



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna University of Technology

## DIPLOMARBEIT

# Entwicklung von Nanostamps für die Nanoimprintlithografie von 20 nm Strukturen

ausgeführt am

Institut für Festkörperelektronik  
der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von

O.Univ.Prof.Dr. Emmerich Bertagnoli  
Ass.Prof.Dr. Heinz Wanzenböck

durch

**ANDREAS HÖFER**

Matr.Nr. 0425842

Sebastian-Kneipp-Gasse 4, 1020 Wien

Wien, am 25.05.2011

---

# Danksagung

---

Ich möchte an dieser Stelle den Personen danken, die mir die Erarbeitung dieser Diplomarbeit ermöglicht und mich dabei unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Ass.Prof.Dr. Heinz Wanzenböck für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die viele Zeit, die er für mich investiert hat.

Weiters möchte ich mich bei Herrn Univ.Prof.Dr. Emmerich Bertagnolli bedanken, der mir die Arbeit an diesem Institut überhaupt erst möglich gemacht hat.

Bei allen Arbeitskollegen möchte ich mich für den regen Austausch, die Unterstützung und das gute Arbeitsklima am Institut bedanken.

Meinen Eltern gilt mein ganz besonderer Dank für die großzügige und jahrelange Unterstützung. Ohne ihr Vertrauen in mich hätte ich mein Studium nicht in dieser Form absolvieren können.

Die Diplomarbeit selbst widme ich dankend meiner Familie: meiner Frau Sophie, die mir geholfen hat, die Arbeit zielstrebig fertig zu stellen, und meinen Kindern, die mich zusätzlich motiviert haben.

# Kurzfassung

---

Ziel dieser Arbeit war es, den Abformungsprozess in der Nanoimprintlithografie zu untersuchen und die wichtigsten Prozessaspekte zu analysieren, sowie die minimale Strukturgröße für diesen Prozess zu identifizieren. Die Arbeit beinhaltete daher (i) die Herstellung einer geeigneten Vorlage (Master), (ii) die Untersuchung der Abformungsprozesse, (iii) die Evaluierung des Abformergebnisses im Hinblick auf die erzielbare Strukturgröße und (iv) die Umsetzung der Ergebnisse an Hand eines Demonstrators.

Die Herstellung des Masters mit Elektronenstrahlithografie (EBL) und reaktiven Ionenätzen (RIE) weist, wie in dieser Arbeit demonstriert wird, großes Potential für die Herstellung kleinster Strukturen auf. Neben den untersuchten Einflüssen der wichtigsten Prozessparameter wie Fokuseinstellung, Astigmatismus, Belichtungs-dosis usw., ist der korrekte Entwurf des Belichtungsdesigns inklusive Korrektur des Proximity-Effektes ein kritischer Schritt im elektronenstrahlithografischen Herstellungsprozess des Masters. Die in dieser Arbeit untersuchten entwickelten Designs (Punkt-, Balkenmatrix) ermöglichen wesentliche Einblicke in den Zusammenhang von Strukturgröße und Prozessparametern, die zur Optimierung des Prozesses eingesetzt werden. Die Strukturübertragung des lithografisch erzeugten Musters in den Master durch RIE wird für verschiedene Ätzmasken, im Hinblick auf die Fertigung von kleinen Strukturen, untersucht. Darüber hinaus wird eine Möglichkeit der Oberflächenbehandlung vorgestellt, um einen mit Lackresten verunreinigten und damit unbrauchbaren Master durch einen Plasma-Veraschungsprozess aufzubereiten.

Die Abformung des Masters mit NIL wird für zwei verschiedene Techniken, Ultraviolett-Nanoimprintlithografie und Heißprägung, mit unterschiedlichen Materialien untersucht. Dabei wird ein SÜSS MJB3 Maskaligner des ZMNS Reinraums im Kontaktmodus eingesetzt. Die Beurteilung des Abformungsergebnisses wird durch Vergleich von AFM-Aufnahmen des Masters und der abgeformten Strukturen vorgenommen. In einer Imprintreihe wird die Anwendbarkeit und hohe Strukturtreue nachgewiesen.

Abschließend wird die Anwendung des NIL-Prinzips mit der Fertigung eines Mikrofluidikbauteils demonstriert, indem ein Mischer für zwei Flüssigkeiten gefertigt wird. Im Zuge der Herstellung eines Masters für die Abformung wird das Mix-And-Match-Konzept für Elektronenstrahl- und Fotolithografie angewendet, das eine großflächige Belichtung einer Probe mit einzelnen Feinstrukturierungen in wenigen Prozessschritten ermöglicht. Das Beispiel verdeutlicht, dass mit der Methode der Nanoimprintlithografie und einem geeigneten vorgefertigten Master sehr rasch, und ohne zusätzliches Ätzen oder Bonden, eine Vielzahl an (Fluidik-)Bauteilen gefertigt werden können.

# Abstract

---

The task of this thesis is the investigation of a moulding process with nanoimprint lithography (NIL) using a pre-fabricated master. The issues of the fabrication process are examined and evaluated for the use of nanoimprint lithography as future lithographic method.

The work includes (i) fabrication of an appropriate master, (ii) investigation of the imprint processes, (iii) evaluation of the process in view of feature size and (iv) fabrication of a demonstrator.

For the formation of the master electron beam lithography (EBL) and reactive ion etching (RIE) has great potential in view to create fine structures as demonstrated in this work. Beside the influence of important parameters of the electron beam lithography system e.g. definition of focus, astigmatism correction and exposure dose, the design of an optimized exposure layout including proximity correction is a critical step in the electron beam lithography fabrication process of the master. Analyses of different layouts (dot matrix, grid) permit deep insights in the correlation of dimension and process parameters and are used for further process optimization. The pattern transfer of fine structures into the master using reactive ion etching is investigated with different etch masks made of resist, chrome and aluminum. A method for surface recondition is introduced to remove particles of underexposed electron beam lithography resist by plasma ashing with minimal influence to the shape of the exposed design.

Two different techniques for the imprint of the master with nanoimprint lithography are investigated. Ultraviolet nanoimprint lithography (UV-NIL) as well as hot embossing are applied to various materials. The imprint process is assessed by atomic force microscopic measurements of the master and the imprint. The usefulness of the developed analysis methods is demonstrated by applying it to a series of imprints.

In order to demonstrate the versatility of nanoimprint lithography, it is applied for the fabrication of a microfluidic mixer with two inlets. In the course of the assembly of the master the concept of mix-and-match of electron beam lithography and photolithography is demonstrated allowing the fast exposure of large patterns combined with particular fine structures. This example presents an efficient way of producing whole microfluidic devices by molding a prefabricated master without the additional need for etching or bonding.

