematischen Aufbau und die Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops dar.

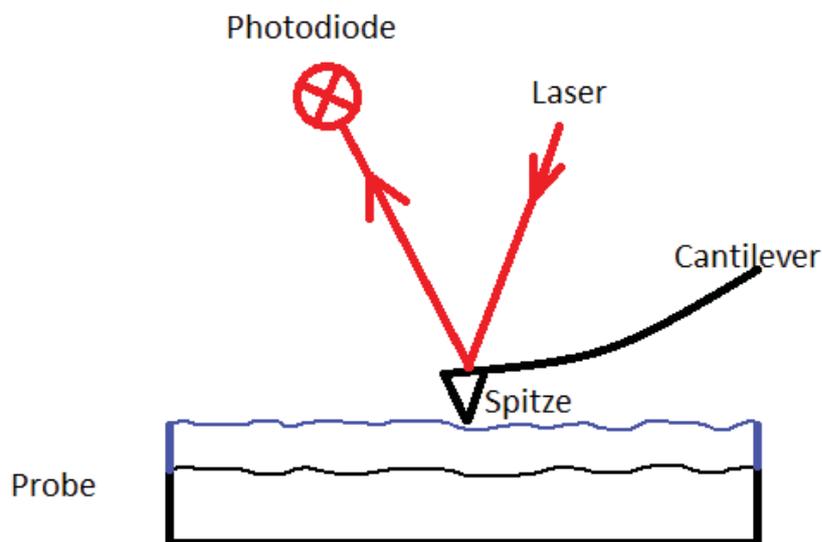


Abbildung 1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

Ein Laserstrahl wird auf die verspiegelte Rückseite des Cantilevers gerichtet, dort reflektiert und von einer 4-Quadranten-Photodiode aufgefangen [6].

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) hat als wesentlichen Vorteil gegenüber dem Rastertunnelmikroskop (STM), nicht nur elektrische Leiter oder Halbleiter, sondern auch nichtleitende Materialien untersuchen zu können [7].

AFM wird in drei verschiedenen Betriebs-Modi angewandt:

Contact-Mode: Im Kontakt-Modus befindet sich die Spitze im andauernden Kontakt mit der Probe. Werden Spitze und Oberfläche relativ zu einander bewegt, so entsteht durch die Proben-Topographie eine vertikale Auslenkung des Cantilevers. Diese

Auslenkung wird über einen auf der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahl und eine ortsempfindliche Photodiode gemessen. Das Signal der Photodiode ist der auf den Cantilever wirkenden Normalkraft proportional. Über eine Rückkopplungsschleife (engl. Feedback Loop) wird die wirkende Kraft der Spitze auf die Probe (der Anpressdruck) mit einem Sollwert verglichen und konstant gehalten. Durch den ständigen „mechanisch-reibenden“ Kontakt unterliegen bei diesem Modus die untersuchte Probenoberfläche einer Schädigung und die Messspitze einem größeren Verschleiß [5].

Non-Contact-Mode: In diesem völlig kontaktlosen Modus schwingt der Biegebalken, angeregt durch einen piezoelektrischen Wandler, nahe seiner Resonanzfrequenz. Durch die zwischen Spitze und Probenoberfläche (Abstand im mechanischen Wechselwirkungsbereich) auftretenden Kräfte entsteht eine Phasenverschiebung zwischen Anregung und Schwingung des Cantilevers. Aus dieser Phasenverschiebung werden die z-Werte der Oberflächentopographie errechnet [5].

Intermittent-Contact-Mode (Tapping-Mode): Der Cantilever wird extern bei einer festen Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Diese „Arbeitsfrequenz“ des Systems wird durch die Interaktion zwischen Spitze und Probenoberfläche beeinflusst. Es kommt zu einer Dämpfung der Cantileveroszillation sowie einer Änderung der Phasenlage zwischen Cantileveranregung und gemessener Schwingungsamplitude. Durch das Anpassen des Abstands zwischen Biegebalken und Probe kann man das System entweder über die Phasenverschiebung oder die Dämpfung der Amplitude regeln. Diese Art der AFM Messung hat den großen Vorteil, dass sowohl die Spitze (größere Standzeit) wie auch die Probe geschont werden [5].

### 2.1.2 Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (C-AFM)

Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (eng. C-AFM für Conductive Atomic Force Microscopy) ist eine Messmethode zur elektrischen Charakterisierung von Oberflächen. Bei C-AFM wird das AFM im Kontaktmodus betrieben. Abbildung 2 illustriert das Messprinzip eines Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskops. Bei C-AFM

werden leitfähige oder leitfähig beschichtete Cantilever benötigt. Durch Anlegen einer konstanten Spannung von einigen Volt kann aus dem kontinuierlich gemessenen Strom ein dazu gehörendes Bild erstellt werden. Gleichzeitig wird aus der Z-Auslenkung der Spitze auch ein Abbild der Proben topographie gewonnen. Da die detektierten Ströme im Bereich fA bis zu einigen nA liegen, ist eine Verstärkung mittels eines präzisen Strom-Spannungswandlers erforderlich [8, 9]. C-AFM wird auch verwendet, um lokale Strom-Spannungs-Charakteristiken aufzunehmen. Dafür wird die Messspitze mit der Probenoberfläche an einer festen Position in Kontakt gebracht, und die Spannung zwischen Spitze und Probe wird schrittweise bis zum Erreichen eines festgelegten Maximalstromes erhöht [8].

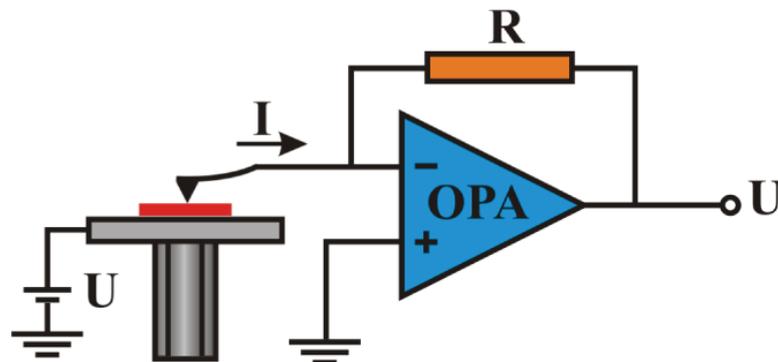


Abbildung 2: Messprinzip eines Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskops [8]

### 2.1.3 Reibungskraftmikroskopie (FFM)

Die Reibungskraftmikroskopie (engl. FFM für Friction Force Microscopy) ist eine alternative Betriebsart eines AFM im Kontakt-Modus, wobei die schnelle Scanrichtung  $90^\circ$  zur Cantileverachse ist. Während des Rasterns ist die Spitze permanent in Kontakt mit der Probenoberfläche, was zu einer Reibung führt. Die auf die Spitze wirkende Reibkraft ergibt eine proportionale Verdrillung des Cantilevers, die mit Hilfe der seitlichen Auslenkung des Laserstrahls auf der positionsempfindlichen Photodiode gemessen wird. Materialien mit unterschiedlichem Reibwert bewirken einen Unterschied im Reibungsbild (Abbildung 3).

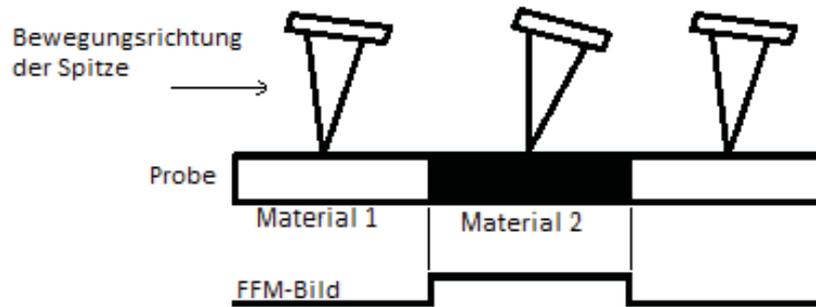


Abbildung 3: Funktionsprinzip eines FFM

Führt man die Spitze über die Probenoberfläche in eine Richtung (Trace) und dann zurück in die entgegengesetzte Richtung (Retrace), erhält man eine Sägezahn-Kurve. Die von den Trace- und Retrace-Kurven eingeschlossene Fläche entspricht der dissipierten Energie [4]. Voraussetzung ist eine exakte Führung des Retrace in der Spur des Trace. Beim Erstellen des Reibungskontrast-Bildes wird der Topographieeinfluss rechnerisch eliminiert, indem das Retrace -Bild von dem Trace -Bild mit der Software „Gwyddion 2.22“ substrahiert wird.

#### 2.1.4 Kelvin Sonden-Rasterkraftmikroskopie (KPFM)

Die Kelvin Sonden-Rasterkraftmikroskopie (engl. KPFM für Kelvin Probe Force Microscopy) ist eine im Jahre 1991 entwickelte Rastersonden-Methode, bei der neben der Oberflächentopographie auch eine Messung der Oberflächenpotential-Verteilung im Nanometerbereich möglich ist [10]. KPFM basiert auf einer von Lord Kelvin im Jahre 1898 entwickelten Methode, wobei das Kontaktpotential ( $V_{CPD}$ , engl. Contact potential difference) zwischen einer Probe und einer Sonde bestimmt werden kann. Der Cantilever dient dabei als Referenzelektrode, die mit der Probenoberfläche einen Kondensator darstellt. Die leitfähige Spitze und die Probe sind im Allgemeinen durch unterschiedliche Austrittsarbeiten charakterisiert. Dieses Potential hängt von vielen Parametern ab, wie zum Beispiel von der Austrittsarbeit, Dotierungskonzentration in Halbleitern oder Temperaturänderungen der Probe. KPFM bietet den Vorteil, dass die Methode im Nicht-Kontakt-Modus durchgeführt wird [11]. Für jede gescannte Linie erfolgt der KPFM-Messvorgang in zwei Durchgängen. Im ersten Durchgang wird die Topographie im sogenannten Tapping-Mode gescannt. In diesem Schritt wird der

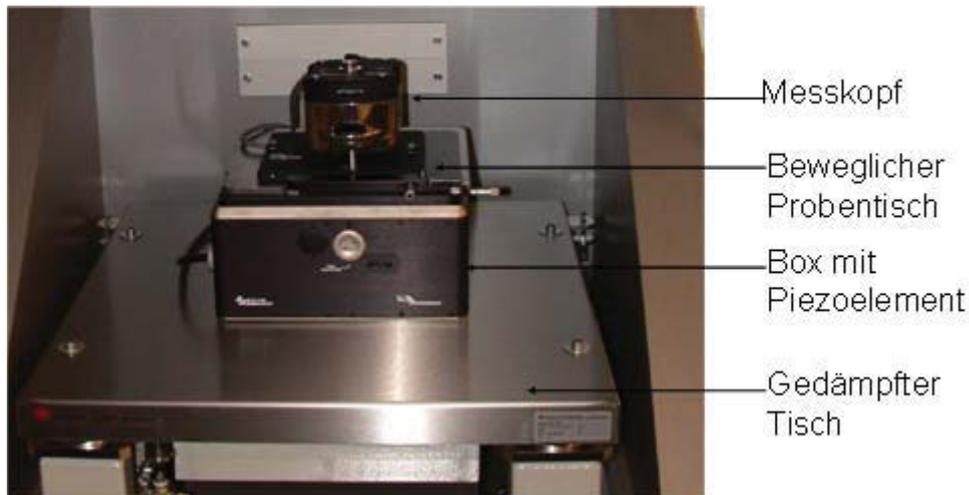
Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz mechanisch angeregt und die Amplitude der gedämpften Schwingung wird konstant gehalten. Die gemessene Topographie wird gespeichert und für den weiteren Messvorgang genutzt. Im zweiten Durchgang wird die selbe schon gemessene Linie noch ein Mal gescannt, aber mit einem konstanten erhöhten Abstand zwischen Spitze und Probe. Die Anregung des Cantilevers in diesem Schritt geschieht elektrisch durch eine Wechselspannung bei seiner Resonanzfrequenz. Durch Anlegen einer Gleichspannung an die Messspitze wird das Probenpotential an jedem Messpunkt kompensiert. Die an die Messspitze angelegte Spannung entspricht dann dem Potential am jeweiligen Messpunkt [12].

## 2.2 Verwendete Geräte und Software

Für die Messung der Polyanilin-Proben wurden zwei verschiedene Rasterkraftmikroskopen verwendet: das „MFP-3D“-Rasterkraftmikroskop der Firma Asylum Research und das „DI-Multimode IIIa“ Rasterkraftmikroskop der Firma Digital Instruments-Veeco. Für die Messung der PNDME-Probe konnte aufgrund der Probengröße nur das MFP-3D Rasterkraftmikroskop verwendet werden.

### 2.2.1 MFP-3D-System

Das „MFP-3D“ AFM ist ein kommerzielles Rasterkraftmikroskop der Firma Asylum Research. Um eine gute Bildqualität zu erzielen, ist das gesamte System durch einen gedämpften Unterbau von Außenschwingungen weitgehend entkoppelt. Der Tisch auf dem sich die Mikroskopbasis befindet ist auf Luftfüßen gelagert. Durch eine schalldämpfende Haube kann das Gerät auch vor Störungen durch Schalldruck sowie Luftzug geschützt werden [13].



*Abbildung 4: Rasterkraftmikroskop der Firma Asylum Reserach*

Das Gerät (Abbildung 4) besteht im Wesentlichen aus einem Messkopf und einem beweglichen Tisch (X-, Y-Grobeinstellung), unter dem sich das Piezoelement in einer Box befindet. Mit einem optischen System lässt sich die Areal suche realisieren. Die Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche erfolgt manuell mit Hilfe von drei höhenverstellbaren Stützen. Die Positionierung der Spitze erfolgt durch einen Dreibeinscanner, in dem drei senkrecht aufeinander angeordnete piezoelektrische Elemente (Tripod) ihre Länge beim Anlegen einer elektrischen Spannung ändern. Die zwei Stäbe in X- und Y-Richtung bewirken die Rasterbewegung, während der Stab in Z-Richtung das Halten eines konstanten Probe-Spitze-Abstandes ermöglicht.

Das MFP-3D ist mit einem „Closed loop scanner“ ausgerüstet, mit dem die Expansion bzw. Kontraktion der Scanner-Elemente online gemessen wird. Dadurch werden nachteilige Eigenschaften der Piezokeramik wie Hysterese, Nichtlinearität, Kriechen und Altern eliminiert.

