



Fakultät II – Informatik, Wirtschafts- und Rechtswissenschaften
Department für Informatik

**Material Phase- and Environment-specific
Adhesion Measurements in the Scanning
Electron Microscope**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Waldemar Klauser

Geboren am 20. Februar 1984 in Belowo

Gutachter:

Prof. Dr. Sergej Fatikow

Prof. Dr. Peer Fischer

Tag der Disputation: 19. September 2022

ABSTRACT

Comprising knowledge about the adhesion properties of nanomaterials is crucial for the ability to precisely and repeatably characterize, manipulate, handle, and assemble micro- and nanoobjects. This ability allows for the development of novel electronic, nanoelectromechanical, and biomedical devices from promising materials. However, the adhesion properties are complexly influenced by the material phase as well as by the environmental conditions. For example, nanoscale liquid-solid adhesion properties are vital for additive manufacturing, lab-on-a-chip, and digital microfluidics devices. Here, in contrast to the macroscopic scale, liquid-solid adhesion is governed not only by surface tension but also by the tension of the one-dimensional three-phase contact line and few and single asperity contact dynamics. Theoretical considerations and Molecular Dynamics (MD) simulations have significantly contributed to a better understanding of those phenomena. However, it is still challenging to experimentally validate their contribution due to the difficulty of preparing small droplets and assessing contact angles with decreasing drop sizes.

At the same time, solid-solid adhesion dominates the majority of nanorobotic handling and assembly processes. These are a vital bridge technology for rapid prototyping and potentially turning novel nanomaterials such as graphene or nanowires into real-life applications on an industrial scale, as heterogeneous integration is hard to achieve by solely applying bottom-up technologies. Such technologies are so far dominant in, e.g., microelectromechanical systems (MEMS) fabrication. For this purpose, top-down approaches such as nanorobotics are necessary. During nanorobotic processes, visual feedback is often provided by a scanning electron microscope (SEM). It features unique benefits, such as a resolution down to the single nanometer range and an update rate that enables closed-loop automation. However, it requires a vacuum environment and the application of an electron beam which, both in turn, influence adhesive interactions. Motivated by the importance of adhesion for the assembly and functionality of devices based on nanomaterials, this work focuses on investigating material phase and environment-specific adhesion properties at the nanoscale. For this purpose, an interferometry-based force spectroscopy setup capable of sub-nanonewton resolution is used for solid-solid adhesion investigation and a liquid metal-based contact angle measurement approach for contact angle measurements in the SEM.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Wissen über die Adhäsionseigenschaften von Nanomaterialien, die sowohl von der Materialphase als auch von den Umgebungsbedingungen abhängen, ist von entscheidender Bedeutung für die Fähigkeit, Mikro- und Nanoobjekte präzise und wiederholbar zu charakterisieren, zu manipulieren, zu handhaben, und zu assemblieren. Diese Fähigkeit ist entscheidend für die Entwicklung neuartiger elektronischer, nanoelektromechanischer und biomedizinischer Anwendungen aus diesen vielversprechenden Materialien. So sind beispielsweise die Kontakteigenschaften zwischen Flüssigkeiten und Feststoffen im Nanobereich für die additive Fertigung, Lab-on-a-Chip, und digitale Mikrofluidik Geräte von entscheidender Bedeutung. Im Gegensatz zum makroskopischen Maßstab, wird die Adhäsion der Flüssigkeit hier nicht nur durch die Oberflächenspannung, sondern zusätzlich auch durch die Spannung der eindimensionalen dreiphasigen Kontaktlinie sowie durch die Kontaktdynamik mit wenigen Asperiten bestimmt. Theoretische Überlegungen und molekulardynamische (MD) Simulationen haben wesentlich zu einem besseren Verständnis dieser Phänomene beigetragen. Es ist jedoch immer noch eine Herausforderung, ihren Beitrag experimentell zu ermitteln.

Gleichzeitig dominiert die Adhäsion zwischen Festkörpern die meisten nanorobotischen Handhabungs- und Montageprozesse, die eine wichtige Brückentechnologie darstellen, um neuartige Nanomaterialien wie z.B. Graphen oder Nanodrähte im industriellen Maßstab nutzbar zu machen. Bei nanorobotischen Prozessen wird die Bildgebung häufig durch ein Rasterelektronenmikroskop realisiert. Es bietet einzigartige Vorteile wie z.B. eine Auflösung bis in den Nanometerbereich und eine Aktualisierungsrate, die eine Automatisierung mit closed-loop feedback ermöglicht. Die Arbeit im Elektronenmikroskop erfolgt jedoch zwangsläufig in einer Vakuumumgebung und unter Einsatz eines Elektronenstrahls, was die Adhäsion erheblich beeinflussen kann.