# Inhaltsverzeichnis

---

1. Einleitung .....	1
2. Grundlagen .....	5
2.1. Überblick.....	5
2.2. Viskosität .....	6
2.3. Fotolithografie .....	8
2.4. Elektronenstrahlithografie.....	9
2.4.1. Einleitung .....	9
2.4.2. Funktionsweise .....	9
2.4.3. Materialien für EBL-Lacke .....	11
2.4.4. Substratmaterialien .....	13
2.4.5. Aufbau .....	13
2.4.6. Technische Spezifikationen.....	14
2.5. Reaktives Ionenätzen.....	15
2.5.1. Funktionsweise .....	15
2.5.2. Aufbau einer RIE-Anlage.....	15
2.5.3. Varianten des Ätzprozesses.....	16
2.5.4. Technische Spezifikationen.....	16
2.6. Sputterabscheidung .....	16
2.6.1. Funktionsweise .....	17
2.6.2. Aufbau einer Anlage für Plasmaabscheidung.....	17
2.6.3. Varianten der Sputterabscheidung .....	18
2.6.4. Technische Spezifikationen.....	18
2.7. Nanoimprintlithografie .....	19
2.7.1. Einleitung .....	19
2.7.2. Prozessablauf .....	19
2.7.3. Spezielle Prozessverfahren.....	25
2.7.4. Theoretische Auflösung .....	28
2.8. Rasterkraftmikroskopie.....	29
2.8.1. Funktionsweise .....	29
2.8.2. Messmodi .....	30

2.8.3.	Einfluss der Messspitze .....	31
2.8.4.	Technische Spezifikationen.....	31
3.	Experimenteller Aufbau .....	33
3.1.	Überblick.....	33
3.2.	Herstellung des Mastersstempel .....	34
3.2.1.	Probenmaterial.....	34
3.2.2.	Reinigung der Proben .....	34
3.2.3.	Fotolithografie .....	36
3.2.4.	Elektronenstrahlithografie.....	38
3.2.5.	Reaktives Ionenätzen.....	42
3.2.6.	HF-Sputterabscheidung .....	43
3.2.7.	Rasterkraftmikroskop .....	44
3.2.8.	Profilometer.....	45
3.3.	Imprintprozesse .....	46
3.3.1.	Imprintprozess mit Ormostamp .....	46
3.3.2.	Imprintprozess mit Sylgard.....	47
4.	Ergebnisse .....	48
4.1.	Überblick.....	48
4.2.	Präparation der Proben.....	49
4.2.1.	Präparation einer neuen Probe .....	49
4.2.2.	Präparation einer wiederverwendeten Probe.....	50
4.3.	Herstellung des Masters.....	51
4.3.1.	UV-Lithografie .....	51
4.3.2.	EBL der Proben .....	53
4.3.3.	Ätzen mit Lack als Maske.....	72
4.3.4.	Ätzen mit Metall als Maske.....	75
4.4.	Antihafschicht.....	78
4.5.	Imprintprozess .....	81
4.5.1.	Imprintprozess mit Ormostamp .....	81
4.5.2.	Imprintprozess mit PDMS.....	83
4.5.3.	Vergleich Ormostamp und Sylgard.....	86
4.5.4.	Verifikation des Prozesserfolges .....	87
4.5.5.	Serie von Imprints mit Sylgard .....	89

4.6.	Imprint von Mikrofluidikkanälen .....	91
4.6.1.	Einleitung .....	91
4.6.2.	Herstellung des Masters.....	93
4.6.3.	Übertragung der Kanäle in Sylgard und Einkapselung .....	96
4.6.4.	Aufbau und Ergebnisse .....	96
4.6.5.	Interpretation.....	98
5.	Zusammenfassung.....	100
A.	Literaturverzeichnis .....	102
B.	Abbildungsverzeichnis.....	107
C.	Tabellenverzeichnis .....	110
D.	Abkürzungsverzeichnis .....	111
E.	MATLAB-Programm.....	112

# 1. Einleitung

Die Herstellung elektronischer Bauteile stellt immer höhere Anforderungen an die Fertigungsprozesse hinsichtlich Strukturgröße, Packungsdichte und Ausbeute. Da nach Gordon Moore [1] die Packungsdichte integrierter Schaltungen exponentiell über der Zeit zunehmen soll, ist die Weiterentwicklung der aktuellen Technologien eine ständige Notwendigkeit. Diese besitzen ein inhärentes Entwicklungspotential, das über technische Kniffe ausgereizt, jedoch über die Grenzen physikalischer Gesetzmäßigkeiten hinaus nicht erweitert werden kann.

Im Bereich der Lithografie konnte sich die optische Lithografie als dominierende Technologie über viele Jahre behaupten, jedoch stößt auch diese Technologie aufgrund der Skalierung zunehmend an die Grenzen des Machbaren, die durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes vorgegeben sind. Durch Modifikationen der Technologie, z.B. durch Einführung der Immersionslithografie [2], konnte die effektive Auflösung dieses Verfahrens immer weiter ausgebaut werden, doch wird auch die UV-Lithografie in Zukunft an ihre physikalischen Grenzen stoßen. Aus diesem Grund ist die Erforschung alternativer Lithografiemethoden eine wichtige Investition für die Erarbeitung zukünftiger elektronischer Bauteile.

Um Entwicklungen der Prozesstechnologie frühzeitig zu erkennen, haben sich führende Organisationen der Halbleiterindustrie zusammengeschlossen. Diese entwerfen und finanzieren die Aktualisierung der „International Technology Roadmap for Semiconductors“ (ITRS), eines Entwicklungsplans der Halbleitertechnik. Diese Roadmap koordiniert Entwicklungsaktivitäten in zukünftige, alternative Technologien der Bereiche der Halbleiterindustrie (Lithografie, Design Prozessintegration,...) und zeigt Defizite auf, für deren Behebung weitere Forschungsanstrengungen notwendig sind. Behandelte Technologien im Bereich der Lithografie sind unter anderem Extreme-Ultraviolette-Lithografie (EUVL), Maskenlose Lithografie (ML2) und Nanoimprintlithografie (NIL) (siehe Abbildung 1.1) [3], [4].