### 2.2.2 DI-Multimode IIIa-AFM

Abbildung 5 zeigt den Aufbau eines Rasterkraftmikroskops der Firma Digital Instruments (NanoScope Multimode IIIa). Dieses Multi-Mode-Rasterkraftmikroskop mit bis zu  $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$  Abbildungsbereich besteht aus einer Mikroskopbasis, auf der ein piezoelektrischer Röhrenscanner für X, Y und Z steht, einem Messkopf mit einer Detektoreinheit und einem optischen Mikroskop zur Betrachtung und Positionierung

der Probe. Das ganze System befindet sich auf einer schweren Granitplatte, die mit Hilfe von Stahlfedern von Umgebungsschwingungen entkoppelt wird.

Die Annäherung zwischen Spitze und Probe erfolgt in zwei Schritten. Bei der Grobannäherung werden die beiden vorderen Mikrometerschrauben manuell betätigt, danach wird die dritte Schraube von einem Schrittmotor angetrieben. Über das optische Mikroskop kann der Abstand Probe-Spitze abgeschätzt werden. Die Feinannäherung erfolgt automatisch über die Software, wobei nur noch die mit dem Motor betätigte Mikrometerschraube verstellt wird. Sobald eine Wechselwirkung der Spitze mit der Probe in der positionsempfindlichen Photodiode detektiert wird, wird die weitere Z-Annäherung vom Röhrenscanner übernommen.

Die Rasterbewegung der Probe erfolgt bei einem DI-Multimode IIIa-AFM durch einen Röhrenscanner (engl. Tubescanner) mit vier aufgedampften Außenelektroden für die einzelnen Raumrichtungen.



Abbildung 5: Aufbau Multi-Mode IIIa Rasterkraftmikroskop der Firma Digital Instruments-Veeco

### 2.2.3 Cantilever und Spitzen

Für die C-AFM Messung müssen sowohl die Spitzen als auch die Cantilever leitfähig oder leitfähig beschichtet sein. Neben der Leitfähigkeit haben die Spitzen zusätzliche Anforderungen zu erfüllen. Um eine gute laterale Auflösung zu erreichen, muss die Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze möglichst klein sein. Das erfordert einen extrem kleinen Spitzenradius.

Für die C-AFM-Messungen der PFANI-Proben mit dem DI-Multimode IIIa-AFM wurden CSG01 Cantilever von NT-MDT verwendet. Diese, mit ca. 350  $\mu\text{m}$  Länge, 30  $\mu\text{m}$  Breite und 1  $\mu\text{m}$  Dicke, haben eine typische Federkonstante von 0,03 N/m. Die Spitzen haben einen Öffnungswinkel von ca. 40° und einen Spitzenradius von etwa 35 nm [14]. Für eine gute Reflektion des Laserstrahls ist ihre Rückseite mit Gold bedampft. Die auf Si-Basis n-dotierten und mit TiN beschichteten Cantilever (Schichtdicke ca. 25 nm) ermöglichen sowohl eine gute Abbildung der Proben topographie als auch ein gutes Strombild. Eine Messung mit diesem Typ von Cantilever war am MFP-3D-AFM nicht möglich, da die elektrostatische Wechselwirkung so stark ist, dass der Cantilever bereits während des Annäherns bricht. Deshalb wurden die kürzeren CSG10-Cantilever, auch von NT-MDT, verwendet. Diese haben eine höhere Resonanzfrequenz (typisch 22 kHz zu 9,8 kHz bei CSG01) sowie eine höhere Federkonstante (typisch 0,11 N/m). Mit diesen Messsonden wurden auch die FFM-Messungen durchgeführt.

Für die KPFM-Messungen der PFANI-Probe mit dem MFP-3D-AFM wurden NSG03-Cantilever der Firma NT-MDT verwendet. Diese auch auf Si-Basis n-dotierten und TiN-beschichteten Cantilever sind noch kürzer, gleich breit und dicker als die CSG10 und haben eine Resonanzfrequenz zwischen 47 und 150 KHz und eine typische Federkonstante von 1,74 N/m. Die gleichen Cantilever wurden auch für die Messung der PNDME-Probe mit dem MFP-3D-AFM verwendet. Die Messspitze ist ca. 15  $\mu\text{m}$  hoch, hat einen typischen Radius von ca. 6 nm und einen Öffnungswinkel von ca. 40° [14].

Abbildung 6 zeigt den typischen Aufbau der Cantilever von NT-MDT mit den TiN beschichteten Spitzen.

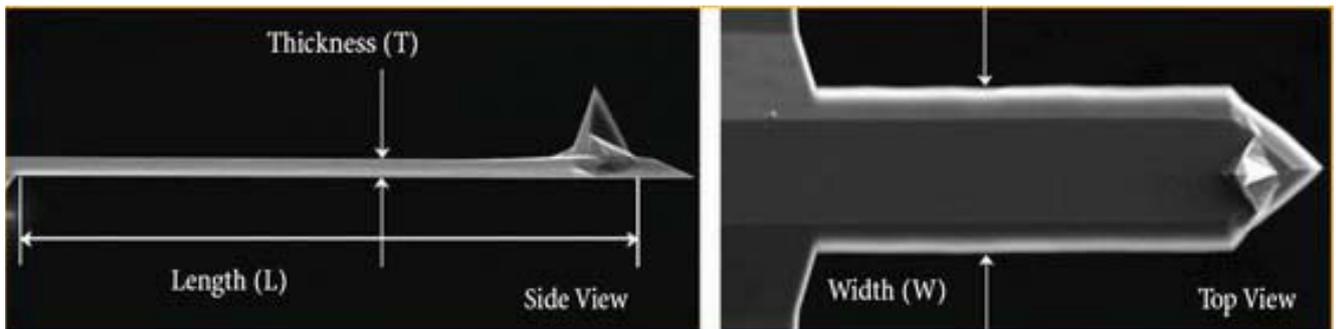


Abbildung 6: TiN-beschichtete Cantilever von NT-MDT [14]

#### 2.2.4 AFM-Software

Für die Messungen mit dem MFP-3D-AFM wurde die Software Igor Pro und mit dem DI-Multimode IIIa-AFM die Software Nanoscope V613r1 verwendet. Zur Bearbeitung der Bilder wurde die lizenzfreie Software Gwyddion 2.22 benutzt.

### 2.3 Untersuchte organische Dünnschichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche organische Schichten untersucht. Die PFANI-Proben wurden gänzlich und die PNDME-Probe zum Teil am Institut für Chemie der Kunststoffe (Montanuniversität Leoben, Österreich) hergestellt und am Institut für Physik (Montanuniversität Leoben, Österreich) mittels AFM untersucht.

#### 2.3.1 Poly-N-Formylanilin (PFANI)

Polymere waren als Isolatoren bekannt, bis im Jahre 1977 H. Shirakawa, A. Heeger und A. MacDiarmid die Entwicklung des ersten leitfähigen Polymers aus Polyacetylen (PA) gelungen ist [15]. Leitfähige Polymere werden oft als intrinsisch leitfähig bezeichnet. Im englischsprachigen Raum wird die Klasse dieser Polymere mit *intrinsic conducting polymers* (ICP) bezeichnet [16]. Darunter versteht man organische Polymere, die elektrische, elektronische, magnetische und optische Eigenschaften eines Metalls oder eines Halbleiters aufweisen können, jedoch die mechanischen Eigenschaften eines konventionellen Polymers beibehalten.

Polyanilin (PANI) stellt eine der wichtigsten Klassen intrinsisch leitfähiger Polymere dar und wird durch chemische oder elektrochemische Polymerisation von Anilin hergestellt. Durch eine Formylierung (Einführung der Formylgruppe –CHO zur Synthese von Aldehyden) wird aus dem intrinsisch, leitfähigen Polymer (PANI) ein photoreaktives, nichtleitendes N-Formyl-Derivat hergestellt. Durch Belichtung der dünnen Polymerfilme mit UV-Licht kommt es zu einer Photodecarbonylierungsreaktion der N-Formamidgruppe, und die leitfähigen Ausgangsprodukte werden wieder gebildet (Abbildung 7). Durch photolithographische Methoden und anschließende Dotierung (für die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit) der belichteten Stellen mit Salzsäure können strukturierte dünne leitfähige Polymerfilme erhalten werden [17].

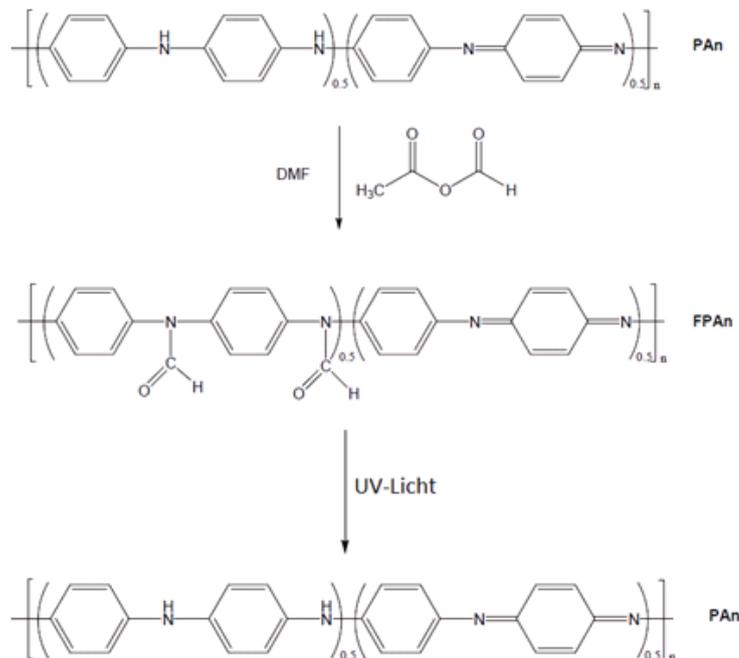


Abbildung 7: Formylierung von PANI (obere Reaktion) und Abspaltung der Formylgruppe durch UV-Licht (untere Reaktion), nach [17]

### 2.3.2 Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME)

Beim zweiten - im Rahmen dieser Arbeit untersuchten- Polymer handelt es sich um eine dreidimensional-strukturierte Probe aus einem Polynorbornen-Derivat. Die Probe wurde in der Gruppe von Prof. Wolfgang Kern unter der Leitung von Dr. Thomas Grießer vorbereitet. Die Strukturierung durch Zwei-Photonen-Absorption (TPA) erfolgte am Institut für Nanostrukturierte Materialien und Photonik des Joanneum Research in Weiz.

Die einzelnen Herstellungsschritte dieser Probe sind in [18] genauer beschrieben. Eine Zusammenfassung dieser Schritte folgt im nächsten Kapitel.

# 3. Experimentelles

## 3.1 Probenherstellung

### 3.1.1 Poly-N-Formylanilin (PFANI)

Die PFANI-Proben wurden in der Gruppe von Prof. Wolfgang Kern unter der Leitung von Dr. Thomas Griebner am Institut für Chemie der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben vorbereitet. Im ersten Schritt wurde gelöstes PFANI mittels einer Rotationsbeschichtung (engl. Spin Coating) auf ein zweischichtiges Substrat, Indium-Zinn-Oxid (ITO) auf Glas, aufgebracht. Beim Spin Coating handelt es sich um ein Verfahren, mit dem dünne und gleichmäßige Schichten bzw. Filme auf ein Substrat aufgetragen werden können. Das Substrat wird auf einer Drehscheibe positioniert und durch ein Saugvakuum fixiert. Auf das sich drehende Substrat wird das Polymer als Lösung getropft. Durch die Zentrifugalkraft wird die Lösung auf der Oberfläche des Substrats verteilt, und es entsteht eine homogene Dünnschicht. Um das restliche Lösungsmittel zu entfernen, kann die Probe erhitzt werden.

Danach wurde die Polymer-Schicht durch eine - im Mikrometerbereich strukturierte - Maske (Abbildung 8) für 55 Minuten mit Ultraviolett (UV)-Strahlung belichtet. Um die Leitfähigkeit der belichteten Bereiche steigern zu können, wurden die Proben mit Salzsäuredampf protoniert.

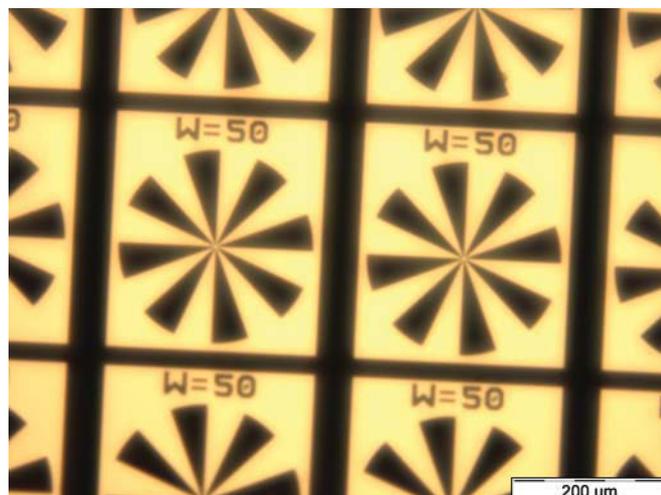


Abbildung 8: Kontaktmaske, die für die UV-Belichtung der PFANI-Proben verwendet wurde.

### 3.1.2 Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME)

Für die PNDME-Polymerschicht wurde als Substrat ein Glasplättchen mit einer Dicke von ca. 0,14 mm verwendet, auf das eine Chromschicht (Dicke ca. 0,6 nm) aufgedampft wurde. Mittels einer Rakel wurde auf das Substrat eine ca. 100 µm dicke Schicht aufgebracht, die aus PNDME mit 36,7 Gewichtsprozent Pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionat) (PETMP) und 1 Gewichtsprozent 1,5-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-pentadiin-3-on (N-DPD) bestand. PETMP dient dabei als Vernetzer und N-DPD fungiert als Photoinitiator und ermöglicht, dass die Reaktion durch Licht gestartet werden kann. Mittels Zwei-Photonen-Absorption wurden dreidimensionale Strukturen in das Polymer geschrieben. Die Schichten wurden anschließend für 30 Minuten in Toluol entwickelt, wobei die unbelichteten, unvernetzten Bereiche vollständig gelöst wurden, während die belichteten, vernetzten bestehen blieben.

## 3.2 AFM-Messungen

Für die C-AFM-Messungen mussten einige Vorbereitungen durchgeführt werden. Die Proben, die eine quadratische Form mit ca. 8 mm Seitenlänge haben und ca. 0,4 mm dick sind, wurden mit Leitsilber auf Stahlplättchen (Durchmesser 15 mm) geklebt. Damit ein guter elektrischer Kontakt zwischen der PFANI-Schicht und dem Stahlplättchen gewährleistet wird, wurde eine Kante der Probe mit der Stahlunterlage durch Leitsilber kontaktiert. Vor und nach den Messungen wurden die Proben zum Schutz vor UV-Licht in kleinen Aluminium-Folie-umwickelten Dosen aufbewahrt.