Motiviert durch die Bedeutung der Adhäsion für die Assemblierung und die Funktionalität von Bauteilen und Geräten, die auf Nanomaterialien basieren, konzentriert sich diese Arbeit auf die Untersuchung der materialphasen- und umgebungsspezifischen Adhäsionseigenschaften auf der Nanoskala. Für diesen Zweck werden ein auf Interferometrie basierender Messaufbau für Kraftspektroskopie mit einer Auflösung im Sub-Nanonewton-Bereich für Adhäsionsmessungen zwischen Festkörpern, und ein auf Flüssigmetallen basierender Ansatz für Kontaktwinkelmessungen im Rasterelektronenmikroskop eingesetzt.

Table of Contents

1	Introduction	1
1.1	Objectives	3
1.2	Outline / Author's Contribution	5
2	Fundamentals.....	8
2.1	Scaling Effect and Dominant Interactions on the Small Scale.....	8
2.2	Capillarity and Wetting	14
2.3	Components and Requirements for Nanorobotic Handling and Assembly Systems	16
2.4	Nanorobotic Handling and Manipulation Approaches and Challenges	22
2.5	Summary.....	28
3.	Solid-Solid Adhesion at the Nanoscale inside the SEM.....	30
3.1	Background.....	30
3.1.1	Contact Models.....	30
3.1.2	State of the Art: Solid-Solid Adhesion Measurement at the Nanoscale.....	32
3.2	Interferometry-based Setup for Measurement of Solid-Solid Adhesion inside a Scanning Electron Microscope.....	35
3.3	Customized Colloidal Probes	39
3.3.1	State of the Art: Tip Modification Methods for the Colloidal Probe Technique	39
3.3.2	Fabrication of Customized High Aspect Ratio Colloidal Probes	41
3.3.3	Cantilever Calibration.....	44
3.4	Atomic Force Microscope Adhesion Measurements in Ambient and Nitrogen Environments.....	48
3.5	Simulation of Electrostatic Forces induced by Electron Beam Irradiation	50

3.6	Solid-Solid Adhesion inside the Scanning Electron Microscope	52
3.6.1	Exposure of Probe and Sample to the Electron Beam Prior to Pull-off Force Measurements	53
3.6.2	Pull-off Force Measurements after Exposure to the Electron Beam for a Defined Time Period	54
3.6.3	Influence of per Pixel Dose during Continuous Electron Beam Irradiation.....	57
3.6.4	Influence of CP Material and Cantilever Design.....	58
3.6.5	Self Sensing Cantilever Adhesion Measurements in SEM	60
3.7	Discussion and Conclusions	61
3.8	Summary.....	64
4	A Liquid Metal-based Approach to Liquid-Solid Adhesion Measurements in Vacuum.....	65
4.1	Background and Motivation	65
4.1.1	State of the Art: Contact Angle Measurement.....	65
4.1.2	Properties and Handling Strategies for Gallium-Based Liquid Metal Alloys	66
4.1.3	Focused Ion Beam Technique and Ion Channeling Phenomena	70
4.2	Fabrication of Nanorough Stainless Steel Substrates	72
4.3	Liquid-solid Adhesion Measurements on Stainless Steel Substrates inside the Scanning Electron Microscope	76
4.3.1	Liquid Metal-based Contact Angle Measurements at the Nanoscale.....	76
4.3.2	Apparent Line Tension and Drop Size Dependence of Contact Angle at the Nanoscale.....	81
4.4	Summary.....	86
5	Development of Automation and Drift Correction Strategies.....	87
5.1	Background and Motivation	87

5.1.1	Charging Effects and Drift in the Scanning Electron Microscope	87
5.1.2	State of the Art: Drift Correction Approaches.....	90
5.1.3	Electron Beam-induced Deposition.....	91
5.1.4	Nanogranular Tunneling Resistors	93
5.2	Verification by Case Study: Electron Beam-induced Deposition of Nanogranular Strain Sensors	95
5.3	Summary.....	102
6	Conclusion and Outlook	104
6.1	Conclusion.....	104
6.2	Outlook.....	105
	ACRONYMS AND ABBREVIATIONS.....	108
	ACKNOWLEDGEMENTS.....	110
	DECLARATION OF ORIGINAL WORK	111
	References.....	112