Eine direkte Erweiterung der optischen Lithografie stellt die EUVL dar, welche im Gegensatz zu der bisher verwendeten Lichtwellenlänge von 193 nm eine Wellenlänge von 13,5 nm verwendet. Dadurch ist zum einen die Auflösung der erzeugbaren Strukturen stark erhöht, auf der anderen Seite jedoch existieren in diesem Wellenlängenbereich keine transparenten Medien mehr, welche für die Fertigung einer Durchlichtmaske praktikabel wären. Aus dem gleichen Grund können auch keine refraktiven Optiken verwendet werden. Stattdessen müssen Spiegelsysteme unter Hochvakuum eingesetzt werden. Neben diesen Nachteilen muss als Hauptproblem

# 1. Einleitung

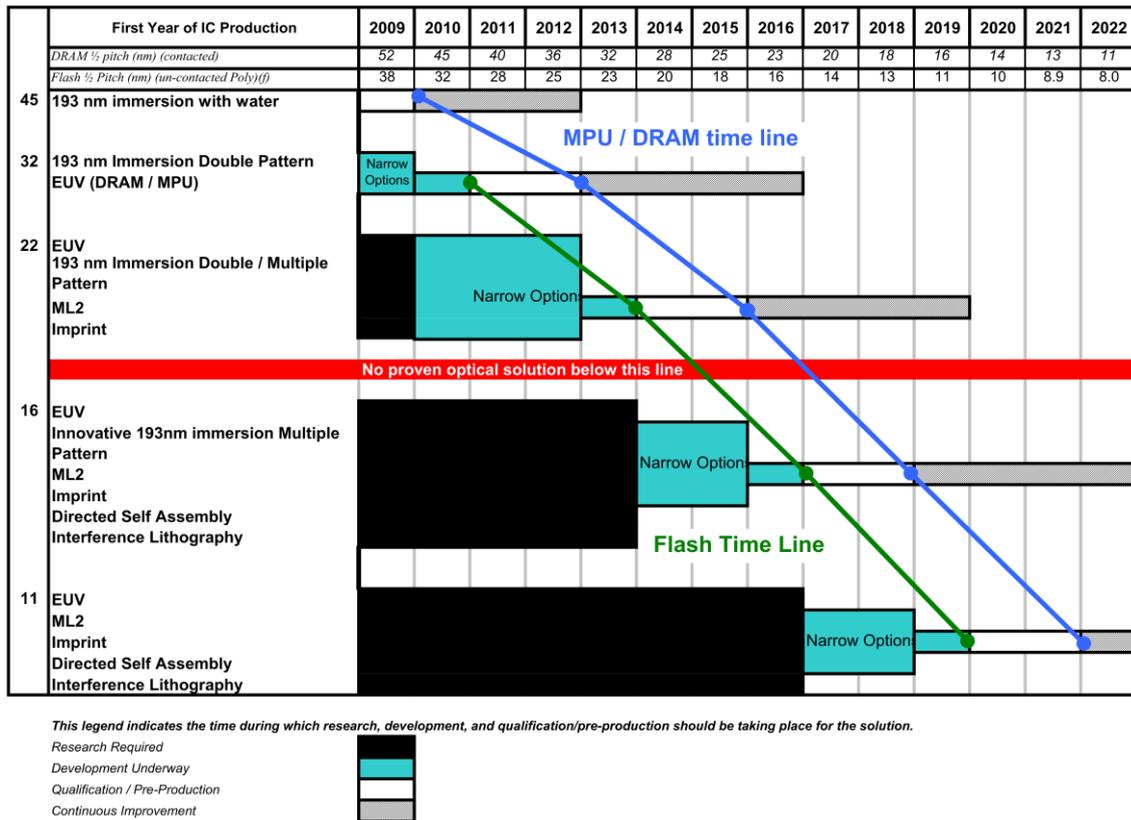
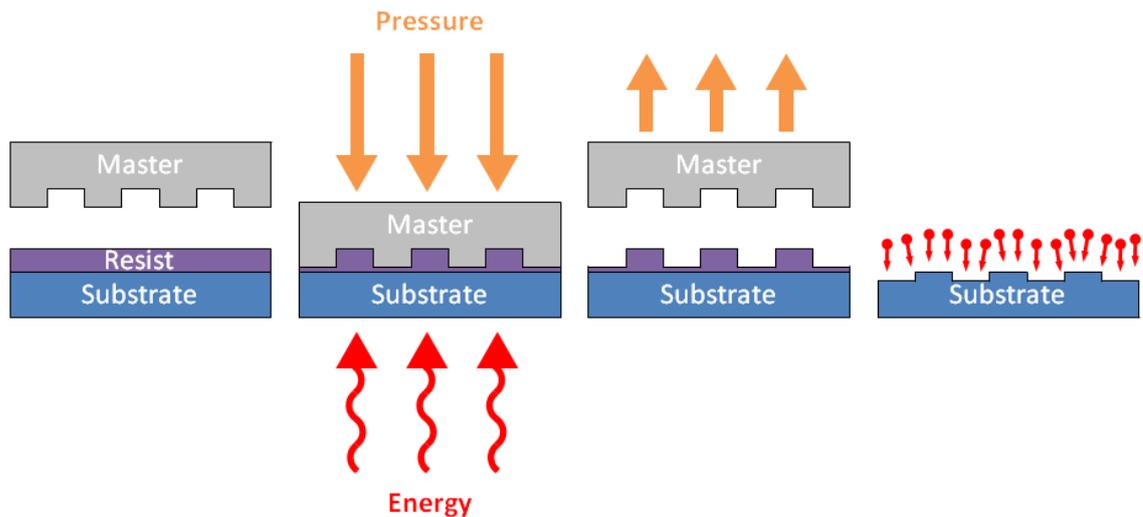


Abbildung 1.1: Unterschiedliche Lithografieverfahren als potentielle Zukunftstechnologien nach der „International Technology Roadmap for Semiconductors“ [3].

dieser Technologie eine fehlende leistungsstarke Quelle angeführt werden, die einen hohen Durchsatz ermöglicht. [5]

Die Technik des ML2 verwendet statt einer brechenden oder reflektierenden Fotomaske üblicherweise einen fokussierten Strahl (Laser, Elektronenstrahl, Ionenstrahl), der eine zu strukturierende Oberfläche Punkt für Punkt abrastert. Dieser Strahl kann auf einen Strahldurchmesser von wenigen nm und darunter fokussiert werden, wodurch eine hohe Auflösung der belichteten Strukturen möglich ist. Allerdings summiert sich die punktweise Belichtung inklusive Ablenk-, Stabilisierungs- und Belichtungszeiten zu einer erheblichen Prozessdauer [5]. Aufgrund dieses erheblichen Arbeitsaufwands wird ML2 heutzutage hauptsächlich im Forschungsbereich oder für die teilweise Modifikation vorstrukturierter Proben (z.B. ASIC) verwendet. Eine Erweiterung dieser Technologie ist die Anwendung von Mehrstrahlensystemen, doch die Geräte befinden sich noch in der Alphaphase der Entwicklung. [3]

Ebenso simpel wie vielversprechend scheint die im Jahr 1995 vorgestellte Nanoimprintlithografie (NIL) [6]. Kern dieser Technologie ist eine mechanische 1:1-Abformung einer Vorlage (Masterstempel, Master) auf ein, im Allgemeinen mit speziellen Resist beschichtetes Substrat (siehe Abbildung 1.2(a)) durch einen Prägeprozess. Der Master wird mit einem definierten Druck in den Resist eingepresst, wonach dieser nach unterschiedlichen Mechanismen ausgehärtet wird (Abbildung



(a) Positionierung    (b) Einpressung    (c) Trennung    (d) Rückätzen

Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Prozessabfolge eines NIL-Prozesses.