Mit dem DI-Multimode-AFM konnten die Proben ohne weitere Vorbereitungsschritte gemessen werden. Für das Messen mit dem MFP-3D-AFM musste die Probe hingegen auf einem zum Gerät gehörigen Probenhalter fixiert werden. Weiters musste der Widerstand zwischen Probe und Probenhalter auf Niederohmigkeit vor jedem Einbau kontrolliert werden. Als Cantilever-Halter im MFP-3D-AFM wurde ein Standard-Halter von Asylum Research mit am Institut eingebautem Operationsverstärker und Vorwiderstand verwendet. Im Di-Multimode wurde ein modifizierter Cantilever-Halter mit eigener Elektronik verwendet. Da die Proben UV-empfindlich sind, wurden die Messungen möglichst unter Lichtabschirmung durchgeführt.

Für die Messung der PNDME-Probe wurde ein passender Probenhalter gefertigt (siehe Abbildung 9)

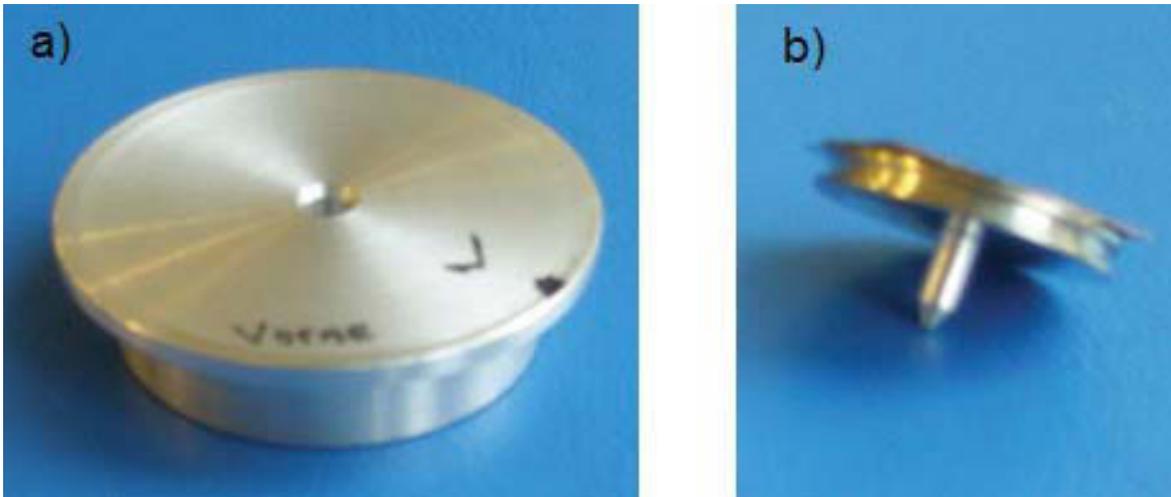


Abbildung 9: a) gefertigter Probenhalter für die Messung der PNDME-Probe, b) Probe mit dem Probenträger

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Poly-N-Formylanilin (PFANI)

#### 4.1.1 Messungen mit dem DI-Multimode IIIa-AFM

Es wurden insgesamt drei PFANI-Proben untersucht, die in einem Zeitraum von sechs Monaten hergestellt wurden.

Bei der ersten Probe konnte kein Strom detektiert werden.

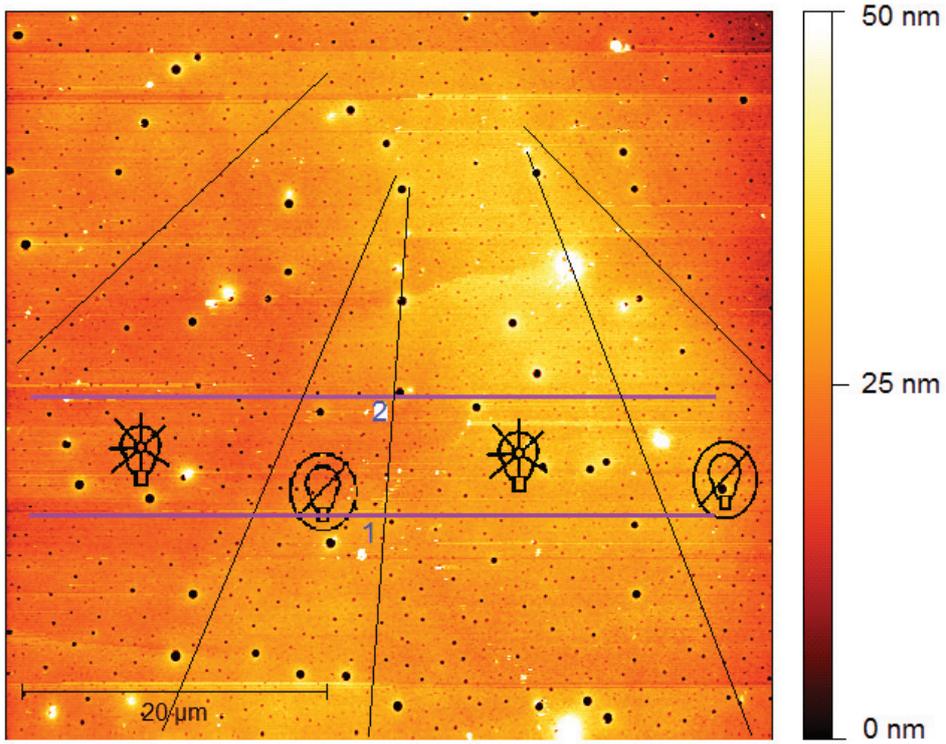
#### Probe 2

Auch bei der zweiten Probe war es anfangs schwierig, einen Stromfluss zu messen. Abbildung 10 zeigt die entsprechenden C-AFM Resultate. Im zugehörigen Höhenbild (Abbildung 10.a) ist keine markante Differenz zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen zu sehen.

Das Strombild (Abbildung 10.b) zeigt einen Stromunterschied zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen, der weniger als 10 fA bei einer Messspannung von -8 V beträgt (Abbildung 11.a). Legt man eine Messlinie an eine optimale Stelle, ergibt sich zum Beispiel die Messkurve in Abbildung 11.b mit einer Stromdifferenz von bis zu 20 pA. Daraus ist zu schließen, dass das Strombild weitgehend nicht repräsentativ ist. Sogar in demselben belichteten Bereich ist eine starke Unregelmäßigkeit im detektierten Strom zu beobachten. Die Probenoberfläche hat eine RMS-Rauigkeit von ca. 7 nm. Die Stromsprünge könnten dadurch erklärt werden, dass auf der Probenoberfläche nicht fest haftende Partikel den exakten elektrischen Kontakt zwischen Spitze und Probe an vielen Stellen verhindern, da sie auch an der Messspitze haften bleiben können und so während des Scannens verschleppt werden. Den dadurch entstehenden Messartefakten entsprechen die horizontalen Streifen im belichteten Bereich in Abbildung 10.b. Auf der Oberfläche sind an vielen Stellen einerseits bis zu etwa 850 nm große und 70 nm tiefe, unregelmäßig verteilte Vertiefungen (die dunklen Punkte) und andererseits einige erhöhte Partikel (die weißen Punkte), die möglicherweise aus der Polymerisation stammen oder

Fremdkörper sind, zu sehen. Ein zweites Vertiefungssystem mit sehr kleinen Vertiefungen (etwa 30 bis 200 nm Durchmesser) ist fast gleichmäßig auf der ganzen Probenfläche verteilt.

a)



b)

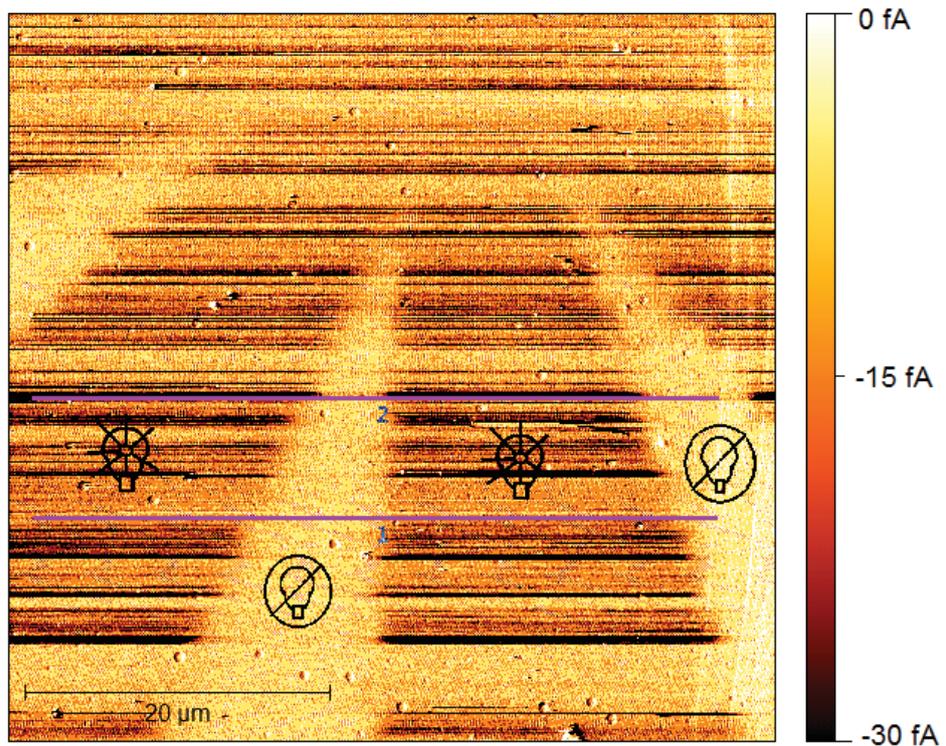
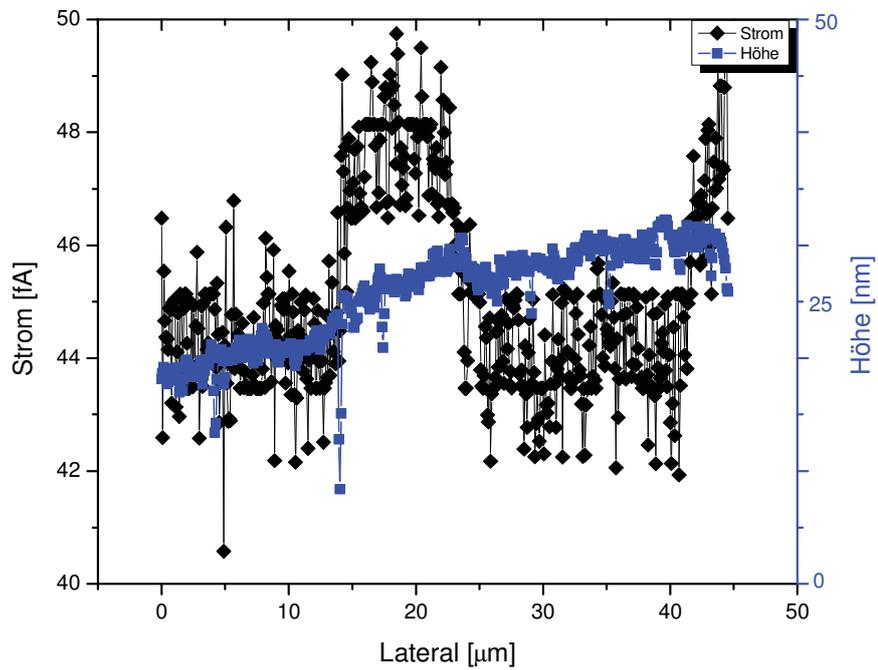


Abbildung 10: PFANI (Probe 2), a) Höhenbild, b) Strombild bei -8 V

a)



b)

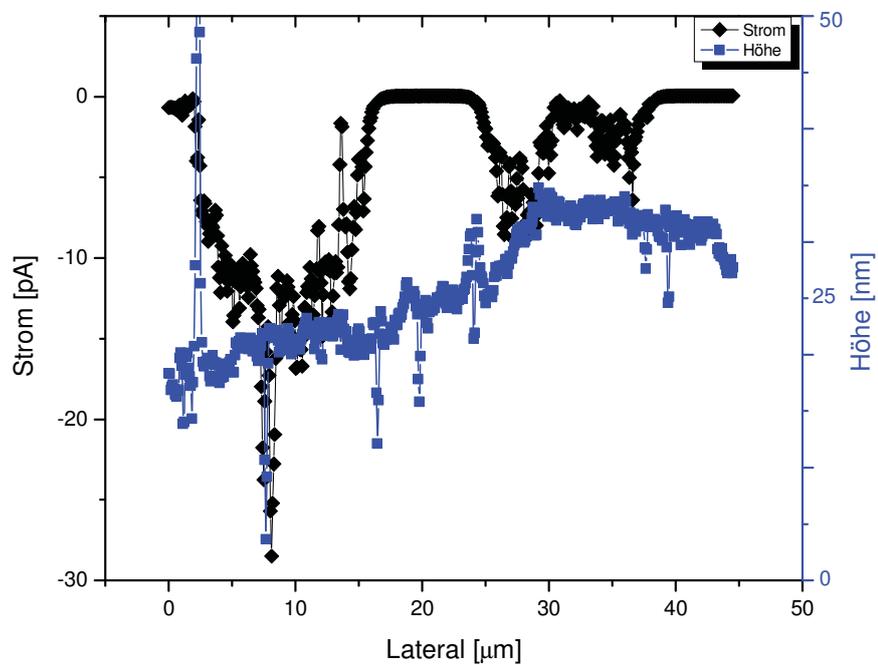


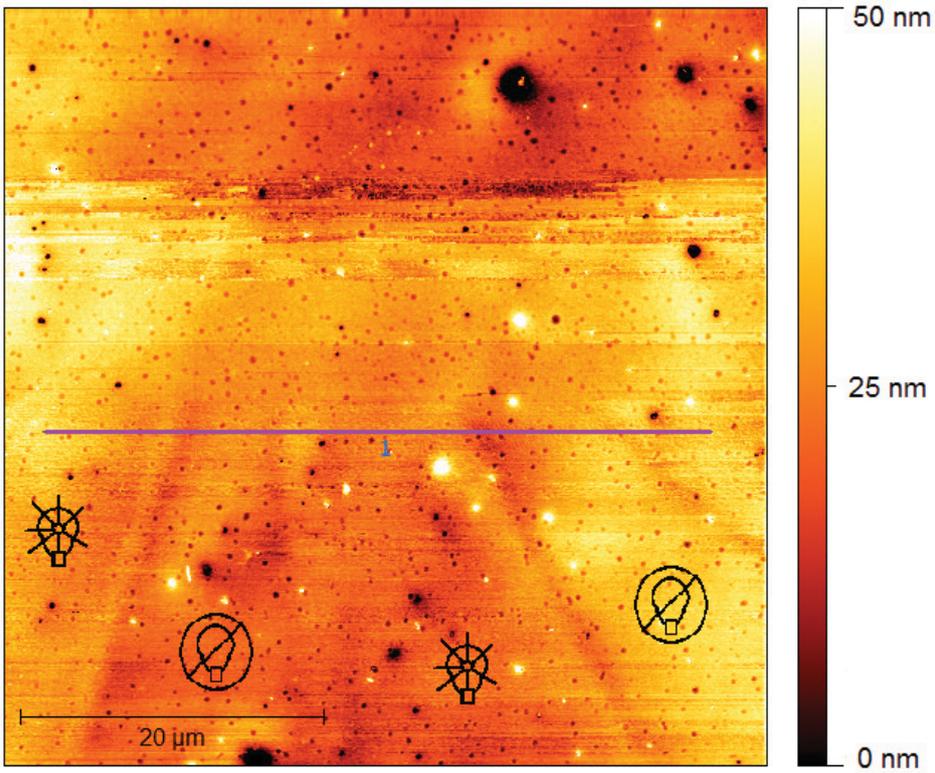
Abbildung 11: Längsschnitt für Topographie und Strom entlang der in Abbildung 10 markierten Linien, a) Linien 1, b) Linien 2

### Probe 3

Die ersten Messungen der dritten Probe wurden mit dem DI-Multimode-AFM gemacht. Abbildung 12 zeigt das erste gemessene Bild (Höhen- und Strom-) mit einer Scanrichtung von oben nach unten. Im Strombild ist zu sehen, dass im Bereich 1 kein Strom detektiert werden konnte. In der Zone zwischen den Bereichen 1 und 2 erfolgte eine normale Stromdetektion, während in den Bereichen 2 und 3 nur sporadisch detektiert wurde. Im Bereich 4 ist wiederum ein Totalausfall zu beobachten. Die zweite Bildhälfte hingegen zeigt eine gute Abgrenzung zwischen den belichteten und unbelichteten Bereichen durch das Strombild. Die Bereiche der Aussetzer sind auch im Topographiebild erkennbar. So sind in Abbildungen 12 und 14 im unteren Bereich die Grenzen zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen zu sehen, in den anderen Bereichen jedoch nicht. Dies lässt auf eine Veränderung der Spitze durch Anlagerung und Abstreifen von Material schließen. Die schwarzen Stellen entsprechen Vertiefungen in der Probenoberfläche. Die hellsten Stellen entsprechen erhabenen Bereichen auf der Oberfläche (eventuell Polymerisationsprodukte oder Fremdkörper). Die Verteilung der großen Löcher ist unregelmäßig, die kleinen sind auf der gesamten Fläche gleich verteilt zu finden.

Im Längsschnitt (Abbildung 13) ist sehr eindeutig zu sehen, dass die schwarzen Bereiche die leitenden und die weißen die nichtleitenden Bereiche darstellen. Der in diesem Fall detektierte Strom beträgt deutlich mehr als 100 pA (-10 V Messspannung), was dem Messlimit des verwendeten Gerätes entspricht. Dieser Strom ist also mehr als das Fünffache des bei Probe 2 detektierten Stroms.

a)



b)

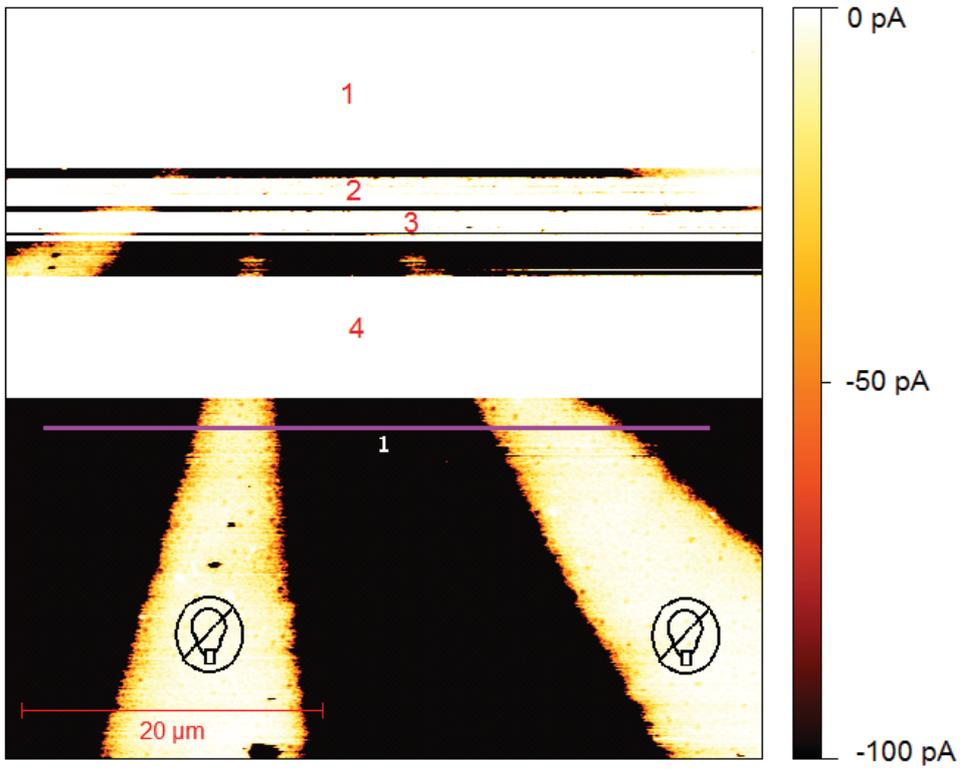


Abbildung 12: PFANI (Probe 3), a) Höhenbild, b) Strombild bei -10 V

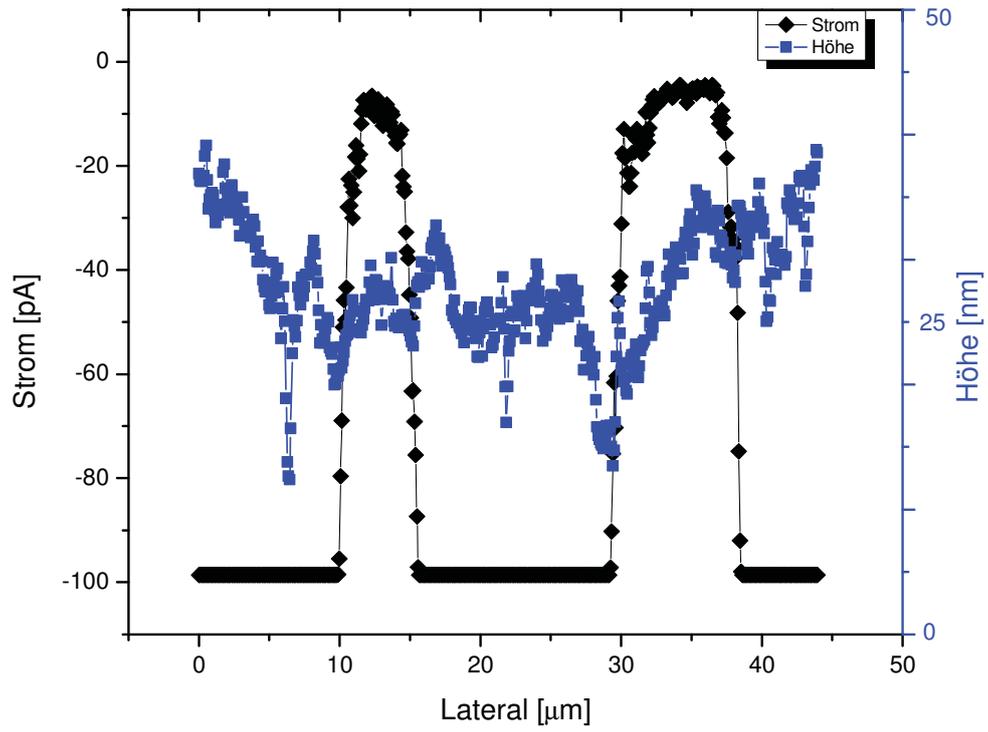


Abbildung 13: Längsschnitt für Topographie und Strom entlang der in Abbildung 12 gezeigten Linien. Bei -100 pA wird das Messlimit des Systems erreicht.

Abbildung 14 zeigt sowohl im Höhenbild (a) als auch im Strombild (b) den gleichen Effekt, wie er in Abbildung 12 zu sehen ist. Im Beginn der Messung (Scanrichtung von unten nach oben) wurde ein Strom im belichteten Bereich detektiert. Nach ca. 40 % der Messung trat der gleiche Effekt wie bei der ersten Messung der Probe 3 auf. Interessanterweise ändert sich auch das Topographiebild.

Im Strombild (Abbildung 14.b) ist ein weißer Bereich zu beobachten, wo weder die belichteten noch die unbelichteten Bereiche zu sehen sind. Hier stellte sich die Frage, woran der Effekt eigentlich liegen könnte.

Zwei Hypothesen wurden aufgestellt, entweder liegt das Problem am AFM-System oder an der Probe selbst. Eine Prüfung des gesamten Systems während des Messens war nicht möglich, da in einem Stromkreis im fA- oder pA-Bereich der Messaufwand um Messfehler zu vermeiden, sehr groß ist. Es sind die „Aussetzer“ auf Abbildung 14.b in der ersten Zeile des „0-Strom-Bereiches“ zu sehen. Am Ende des nicht gemessenen Bereiches ist das plötzliche Wiedereinsetzen der Strommessung deutlich als Stufe zu sehen. In Abbildung 12.b sind zwei breite Bereiche mit Totalausfall vorhanden.

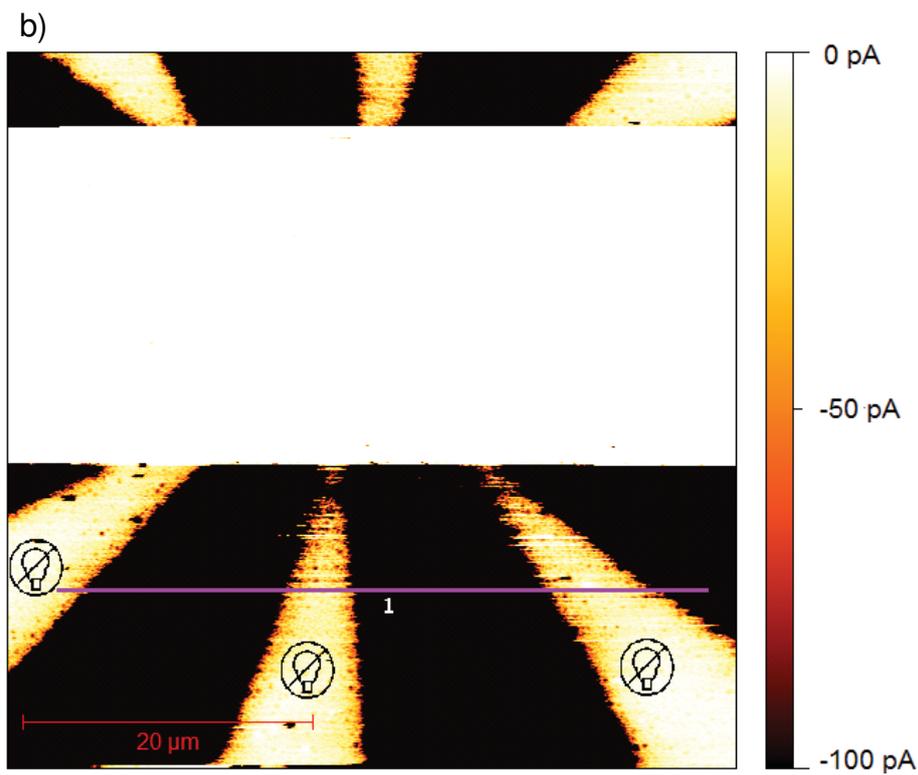
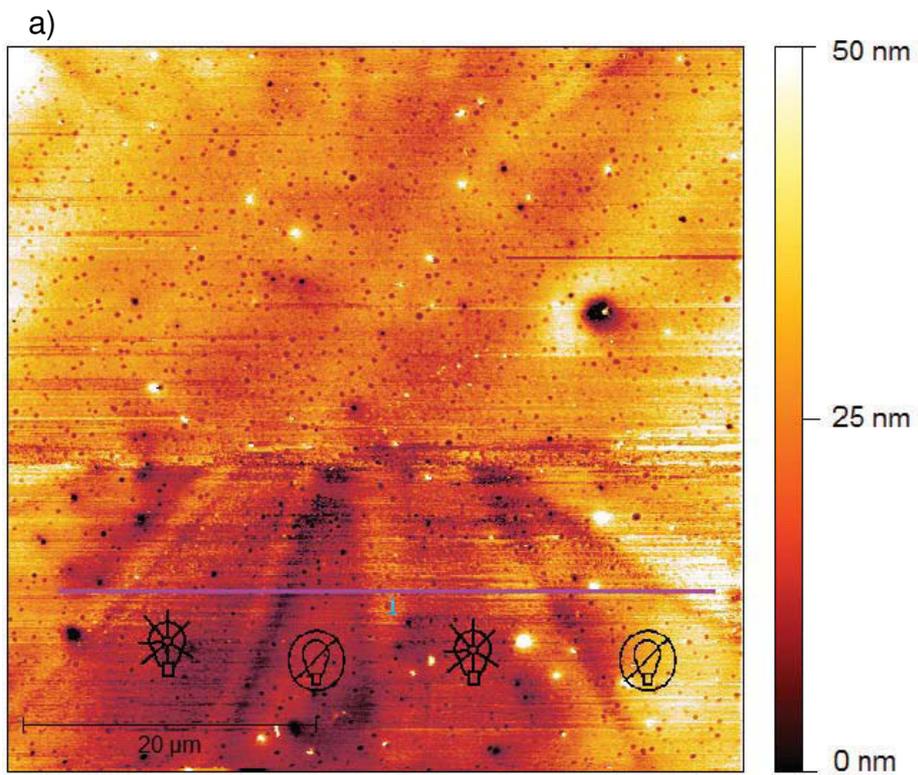