1.2(b)). Der Master wird anschließend vom Substrat gelöst (Abbildung 1.2(c)) und ein Rückätzschritt überträgt das strukturierte Muster des Imprintmaterials in das Substrat (Abbildung 1.2(d)). Bereits frühe Arbeitsgruppen [6] konnten Strukturen mit einer kritischen Strukturgröße unter 25 nm herstellen, wodurch das enorme Potential dieser Technologie sichtbar wurde.

Eine zu NIL analoge Methode, allerdings mit größeren Strukturen, wird schon seit längerem in makroskopischen Strukturgrößen für die kosteneffiziente Herstellung von CDs und DVDs verwendet, und findet langsam auch Anwendung in der Halbleiterindustrie.

Ein großer Vorteil von NIL ist die Möglichkeit, in einem einzigen Prozessschritt, welcher nur wenige Sekunden bis Minuten dauert, einen großen Master mit sehr hoher Auflösung abzuformen. Im Gegensatz zu ML2 steigt die Prozessdauer eines Imprints nicht mit gleichzeitiger Erhöhung der Auflösung, aufgrund der Vervielfältigung der Belichtungspunkte bei ML2, an. Dadurch sollte ein hoher Durchsatz von hochintegrierten Bauteilen ermöglicht werden können.

Trotz der offensichtlichen Vorteile von NIL muss noch eine Reihe von technischen Herausforderungen gelöst werden, bevor die Technologie in einer weitreichenden industriellen Anwendung gelingen kann.

Bedingt durch die 1:1-Abformung des Masters ist, im Gegensatz zur Projektionslithografie, eine Skalierung und Verkleinerung der übertragenden Strukturen nicht möglich. Dadurch ist der erste kritische Prozessschritt schon die Herstellung des Masters. Dieser Herstellschritt benötigt viel Zeit und Geld, wodurch einer Verbesserung und technologischen Erweiterung dieses Arbeitsschrittes eine hohe Bedeutung zukommt. Um die Komplexität des Herstellungsprozesses zu analysieren, wurde

dieser, inklusive Strukturierung von Proben durch Elektronenstrahlithografie (engl. *electron beam lithography*, EBL), als Teil der Arbeit durchgeführt.

Eine weitere Herausforderung, die den Prozess des Imprintens (Abformens) selbst betrifft, ist eine unerwünschte Haftung zwischen Imprintmaterial und Master, was ein Ablösen der Struktur vom Master ohne Kontamination des Masters erschwert. Um eine hundertprozentige Strukturübertragung des Masters in den Resist zu gewährleisten, dürfen keine Materialreste an diesem haften bleiben. Aus diesem Grund sollen in dieser Arbeit auch die Herstellung einer Antihafbeschichtung des Masters untersucht werden.

Schließlich birgt der wiederholte direkte physikalische Kontakt der Komponenten durch die Mehrfachabformung eines Masters die Gefahr einer erhöhten Defektanfälligkeit dieser Technologie im Vergleich zu anderen Lithografiemethoden. Demzufolge soll eine analytische Beurteilung des Prozesseserfolges durchgeführt werden, die anhand einer Stempelserie demonstriert wird.

Die Forschungsfragestellungen der Arbeit gliedern sich demzufolge wie folgt:

1. Entwicklung und Untersuchung einer Herstellungsmethode für einen Masterstempel mit Strukturen bis zu 20 nm.
2. Entwicklung und Untersuchung eines Beschichtungsprozesses des Masters mit einer Antihafschicht.
3. Entwicklung von analytischen Beurteilungsmethoden für die Abformergebnisse von NIL mithilfe von Rasterkraftmikroskopie.

Eine theoretische und praktische Untersuchung dieser Problemstellungen des Potentials von NIL stellt den Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Zu diesem Zweck wird der gesamte Prozessablauf eines Imprintprozesses, inklusive der Herstellung eines Masters mittels Elektronenstrahlithografie und einem Vergleich unterschiedlicher Imprintmethoden durchgeführt. Der entwickelte Prozess sollte exemplarisch anhand eines Mikrofluidik-Bauteils demonstriert und die erhaltenen Ergebnisse in einem abschließenden Kapitel zusammengefasst werden.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Überblick

Für ein grundsätzliches Verständnis der NIL und der damit zusammenhängenden Prozessschritte ist in diesem Kapitel eine Betrachtung der dafür notwendigen Strukturierungstechniken vorgesehen. Ausgehend von einer kurzen Analyse der für eine NIL-Fertigung notwendigen Prozessstadien wird der wesentliche theoretische Hintergrund zu den einzelnen Techniken vermittelt.

Die Herstellung von Abformungen mit Nanoimprintlithografie (NIL) kann in voneinander wohl getrennte Prozessstadien strukturiert werden (siehe Abbildung 2.1). Am Anfang steht, wie schon in der Einleitung beschrieben, die zeit- und kostenkritische Prozessierung des Masters. Zu Beginn wird optional eine Vorstrukturierung des Wafers mit Positionsmarkierungen, mit UV-Lithografie und etwaigen Abscheidetechniken, durchgeführt. Es folgt die eigentliche Strukturierung des Masters mit hochauflösenden alternativen Lithografiemethoden. In dieser Arbeit wurde diese hochauflösende Strukturierung mit Elektronenstrahlithografie (engl. *electron beam lithography*, EBL) durchgeführt. Eine anschließende Analyse der erzeugten Strukturen ist für eine Evaluierung und Optimierung des Strukturierungsprozesses notwendig. Die Untersuchung der Strukturbreiten und Topografien wurde mit bildgebenden Verfahren wie Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) und Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) durchgeführt. Nach der Erzeugung der Struktur in Form einer Lackmaske ist der nächste Prozessschritt die Strukturübertragung in das Substrat durch reaktives Ionenätzen (engl. *reactive ion etching*, RIE), welcher wiederum ein Analyseprozess folgt.