Abbildung 14: PFANI (Probe 3), a) Höhenbild, b) Strombild bei -10 V

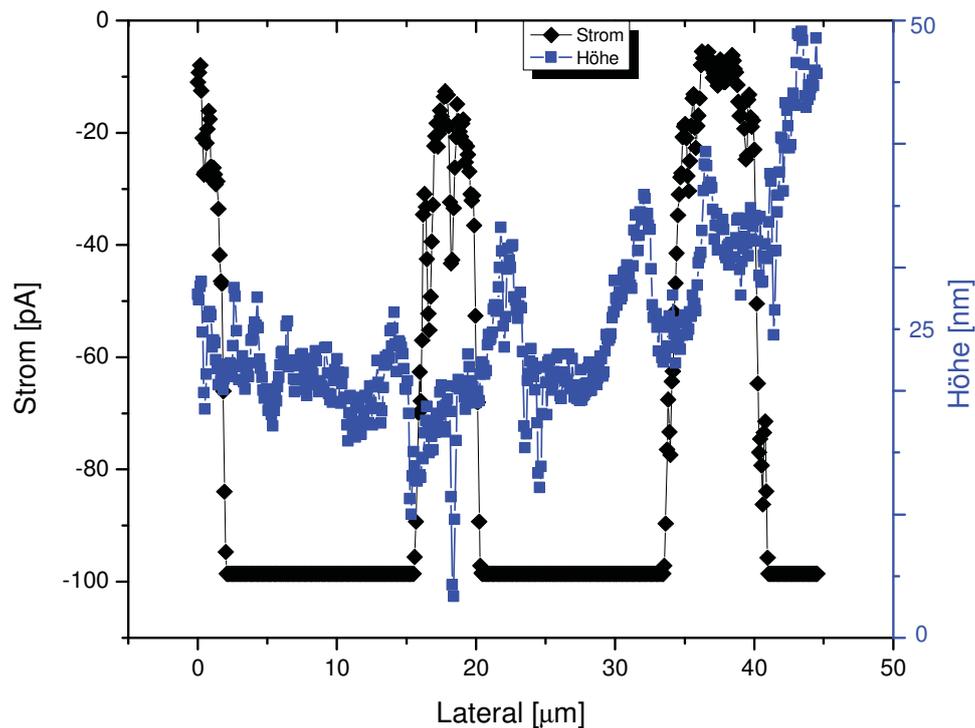


Abbildung 15: Längsschnitt für Topographie und Strom entlang der in Abbildung 14 gezeigten Linien. Bei -100 pA ist die Stromsättigung des Messaufbaus erreicht.

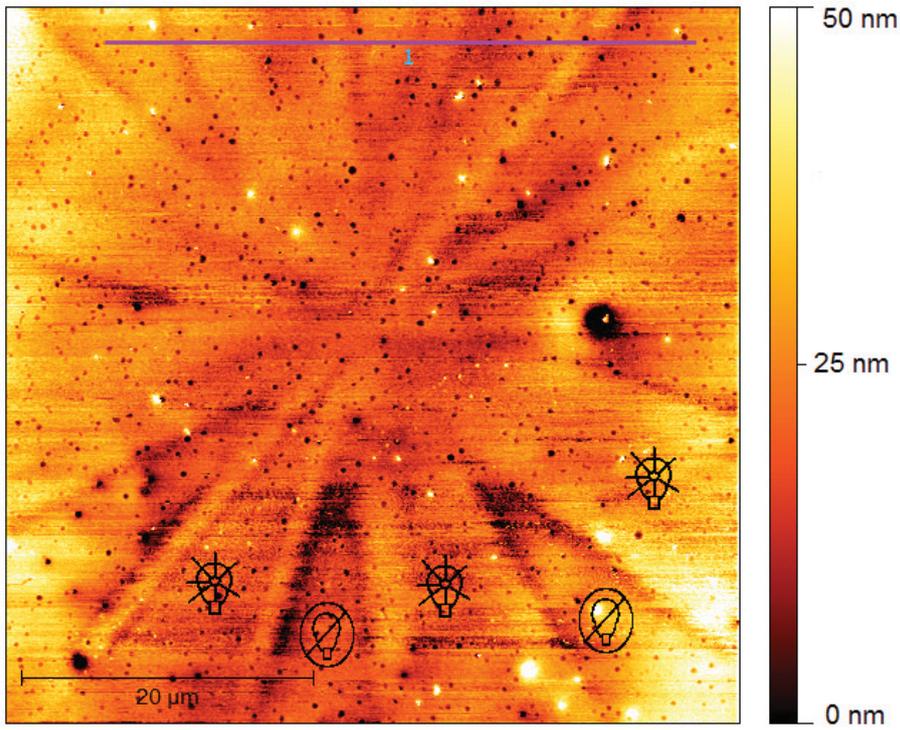
Eine einfache Idee hat hingegen zur Klärung geführt: um festzustellen, ob die Probe oder der Messkreis das Aussetzen der Messung verursachte, wurde die selbe Stelle von Probe 3 ein zweites Mal gescannt (siehe Abbildung 16). Der Nachweis, dass die Messstelle wieder gefunden wurde, ist anhand der Defekte in der Schicht mit den Höhenbildern (14.a und 16.a) erbracht. Für eine möglichst gute Reproduzierbarkeit wurde sogar die selbe Messspitze für beide Messungen verwendet. Damit war die Vermutung, dass der Effekt an der Probe liegt, auszuschließen.

Daraus ergibt sich die Vermutung, dass plötzlich Schmutz auf der Spitze auftritt, der wie eine Isolierungsschicht zwischen der Spitze und der Probenoberfläche wirkt und damit den elektrischen Kontakt zeilenweise verhindert. Abbildung 16.a zeigt an den Übergangsstellen zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen Unregelmäßigkeiten in der Oberflächentopographie in Form von „Gräben“. Diese könnten durch Effekte aus der photoresistiven Schicht an diesen Übergängen entstanden sein. Der bei dieser Messung detektierte Strom beträgt ca. 100 pA

(Abbildung 17) und entspricht damit genau dem mit diesem Gerät maximal detektierbaren Strom.

Auf der gesamten Oberfläche von Probe 3 sind in den Höhenbildern Vertiefungen mit etwa 10 nm Tiefe und weniger als 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser erkennbar. Zusätzlich sind einige größere Vertiefungen mit etwa 60 nm Tiefe und 1 bis 3  $\mu\text{m}$  Durchmesser zu beobachten. Diese Vertiefungen sind im Strombild in den nicht belichteten Bereichen erkennbar, wo sie teilweise geringfügig - teilweise bis zum Maximum des Messbereiches Leitfähigkeit zeigen. Dies lässt auf Löcher in der Chromschicht der Maske schließen.

a)



b)

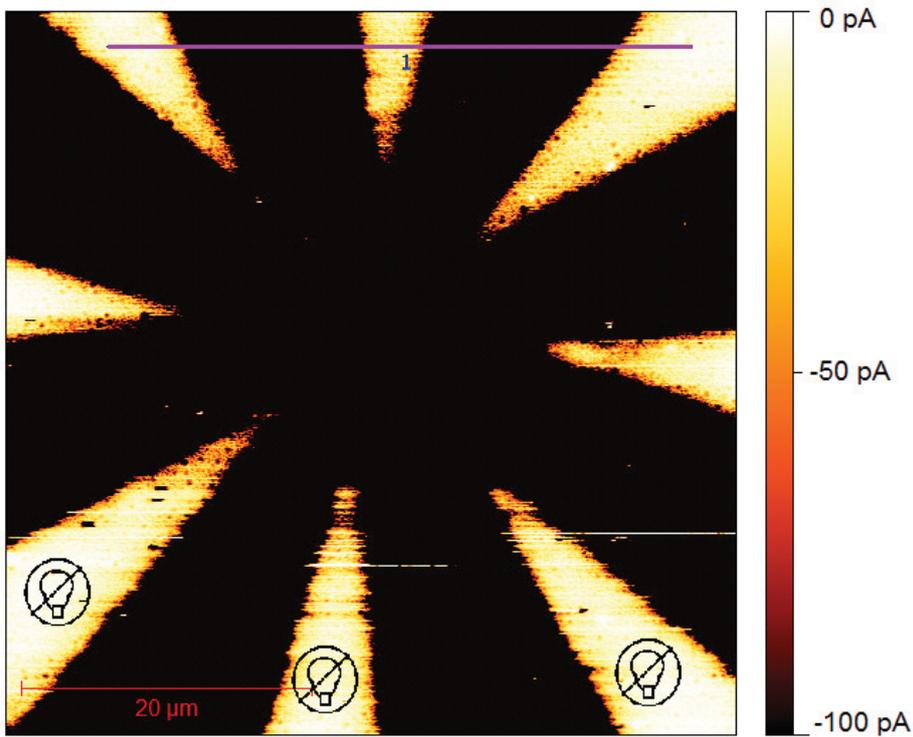


Abbildung 16: PFANI (Probe 3), a) Höhenbild, b) Strombild bei -10 V

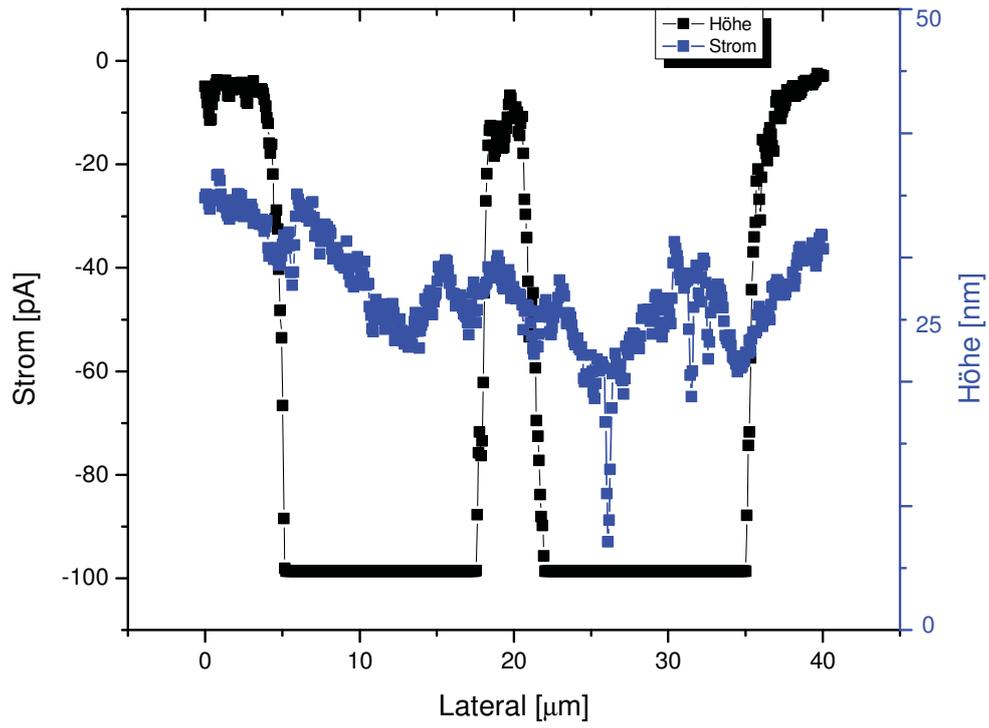


Abbildung 17: Längsschnitt für Topographie und Strom entlang der in Abbildung 16 gezeigten Linien

#### 4.1.2 C-AFM- und FFM-Messungen mit dem MFP-3D-AFM

Abbildung 18 zeigt die bei einer Messung an Probe 3 mit dem MFP-3D-AFM erhaltenen Resultate. Es wurden die Topographie, der Reibungscontrast und das Strombild gleichzeitig aufgenommen. Sowohl im Reibungskraftbild (Abbildung 18.b) als auch im Strombild (Abbildung 19) ist ein Unterschied zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen zu sehen. Im Höhenbild ist kein Unterschied erkennbar und die entsprechenden Bereiche wurden gekennzeichnet.

Das Reibungskraftbild wurde durch Subtraktion von Trace- und Retrace-Bildern mit der Software „Gwyddion 2.22“ erhalten.

Der Längsschnitt (Abbildung 20) zeigt eine Überlagerung von Strom- und Reibungskraftsignal entlang Linie 1. Die Korrelation zwischen den Messungen ist klar erkennbar. Der detektierte Strom (Messung mit dem MFP-3D-AFM) ist mit 10 nA am Limit des maximal detektierbaren Stroms mit diesem System.

Im Reibungskraftbild sind Doppellinien in den Übergangsbereichen zwischen den belichteten und den unbelichteten Bereichen zu beobachten.

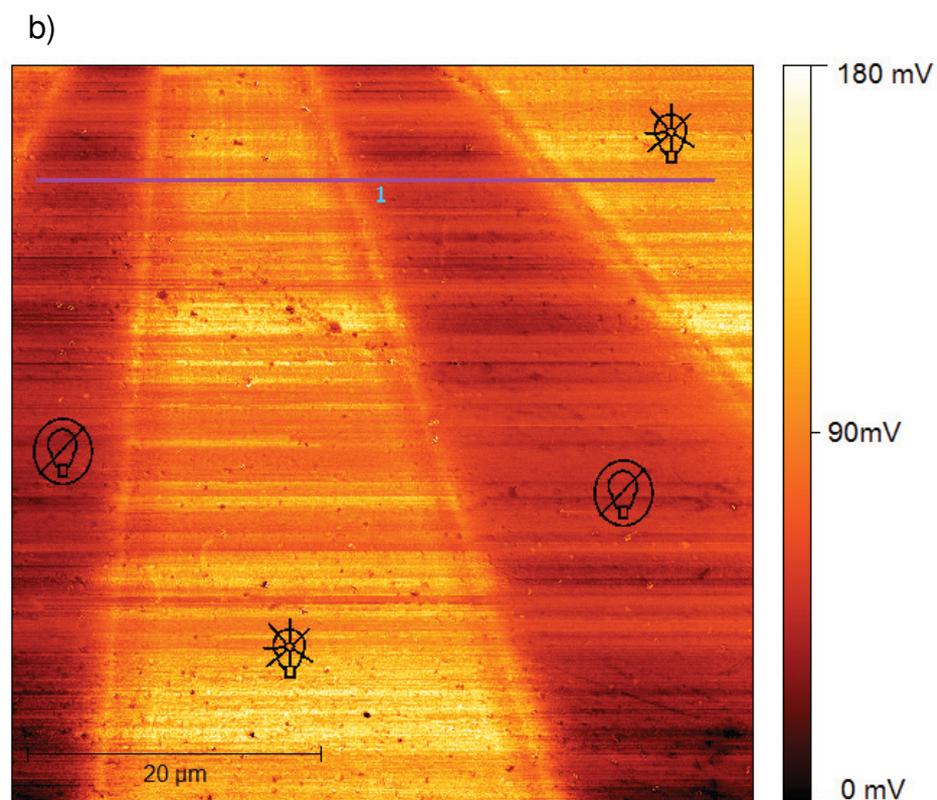
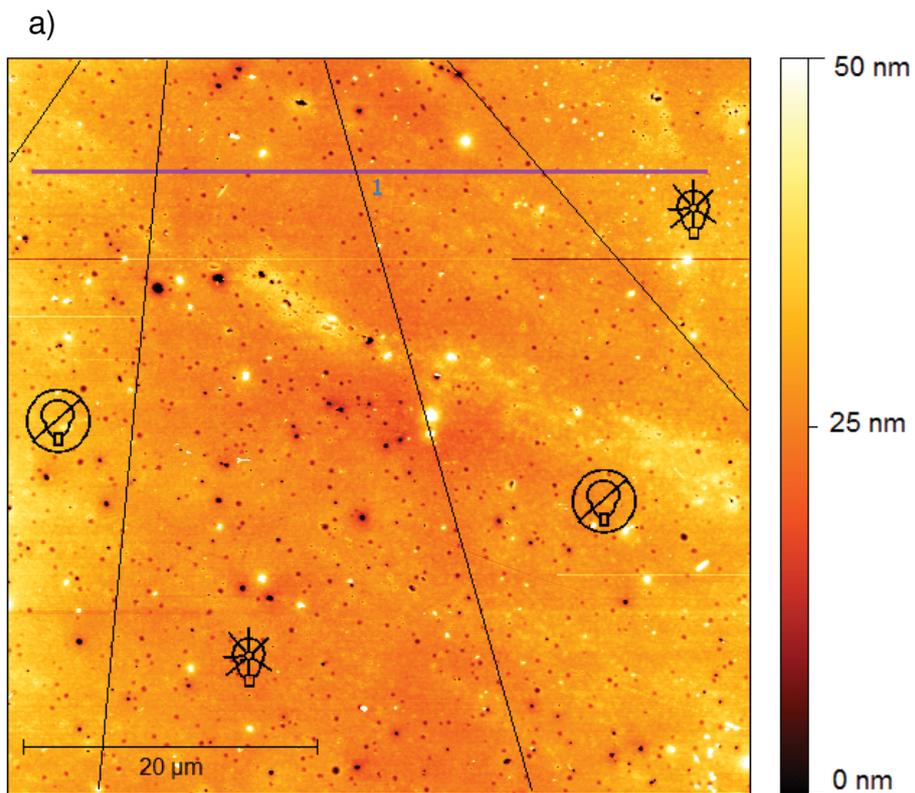


Abbildung 18: Probe 3 (MFP-3D-AFM), a) Höhenbild, b) Reibungskraftbild

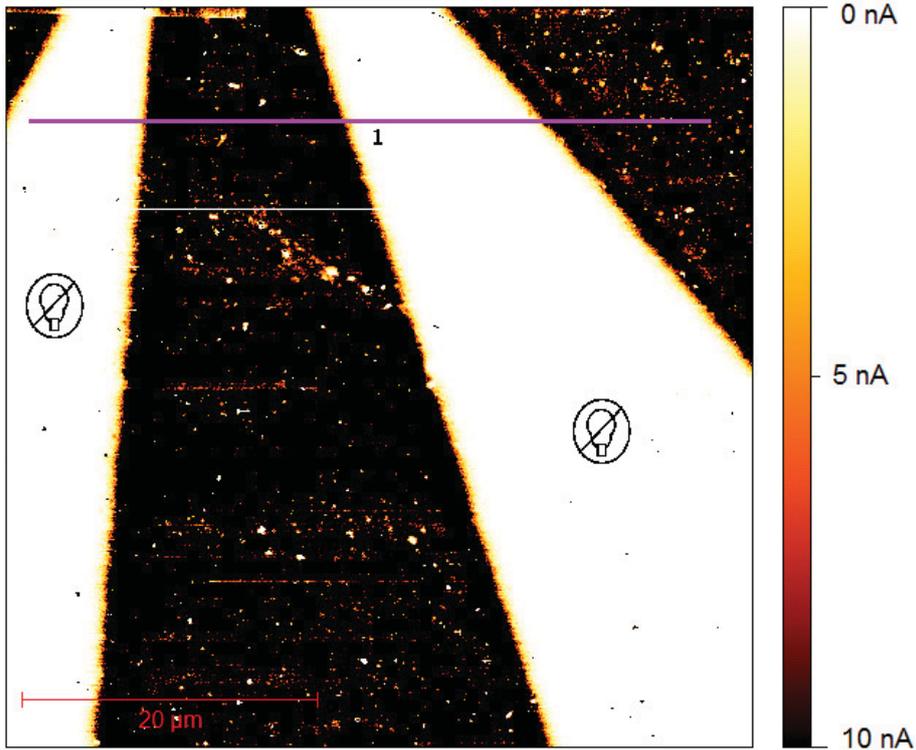


Abbildung 19: Probe 3 (MFP-3D-AFM), Strombild

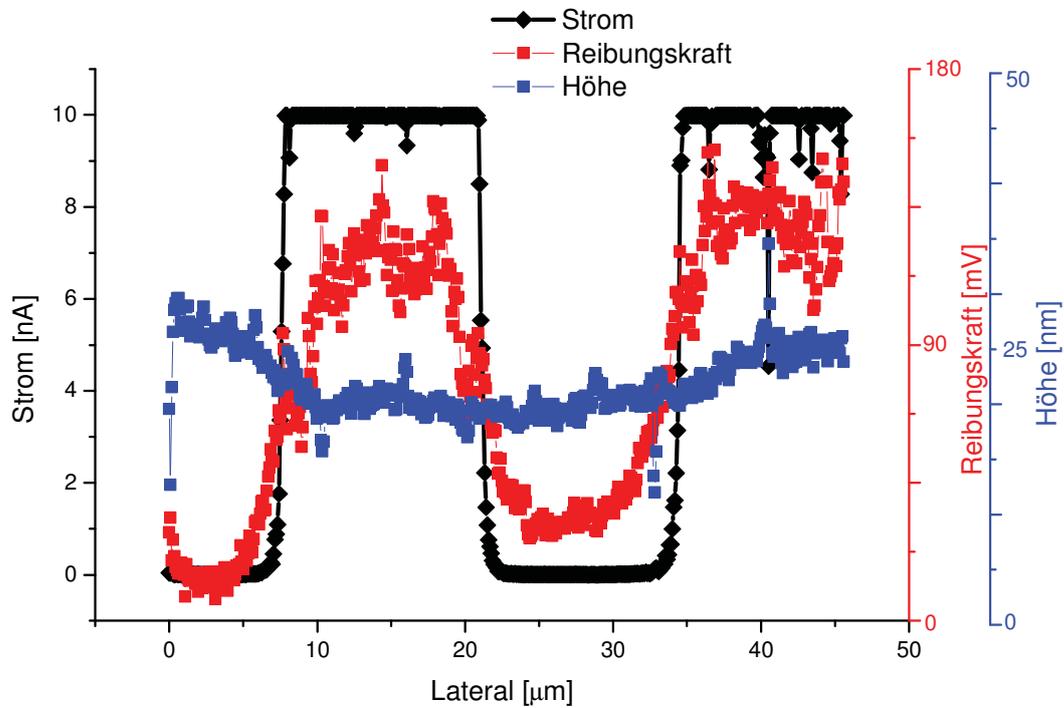


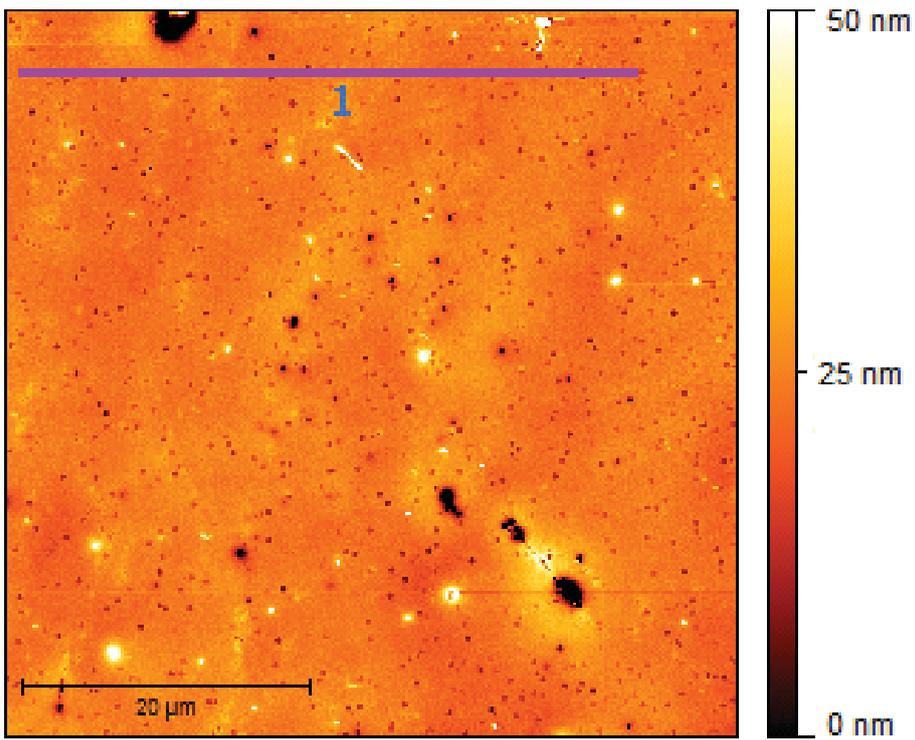
Abbildung 20: Längsschnitt für Höhe, Reibungskraft und Strom entlang der in Abbildungen 18 und 19 gezeigten Linien

#### 4.1.3 KPFM-Messungen mit dem MFP-3D-AFM

Mittels Kelvin Probe-Rasterkraftmikroskopie (mit dem MFP-3D-AFM) wurden die in der Abbildung 21 gezeigten Ergebnisse erhalten. Im Potential-Bild (b) ist der Unterschied in den Austrittsarbeiten zwischen den belichteten und unbelichteten Bereichen klar zu sehen. Das Fermi-Niveau des belichteten p-dotierten PANI liegt etwa 0,1 eV unter dem unbelichteten PFANI.

Auf der gesamten Oberfläche sind wieder Vertiefungen mit etwa 10 nm Tiefe und weniger als 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser erkennbar. Diese Vertiefungen haben in den belichteten und unbelichteten Bereichen die gleiche Austrittsarbeit. Zusätzlich sind einige größere Vertiefungen mit etwa 60 nm Tiefe und 1 bis 3  $\mu\text{m}$  Durchmesser zu beobachten. Dies kann auf die Alterung der Probe zurückgeführt werden, da diese Messung mehrere Monate nach der Probenpräparation durchgeführt wurde.

a)



b)