Mit diesen Prozessschritten ist die Fertigung des Masters, der als Vorlage für nachfolgende Imprints dient, abgeschlossen.

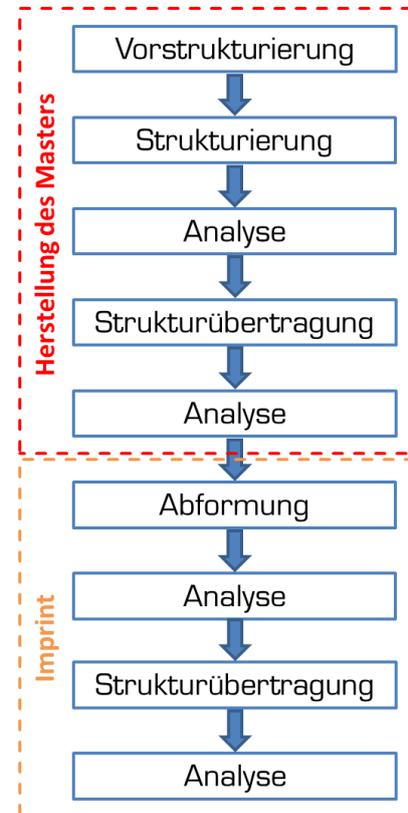


Abbildung 2.1: Übersicht der Prozessstadien eines Imprintprozesses.

Die Herstellung des Imprints folgt nach dem in Kapitel 1 vorgestellten Prinzip mit der eigentlichen Abformung des Masters in einen Resist. Auch hier dienen Messungen der Strukturbreite und Topografie zur Bewertung des Prozesseserfolges und der Beurteilung des Endproduktes. Wie in Kapitel 2.4 angeführt wird, ist die Analyse des Imprints mit SEM aufwendiger, da das Imprintmaterial, und häufig auch das Substrat, isolierende Materialien sind.

Im folgenden Kapitel wird der Begriff der Viskosität näher betrachtet, da diese Eigenschaft von Fluiden einen großen Einfluss auf viele in dieser Arbeit angewendeten Prozesse hat. Anschließend werden die für die Prozessierung notwendigen Halbleitertechniken, mit Schwerpunkt auf EBL und NIL, vorgestellt. In Kapitel 3 folgt eine Übersicht über den experimentellen Prozessaufbau und die verwendeten Geräte.

## 2.2. Viskosität

Die in dieser Arbeit angewandten Prozesse werden maßgeblich von den rheologischen Eigenschaften der verwendeten Stoffen beeinflusst. Sie bestimmen (i) das Fließverhalten von Lacken während einer Schleuderbeschichtung, (ii) die Abformung eines Masters in ein Imprintmaterial und (iii) das Fließverhalten von Flüssigkeiten durch (Mikrofluidik-) Kanäle. Um einen Einblick in diese Prozessabläufe zu ermöglichen, soll der Begriff der Viskosität in diesem Kapitel näher erläutert werden.

Die *Viskosität* ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluides und die reziproke Größe zur *Fluidität*. Sie wird bestimmt durch die Wechselwirkung zweier Molekülschichten, die gegeneinander verschoben werden. Die Länge der Moleküle und die damit zusammenhängenden Van-der-Waals-Kräfte haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Viskosität des Fluides. Die sogenannte dynamische Viskosität kann durch folgenden Zusammenhang allgemein beschrieben werden:

$$\eta = \frac{\text{Scherspannung}}{\text{Schergeschwindigkeit}} = \frac{F/A}{v/\delta} \quad (2.1)$$

Die Scherspannung (engl. *shear stress*) ist durch die auf die Fläche  $A$  wirkende Kraft  $F$  bestimmt und die Schergeschwindigkeit (engl. *shear rate*) durch das Verhältnis der Bewegungsgeschwindigkeit  $v$  und dem Schichtabstand  $\delta$ . Der Zusammenhang der dynamischen Viskosität zur Dichte  $\rho$  eines Fluides wird durch die kinematische Viskosität  $\nu$  über den Zusammenhang  $\nu = \eta/\rho$  beschrieben. [7]

Die dynamische Viskosität  $\eta$  eines Fluides kann durch unterschiedliche empirische Verfahren ermittelt und beschrieben werden. Eine verbreitete Näherung stellt die Arrhenius-Andrade-Beziehung dar, welche durch folgenden Zusammenhang definiert ist:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\eta_0$  eine Materialkonstante,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur [7]. Aus dieser Beziehung ist die starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Fluides ersichtlich, welche für Öle durch den Viskositätsindex (VI) beschrieben wird. Die dynamische Viskosität von Fluiden, die eine Glasübergangstemperatur aufweisen, z. B. Polymere, wird durch das Williams-Landel-Ferry-Modell (WLF) bestimmt:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{-C_1 \cdot (T - T_r)}{C_2 + T - T_r}} \quad (2.3)$$

Dabei sind  $\eta_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  und  $T_r$  Materialkonstanten, die durch empirische Messverfahren bestimmt werden müssen. [8]

Neben der eigentlichen Partikelgröße eines Materials hat ebenfalls die Partikelverteilung einen Einfluss auf die dynamische Viskosität eines Fluides. In Abbildung 2.2 ist der Zusammenhang von Viskosität und Volumensanteil bei unterschiedlichen Verteilungen der Partikelgrößen in einem schematischen Verlauf dargestellt. Die breite Verteilung der Partikelgrößen eines Fluides ermöglicht einen deutlich höheren Volumenanteil eines Stoffes im Vergleich zu einem Fluid mit schmäler Größenverteilung. [9]

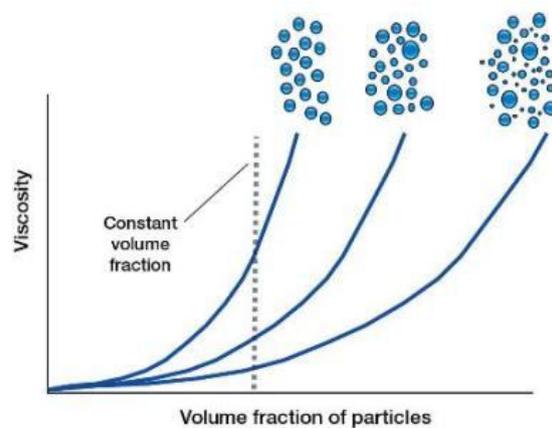


Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf des Zusammenhangs von Viskosität und Volumensanteil bei unterschiedlichen Verteilungen der Partikelgrößen [9].