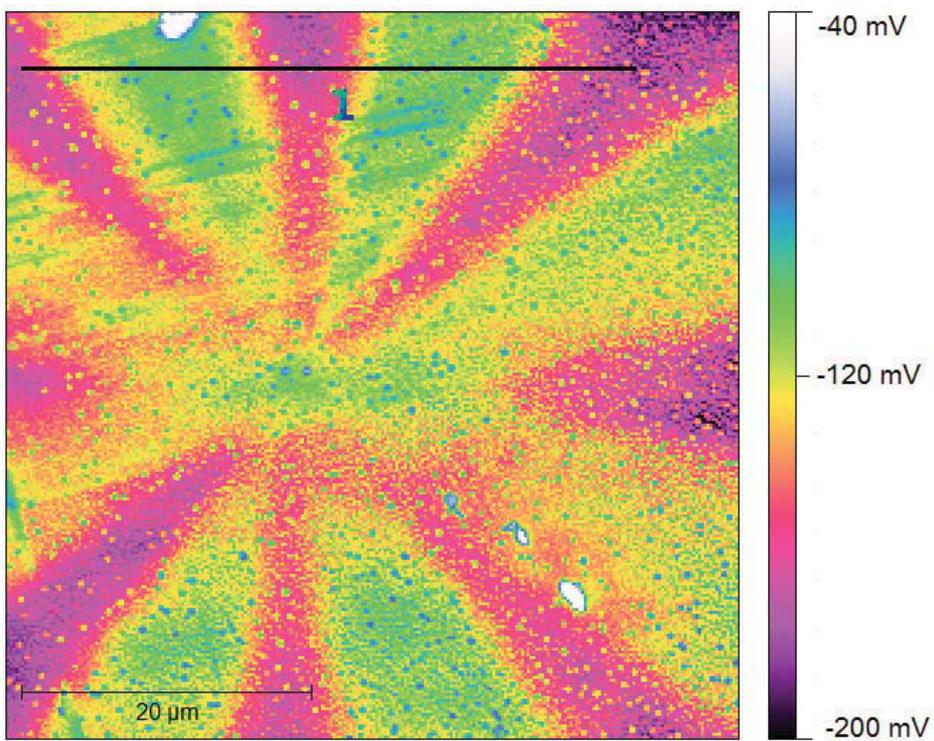


Abbildung 21: Probe 3 (MFP-3D-AFM), a) Höhenbild, b) Potential-Bild

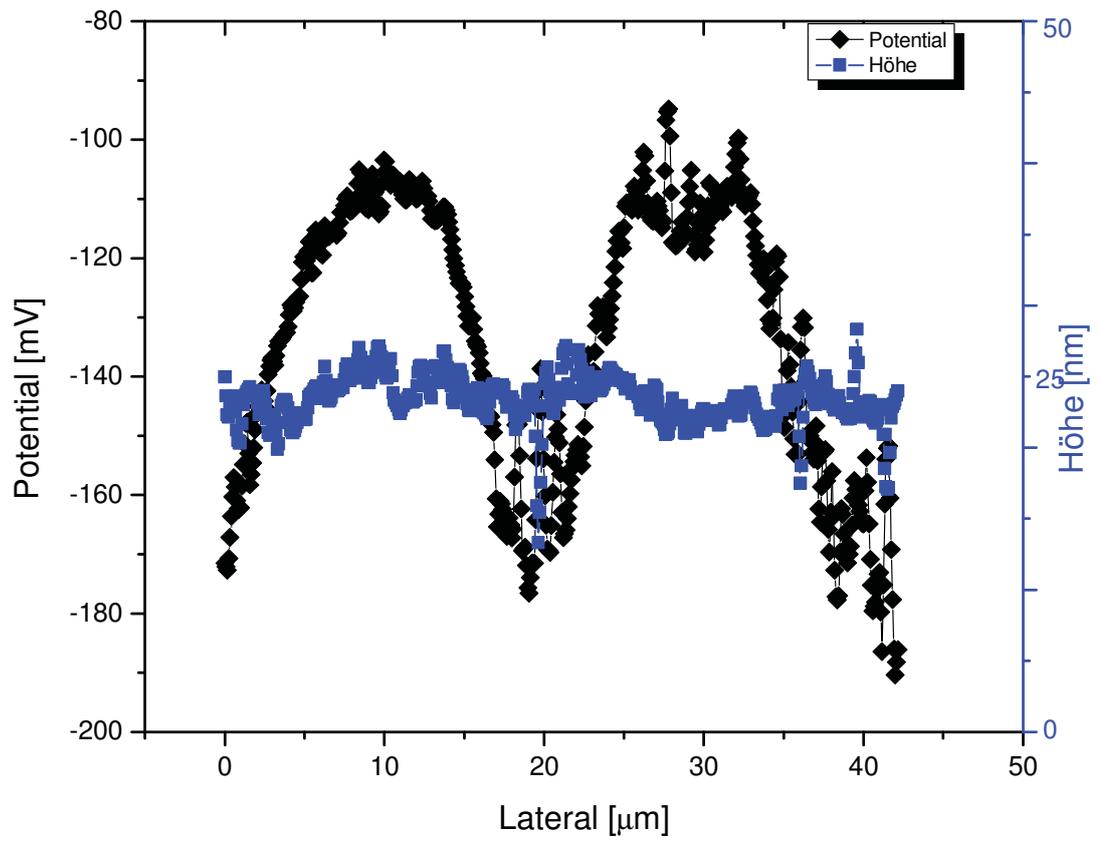


Abbildung 22: Längsschnitt entlang der in Abbildung 21 gezeigten Linien

Abbildung 23 zeigt den Verlauf von zwei Strom-Spannungs-Kurven, die an zwei unterschiedlichen Stellen in belichteten Bereichen (lichtmikroskopisch bestimmt) gemessen wurden. Die angelegte Spannung wurde schrittweise von -19 V auf +19 V erhöht. Der gemessene Strom zeigt eine fast lineare Spannungsabhängigkeit für beide Messstellen. Die Schicht zeigt rechnerisch einen Widerstand von etwa 500 Giga-Ohm (extrem hochohmig). Es handelt sich um keine Halbleiterschicht. Der Schichtwiderstand ist nicht spannungsabhängig.

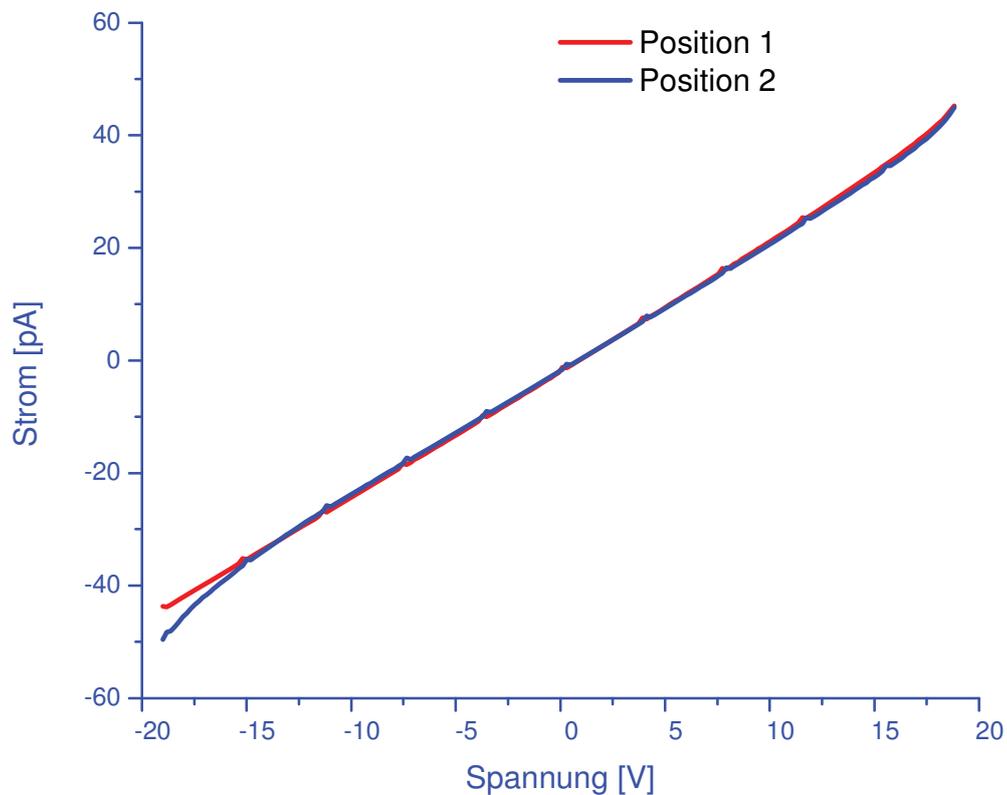


Abbildung 23: Strom-Spannungs-Kurven an zwei belichteten Positionen

## 4.2 Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester) (PNDME)

Die Messung des in dieser Arbeit als zweiten untersuchten Polymers konnte aufgrund der Probenabmessung (2 cm x 2 cm) und des Probenträgers nur mit dem MFP-3D-Rasterkraftmikroskop gemessen werden. Außerdem sind die Höhenunterschiede auf der Probe im  $\mu\text{m}$ -Bereich, so dass das MFP-3D mit einem maximalen Z-Scannbereich von 15  $\mu\text{m}$  hier geeignet ist. Ein weiterer Grund liegt darin, dass der closed-loop-scanner bei diesem System so genauere Längenmessungen erlaubt (Metrologie).

Abbildung 24 zeigt das Höhenbild (a) und ein dazugehöriges 3D-Bild (b). Bereits im Höhenbild konnten konzentrische Ringe gesehen werden, die laut der Farbenskala unterschiedlich hoch sind. Das 3D-Bild (b) zeigt einen abgestuften Kegel, der eine Gesamthöhe von ca. 2  $\mu\text{m}$  aufweist.

Ein Schnitt durch diese Struktur ist in Abbildung 25 dargestellt. Dieser zeigt, dass die Struktur einen Basisdurchmesser von ca. 10  $\mu\text{m}$  hat. Die an den Höhenkanten der Stufen angelegten Tangenten zeigen, dass die Stufen zur Spitze hin flacher werden, wobei die letzte Stufe wieder steiler ist. Die in Abbildung 25 mit 1 bis 5 bezeichneten Winkel betragen:

$$\alpha_1 = 46^\circ$$

$$\alpha_2 = 30,5^\circ$$

$$\alpha_3 = 22,5^\circ$$

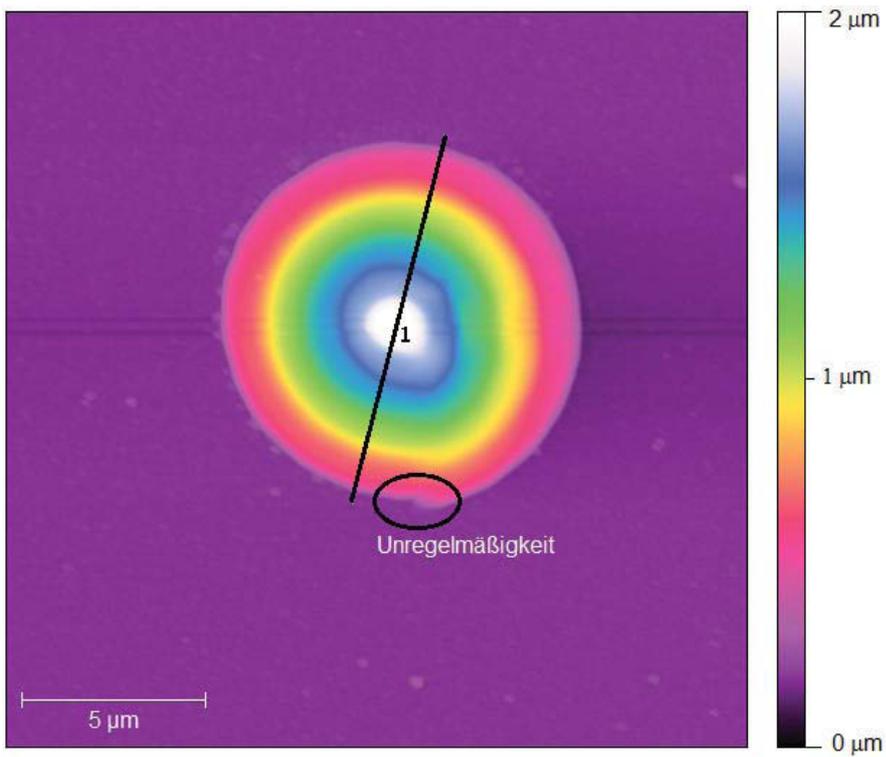
$$\alpha_4 = 21^\circ$$

$$\alpha_5 = 37^\circ$$

Bei der Betrachtung der Winkelgrößen ist die Überhöhung auf der Y-Achse zu beachten.

Die Höhe einer einzelnen Stufe beträgt ca. 0,4 bis 0,6  $\mu\text{m}$ . Die gemessene Struktur entspricht der durch die Probenpräparation angestrebten [18].

a)



b)

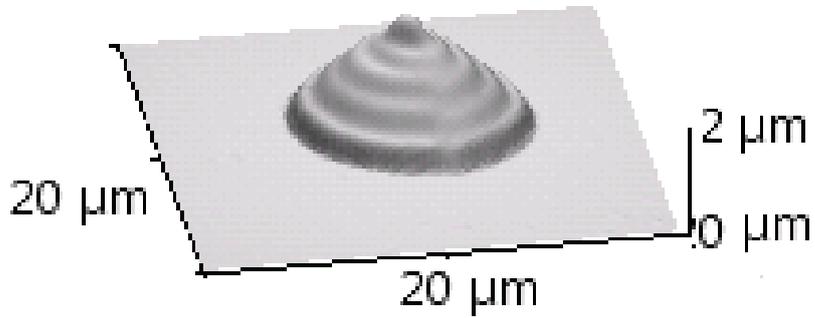


Abbildung 24: Mittels Tapping-Mode gemessene PNDME-Probe, a) Höhenbild, b) 3D-Bild zu a)

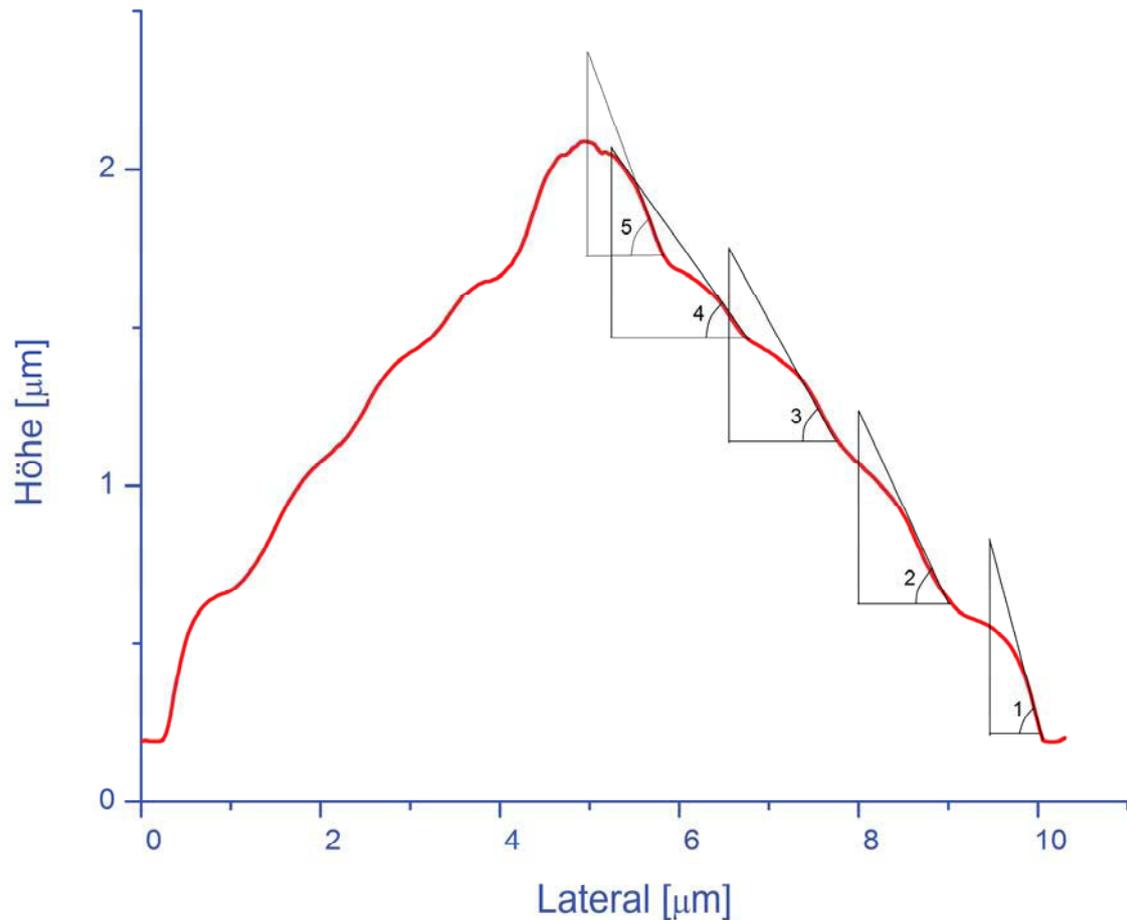


Abbildung 25: Schnitt zu a) mit an den Höhenkanten angelegten Tangenten und Kennzeichnungen der Stufenwinkel

Abbildung 26 zeigt vier der quadratisch angeordneten Strukturen mit einem Mittelpunktsabstand von  $20\ \mu\text{m}$ . Die mit Kreisen markierten Unstetigkeiten finden sich bei allen Strukturen an der gleichen Stelle. Diese Stelle markiert jeweils den Beginn des Polymerisationsvorgangs einer Schicht mit dem Laserstrahl.