Eine Übersicht der Viskosität der in dieser Arbeit verwendeten Materialien ist in Tabelle 2.1 angegeben. Aus den entsprechenden Werten ergibt sich sowohl ein direkter Zusammenhang mit den erzielbaren Schichtdicken bei der Schleuderbeschichtung, als auch mit der Verformbarkeit des Imprintmaterials während eines Abdruckes.

<b>Aceton</b>	0,306 mPa s	<b>AR 679.02 (25 °C)</b>	7,8 mPa s
<b>Ethanol</b>	1,074 mPa s	<b>AZ 5214E</b>	22-26 mPa s
<b>Propanol</b>	1,945 mPa s	<b>Sylgard 184</b>	4575 mPa s
<b>Wasser (20 °C)</b>	1 mPa s	<b>Ormocast</b>	425-525 mPa s

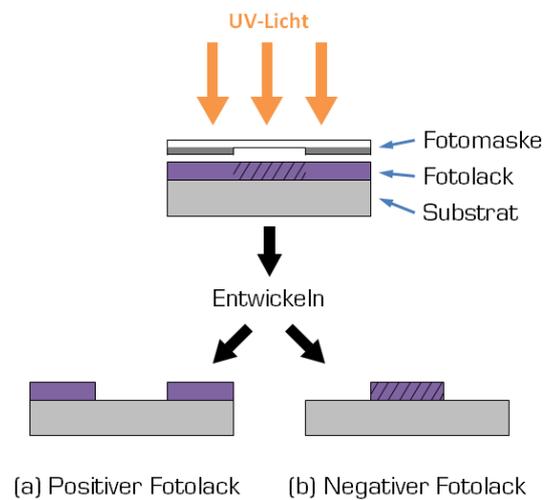
Tabelle 2.1: Auflistung der dynamischen Viskosität einiger in dieser Arbeit verwendeten Materialien [10], [11], [12], [13].

## 2.3. Fotolithografie

### 2.3.1.1. Funktionsweise

Die Technik der Fotolithografie (UVL) wird verwendet, um ein Substrat partiell mit einem schützenden Fotolack zu versehen. Dieser wird als eine dünne Schicht durch Schleuderbeschichtung auf einen flachen Untergrund aufgebracht und durch Bestrahlung mit UV-Licht, welches durch eine teilweise chrombeschichtete Fotomaske fällt, strukturiert (siehe Abbildung 2.3). Durch das UV-Licht kommt es zu einer Fotoreaktion, welche die molekulare Struktur des Fotolackes chemisch verändert. Dabei muss zwischen grundsätzlichen Prinzipien unterschieden werden, die im

Weiteren vorgestellt werden. UVL wird in dieser Arbeit für die Erzeugung von Strukturen mit Strukturbreiten über 1  $\mu\text{m}$ , wie Positionsmarkierungen, angewendet.



(a) Positiver Fotolack (b) Negativer Fotolack

Abbildung 2.3: Schematischer Prozessablauf von Fotolithografie.

### 2.3.1.2. Lacke

Ein positiver Fotolack wird durch die Einwirkung von UV-Licht im bestrahlten Bereich löslich. Im Gegensatz dazu kommt es auf molekularer Ebene beim negativen Lack im bestrahlten Gebiet zu einer weiteren Vernetzung, was in einer signifikanten Reduzierung der Löslichkeit resultiert. In einem nachfolgenden Schritt werden die löslichen Anteile/Bereiche in einem Entwicklerbad entfernt, wobei der Entwickler die „unlöslichen“ Bereiche auch mit einer geringen Rate angreift. Die erzielbare Auflösung ist durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes vorgegeben, kann jedoch durch technische Prozesserweiterungen wie Immersionslithografie weiter erhöht werden. [2], [14]

Die mit optischer Lithografie erzeugte Lackmaske kann für eine Reihe unterschiedlicher Prozesse zur Strukturübertragung ins Substrat (z. B. RIE) weiter verwendet werden. Eine Eigenheit der oben beschriebenen Prozesse ist eine durch Lichtreflexion des Substrates und -beugung an der Fotomaske hervorgerufene Kantenneigung der entwickelten Lackflanken (siehe Abbildung 2.4 links). Bei positiven Lacken können diese Lackkanten während eines Abscheidungsprozesses vollständig mit Material bedeckt werden, was insbesondere für einen Lift-Off-Prozess (siehe Kapitel 3.2.2) negative Auswirkungen auf den Prozesserfolg hat. Dieses Phänomen

wurde durch die Verwendung eines speziellen Umkehrlackes vermieden. Vergleichbar mit einem positiven Belichtungsprozess werden bei einem Umkehrlack die Lackkomponenten in den bestrahlten Bereichen durch Fotoreaktion

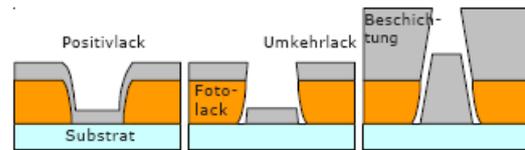


Abbildung 2.4: Vergleichende Abbildung des Profils eines Positiv- und Umkehrlackes für die Durchführung eines Lift-Off-Prozesses [10].

in lösliches Material umgewandelt. Bei einem anschließenden „Umkehrbacken“ wiederum vernetzen sich diese zu einer weniger löslichen Verbindung, welche hinsichtlich weiterer Bestrahlung insensitiv oder lichtunempfindlich ist. Wird der Lack nachfolgend flutbelichtet, können die zuvor noch nicht belichteten Gebiete in einem Entwicklerbad gelöst werden. Auf diese Weise ist es möglich, überhängende Kanten zu erzeugen, welche für eine weitere Prozessierung vorteilhaft sein können (siehe Abbildung 2.4 Mitte und Rechts). [10]

## 2.4. Elektronenstrahlolithografie

### 2.4.1. Einleitung

Die im vorigen Kapitel dargelegte Abhängigkeit der Nanoimprintlithografie von der Prozessierung des Masters erfordert den Einsatz hochauflösender Lithografie. Im Rahmen dieser Arbeit wird Elektronenstrahlolithografie (engl. *electron beam lithography*, EBL) als Methode zur Nanostrukturierung eines Masters angewandt. Ebenfalls wird eine Untersuchung der gefertigten Proben durch die reine Nutzung des zu dem System gehörenden Rasterelektronenmikroskops (engl. *scanning electron microscope*, SEM) unternommen.

Die EBL ist eine alternative Lithografiemethode, die dem Bereich der maskenlosen Lithografie (ML2) zugeordnet werden kann. Andere strahlbasierte Lithographiesysteme weisen unterschiedliche Nachteile, wie eine geringere Auflösung im Falle der Laserlithografie oder die Dekontamination der Proben mit Fremdmaterial bei der Galliumimplantation bei der Focused Ion Beam-Bearbeitung (FIB), gegenüber EBL auf. [15]

Im Folgenden wird kurz das Prinzip der EBL, der schematische Aufbau und weitere Aspekte der Lithografiemethode dargelegt.

### 2.4.2. Funktionsweise

Das Prinzip der EBL basiert auf der chemischen Umwandlung eines geeigneten EBL-Lackes unter Einwirkung eines fokussierten Elektronenstrahles. Ebenso wie bei

UVL existieren verschiedene Materialsysteme für den EBL-Lack (siehe Kapitel 2.4.3). Für unterschiedliche EBL-Lacke aus Polymeren gilt, dass der Strukturierungsprozess in ein positives oder negatives Belichtungsergebnis resultiert. Eine positive Strukturierung wird durch strahlinduzierte Fragmentierung der Polymerstruktur des Lackes hervorgerufen, wobei ein negatives Belichtungsergebnis durch weitergehende strahlinduzierte Vernetzung der Polymerstruktur erzielt werden kann.

Neben Polymer-Lacken existieren ebenfalls EBL-Lacke aus anorganischem Material (z. B. Hydrogen Silsesquioxan), auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. [16], [17]

Der auf einem Substrat befindliche EBL-Lack wird dabei nicht durch die von der Elektronenquelle emittierten Primärelektronen beeinflusst, sondern die Reaktion erfolgt im Wesentlichen durch Sekundärelektronen und im Substrat erzeugten Rückstreuelektronen. Durch die über Sekundäreffekte erzeugten Elektronen ist die Auflösung des resultierenden Belichtungsergebnisses nicht ausschließlich durch den Durchmesser des Elektronenstrahls gegeben, sondern wird auch durch die Dicke des EBL-Lackes und das verwendete darunterliegende Substratmaterial beeinflusst. Der Wirkungsbereich eines Elektronenstrahles hängt aus diesem Grund deutlich mit der Beschleunigungsspannung und der damit verbundenen Energie der Elektronen zusammen. Eine hohe Spannung führt zu sehr energiereichen Elektronen, die Sekundäreffekte über einen großen Bereich um den Elektronenstrahl bewirken. Die Dichte der erzeugten Sekundärelektronen ist jedoch verhältnismäßig klein. Ein mit einer niedrigen Beschleunigungsspannung emittierter Elektronenstrahl ermöglicht präzise lokalisierte Sekundäreffekte, jedoch mit einer hohen Dichte von Sekundärelektronen. Um hochauflösende Strukturen zu erhalten, werden aus diesem Grund ein Elektronenstrahl mit großer Extraktionsspannung und besonders kontrastreiche EBL-Lacke verwendet, die einen kurzen Übergang zwischen dem unbelichteten und belichteten Zustand aufweisen. Die Belichtungs-dosis muss für ein optimales Ergebnis gerade eben ausreichen, um die gewünschten Strukturen zu belichten. Die Auswirkung der zusätzlichen (unerwünschten) Belichtungseinflüsse wird unter dem Begriff „Proximity-Effekt“ zusammengefasst. [16]

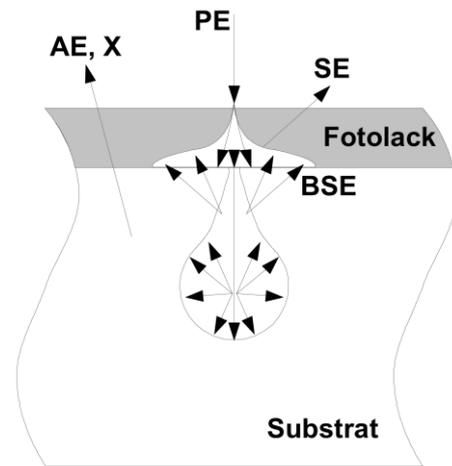


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Belichtung mit einem Elektronenstrahl unter Berücksichtigung von Streuprozessen [16].

### 2.4.3. Materialien für EBL-Lacke

Es existiert eine breite Palette an Materialsystemen, welche für EBL-Strukturierung geeignet sind. Im Folgenden wird ein Überblick über die wichtigsten Materialien für EBL-Lacke gegeben.

#### 2.4.3.1. Polymethylmethacrylat (PMMA)

Polymethylmethacrylat (PMMA) wird durch Polymerisation von monomerem Methacrylsäuremethylester gewonnen und kann in unterschiedlichen Kettenlängen hergestellt werden (siehe Abbildung 2.6). Als EBL-Lack ist PMMA ein weit verbreitetes Material, da es in einer Variation der Polymerlänge von 50-950 kDa (Kilodalton) und in unterschiedlicher Verdünnung (z. B. mit Chlorbenzen, Anisol, Etyllactat) erhältlich ist. Damit kann PMMA für einen Belichtungsprozess an vorgegebene Prozessparameter (z. B. Schichtdicke, Sensitivität) angepasst werden. Das Polymer wird unter Einwirkung des Elektronenstrahles in kürzerkettige Oligomere zersetzt, welche in einem geeigneten Entwicklerbad (z. B. Methylisobutylketon) besser löslich sind. PMMA ist somit ein klassisches Beispiel für einen positiven EBL-Lack. Als nachteilig ist die schlechte RIE-Ätzresistenz des PMMA vor allem gegenüber  $O_2$ -Plasma anzuführen.

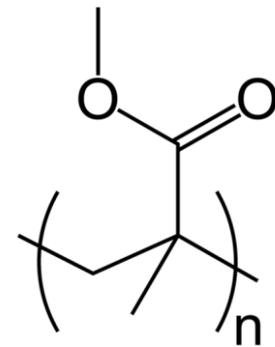
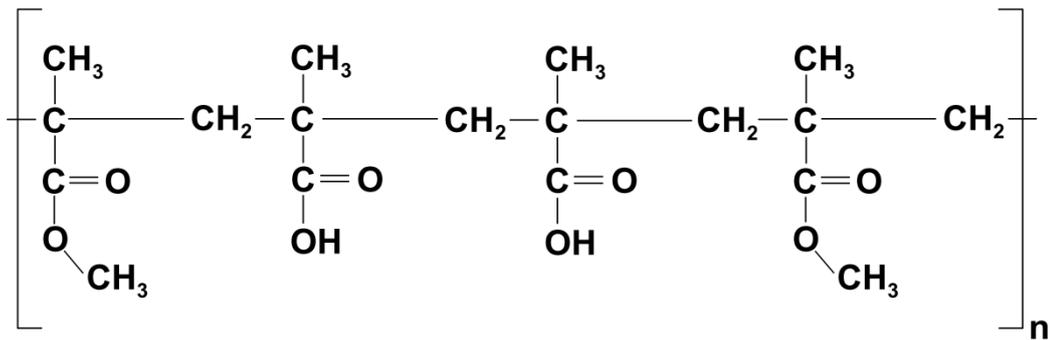


Abbildung 2.6: Strukturformel von PMMA [18].