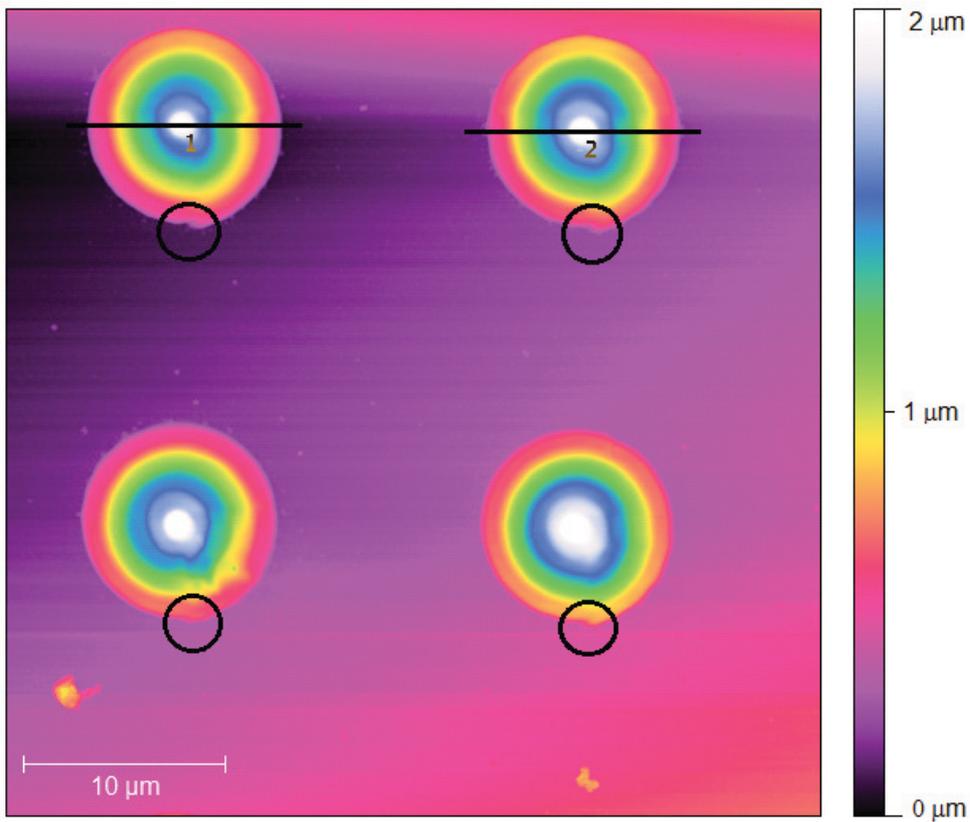


Abbildung 26: Mittels Tapping-Mode gemessene PNDME-Probe mit 4 Strukturen

Abbildung 27 zeigt den Längsschnitt entlang der in Abbildung 26 gezeigten Linien. Die Übereinstimmung der Strukturen ist sichtbar. Der Versatz der Kurven ergibt sich durch das unebene Substrat oder einen Messfehler.

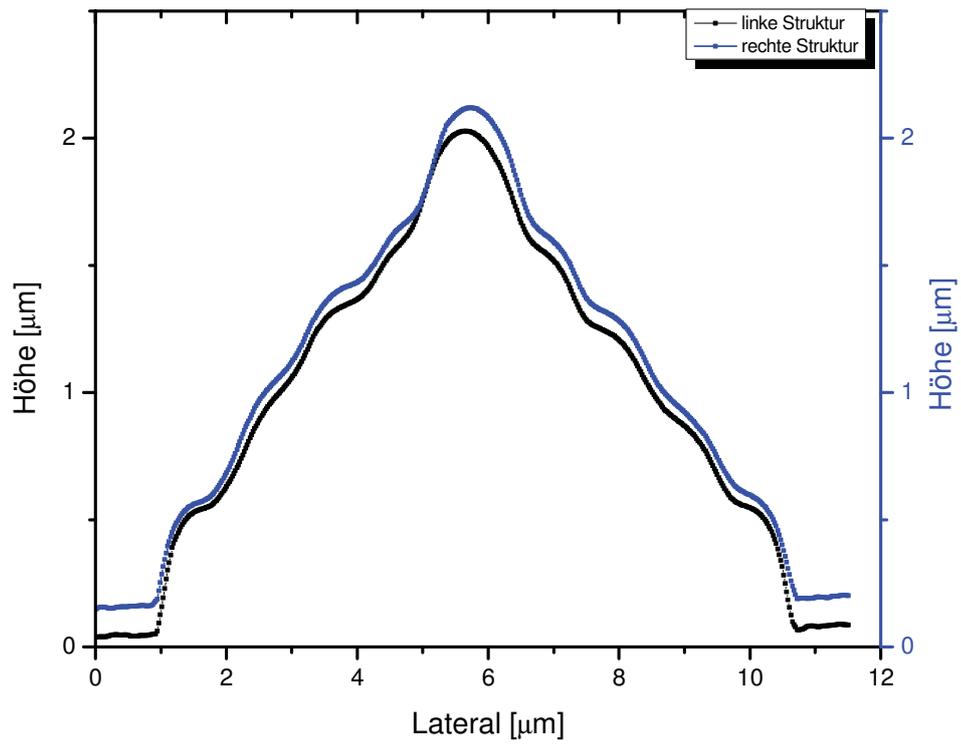


Abbildung 27: Längsschnitt entlang der in Abbildung 26 gezeigten Linien

## 5. Zusammenfassung und Ausblicke

In dieser Arbeit wurden Rasterkraftmikroskopie-basierte Untersuchungen genutzt, um PANI und PFANI als organische Dünnschicht und mittels Zwei-Photonen-Absorption hergestellte dreidimensionale-Strukturen aus einem Polynorbornenderivat zu untersuchen.

### PFANI

Die PANI-PFANI-Dünnschicht wurde in Bezug auf Topographie, Leitfähigkeit, elektronische Austrittsarbeit und Reibungskoeffizienten untersucht. Die UV-Belichtung und anschließende Protonierung der belichteten Bereiche dieser Dünnschicht erhöhten die Leitfähigkeit der belichteten, protonierten Bereiche. Mittels C-AFM wurde diese Erhöhung gezeigt, und es konnten Ströme von bis zu 10 nA bei einer angelegten Spannung von 10 V gemessen werden. Dies entspricht dem oberen Limit des Messbereiches des MFP-3D-AFM. Die Verwendung der Reibungskraftmikroskopie wies eine qualitative Erhöhung im Reibungskoeffizienten der belichteten Bereichen im Vergleich mit dem der unbelichteten Bereiche nach. Ein Unterschied zwischen den belichteten und unbelichteten Bereichen konnte auch mittels Kelvin Probe-Rasterkraftmikroskopie bezüglich der Austrittsarbeiten festgestellt werden, wobei diese bei den belichteten Bereichen höher liegt als bei den unbelichteten.

Folgende Erkenntnisse wurden erhalten:

- 1.: C-AFM-Messungen am DI-Multimode IIIa-AFM bestätigen frühere Erkenntnisse (Diplomarbeit A. Pavitschitz) [19].
- 2.: Mit dem MFP-3D-AFM konnten aussagekräftige C-AFM-, FFM- und KPFM-Untersuchungen durchgeführt werden, die mit der Maskengeometrie korreliert werden können.
- 3.: Aus den Höhen- und Strombildern sind Fehler in der Chromschicht der verwendeten Belichtungsmaske abzuleiten. In einer zukünftigen Untersuchung könnte die Chromschicht der Maske mittels AFM beurteilt werden.

### PNDME:

Mittels Rasterkraftmikroskopie im Tapping-Mode und unter Nutzung eines sogenannten closed loop Scanners wurden bei dem durch Zwei-Photonen-Absorption strukturierten Polymer (Polynorborenenderivat) dreidimensionale, kegelförmige Strukturen mit einer Höhe von ca. 2  $\mu\text{m}$  abgebildet. Die Kegel sind stufig mit einer Stufenhöhe von ca. 0,5  $\mu\text{m}$  und sich ändernden Flankenwinkeln zwischen 21° und 46°.

### Ausblicke:

Für zukünftige Messungen der PFANI-Proben sollte unbedingt auf die Beeinflussung der Probenalterung auf die Resultate beachtet werden. Man könnte Messungen an einer selben Probe in bestimmten Zeitabständen durchführen, um genaue Statistik über die Alterung zu erzielen. Zusätzlich zu den C-AFM-, FFM- und KPFM-Messungen wären für die einzelnen Zeitabstände ein und derselben Probe auch noch I-V-Kurven sehr bedeutend.

Inhalt zukünftiger Arbeiten bei einer ähnlich hergestellten PNDME-Probe wie die in dieser Arbeit ist die Flankenwinkelentwicklung abhängig von einer größeren Stufenzahl zu untersuchen.

## 6. Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
C-AFM	Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (Conductive AFM)
CPD	Kontaktpotentialdifferenz (Contact Potential Difference)
FFM	Reibungskraftmikroskopie (Friction Force Microscopy)
KPFM	Kelvin Sonden-Kraftmikroskopie (Kelvin Probe Force Microscopy)
PANI	Polyanilin (Polyaniline)
PFANI	Poly-N-Formylanilin
PNDME	Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbon säuredimethylester)
RMS	Root Mean Square
SPM	Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy)
STM	Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)
TPA	Zwei-Photonen-Absorption (Two-Photon-Absorption)
UV	Ultraviolett

## 7. Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops.....</i>	<i>4</i>
<i>Abb. 2: Messprinzip eines Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskops [8].....</i>	<i>6</i>
<i>Abb. 3: Funktionsprinzip eines FFM.....</i>	<i>7</i>
<i>Abb. 4: Rasterkraftmikroskop der Firma Asylum Reserach.....</i>	<i>9</i>
<i>Abb. 5: Aufbau Multi-Mode IIIa Rasterkraftmikroskop der Firma Digital Instruments-Veeco.....</i>	<i>10</i>
<i>Abb. 6: TiN-beschichtete Cantilever von NT-MDT [14].....</i>	<i>12</i>
<i>Abb. 7: Formylierung von PANI (obere Reaktion) und Abspaltung der Formylgruppe durch UV-Licht (untere Reaktion), nach [17].....</i>	<i>13</i>
<i>Abb. 8: Kontaktmaske, die für die UV-Belichtung der PFANI-Proben verwendet wurde.....</i>	<i>15</i>
<i>Abb. 9: a) gefertigter Probenhalter für die Messung der PNDME-Probe, b) Probe mit dem Probenträger.....</i>	<i>17</i>
<i>Abb. 10: PFANI (Probe 2), a) Höhenbild, b) Strombild bei -8 V.....</i>	<i>20</i>
<i>Abb. 11: Längsschnitt für Topographie und Strom entlang der in Abbildung 10 markierten Linien, a) Linien 1, b) Linien 2.....</i>	<i>21</i>
<i>Abb. 12: PFANI (Probe 3), a) Höhenbild, b) Strombild bei -10 V.....</i>	<i>23</i>
<i>Abb. 13: Längsschnitt für Topographie und Strom entlang der in Abbildung 12 gezeigten Linien. Bei -100 pA wird das Messlimit des Systems erreicht.....</i>	<i>24</i>
<i>Abb. 14: PFANI (Probe 3), a) Höhenbild, b) Strombild bei -10 V.....</i>	<i>26</i>
<i>Abb. 15: Längsschnitt für Topographie und Strom entlang der in Abbildung 14 gezeigten Linien. Bei -100 pA ist die Stromsättigung des Messaufbaus erreicht.....</i>	<i>27</i>
<i>Abb. 16: PFANI (Probe 3), a) Höhenbild, b) Strombild bei -10 V.....</i>	<i>29</i>
<i>Abb. 17: Längsschnitt für Topographie und Strom entlang der in Abbildung 16 gezeigten Linien.....</i>	<i>30</i>
<i>Abb. 18: Probe 3 (MFP-3D-AFM), a) Höhenbild, b) Reibungskraftbild.....</i>	<i>32</i>

<i>Abb. 19: Probe 3 (MFP-3D-AFM), Strombild.....</i>	<i>33</i>
<i>Abb. 20: Längsschnitt für Höhe, Reibungskraft und Strom entlang der in Abbildungen 18 und 19 gezeigten Linien.....</i>	<i>33</i>
<i>Abb. 21: Probe 3 (MFP-3D-AFM), a) Höhenbild, b) Potential-Bild.....</i>	<i>35</i>
<i>Abb. 22: Längsschnitt entlang der in Abbildung 21 gezeigten Linien.....</i>	<i>36</i>
<i>Abb. 23: Strom-Spannungs-Kurven an zwei belichteten Positionen.....</i>	<i>37</i>
<i>Abb. 24: Mittels Tapping-Mode gemessene PNDME-Probe, a) Höhenbild, b) 3D-Bild zu a).....</i>	<i>39</i>
<i>Abb. 25: Schnitt zu a) mit an den Höhenkanten angelegten Tangenten und Kennzeichnungen der Stufenwinkel .....</i>	<i>40</i>
<i>Abb. 26: Mittels Tapping-Mode gemessene PNDME-Probe mit 4 Strukturen.....</i>	<i>41</i>
<i>Abb. 27: Längsschnitt entlang der in Abbildung 26 gezeigten Linien.....</i>	<i>42</i>

## 8. Literaturverweise

- [1] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf)
- [2] Y. Zhou, *Diplomarbeit, Universität Wien, 2009*
- [3] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [4] Th. Röder, *Dissertation, Paderborn, 2004*
- [5] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscopy*, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933
- [6] C. Teichert, *Handbuch der Nanoanalytik Steiermark, 2005*
- [7] <http://www.dpma.de/ponline/erfindergalerie/rasterkraftmikroskopie.html>
- [8] C. Teichert, S. Kremmer, *Handbuch der Nanoanalytik Steiermark, 2005*
- [9] A. Lochthofen, *Dissertation, Duisburg-Essen, 2009*
- [10] S. Kalinin, A. Gruverman, (Eds.), „*Scanning probe microscopy – Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale*“, Bd. I, Springer New York 2007
- [11] M. Nonnemacher, *Kelvin probe force microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2921 (1991)
- [12] A. Blümel, H. Plank, *Handbuch der Nanoanalytik Steiermark, 2010*
- [13] <http://www.asylumresearch.com/Products/Mfp3DSA/Mfp3DSA.shtm>

- [14] <http://www.ntmdt.com/>
- [15] A. G. MacDiarmid, „Synthetische Metalle“: eine Rolle für organische Polymere (Nobel-Vortrag)
- [16] *Dissertation, F. Dierschke, Mainz, 2005*
- [17] *S. Radl, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2010*
- [18] *A. Wolfberger, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2011*
- [19] *A. Pavitschitz, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2010*