#### 2.4.3.2. Polymethylmethacrylat-Methacrylsäuren

Die Polymethylmethacrylat-Methacrylsäure (PMMA/MAA) ist ein Copolymer aus Polymethylmethacrylat und Methacrylsäure und wird durch eine Aneinanderkettung der verschiedenartigen Monomereinheiten gebildet (siehe Abbildung 2.7 (oben)). Eine Besonderheit der Methacrylsäure ist die Existenz einer funktionellen Hydroxyl-Gruppe (OH-Gruppe), welche unter Energiezufuhr abgespalten werden kann und die Bildung anhydrierer Gruppen von benachbarten Methacrylsäureresten ermöglicht (siehe Abbildung 2.7 (unten)). Diese Bindungen bewirken eine Steigerung der Fotosensitivität des PMMA/MAA gegenüber dem reinen PMMA. Dies gestattet die Anwendung von PMMA/MAA in Mehrschichtsystemen mit PMMA (siehe Kapitel 4.3.4), da das Copolymer hinsichtlich der verwendbaren Lösungsmittel und Entwickler identisch ist. [14], [16]

## Co-Polymerisation



## Sensitivierung

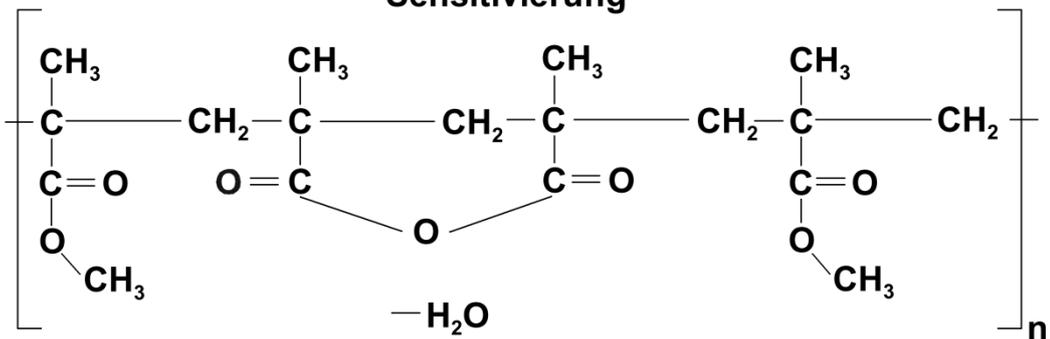


Abbildung 2.7: Strukturformel von PMMA/MAA in (oben) Co-Polymerisation und (unten) Sensitivierung [16].

## 2.4.3.3. Novolak

Eine weitere Gruppe an Lacken basiert auf Novolak, das ein Formaldehyd-Phenol-Harz mit einem Verhältnis kleiner Eins ist (Strukturformel siehe Abbildung 2.8). Ein großes Anwendungsgebiet der Novolake in der Mikrosystemtechnik ist die UV-Lithografie, jedoch werden diese Lacke in den letzten Jahren auch vermehrt für EBL verwendet. Durch Zugabe von elektrosensitiven Zusätzen, z. B. Naphthochinondiazid, kommt es zu einer chemischen Bindung der Komponenten, wodurch die Löslichkeit von Novolak in einem Entwickler, z. B. Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), gehemmt wird. Die Bindungen des Materialsystems können durch die Einwirkung des Elektronenstrahles wieder aufgebrochen werden, wodurch die belichteten Bereiche wieder löslich werden. Geeignete Lösungsmittel für Novolak-Resiste sind Aceton, Propylenglykolmonomethylethylacetat (PGMEA) oder Ethyllactat.

Da manche der verwendeten elektrosensitiven Zusätze auch fotosensitive Eigenschaften aufweisen (z. B. Naphthochinondiazid), ist ein kombinierter Prozess (Mix-and-Match) aus UVL und EBL,

hinsichtlich der Belichtungsdauer großer Flächen, eine mögliche Prozessoptimierung. [20], [21], [22]

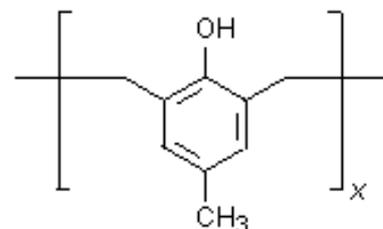


Abbildung 2.8: Strukturformel von Novolak [19].

### 2.4.4. Substratmaterialien

Durch den Elektronenbeschuss auf das Substrat ist, entsprechend der Ausbeute an Sekundärelektronen, eine Aufladung der Substratoberfläche möglich. Ein Abtransport der dabei entstehenden Ladungsträger ist dementsprechend notwendig. Aus diesem Grund muss die zu beschreibende oder untersuchende Probe aus einem leitenden Material bestehen. Ist das nicht der Fall, muss diese mit einer leitfähigen Schicht für den Ladungsträgertransport überzogen werden. Dazu wird auf die Probe eine dünne Metallschicht durch Aufdampfen oder Sputterabscheidung aufgebracht. Eine schlechte Ableitung der Ladungsträger, z. B. aufgrund einer schlechten Kontaktierung der Probe, führt zu einer Defokussierung des Elektronenstrahls durch das geladene Substrat. Durch den damit verbundenen Verlust der Auflösung während der Belichtung oder der Untersuchung der Probe werden unzureichende Ergebnisse erzielt.

In dieser Arbeit waren die Anforderungen an das Substratmaterial eine gute Strukturierbarkeit durch geeignete Prozesstechnologie und die Verwendung einer durchsichtigen Komponente (entweder Master oder NIL-Substrat) für UV-NIL. Da der UV-NIL Prozess mit Quarzglas als Träger für das Imprintmaterial durchgeführt werden kann, kann für alle EBL-Prozesse Silizium als Probenmaterial verwendet werden. Dadurch entfällt die zusätzliche Beschichtung der Probe mit leitfähigem Material. Um Kontaktierungsfehler der Probe zu vermeiden, wurde vor jedem Belichtungsprozess die Strahlstabilität überprüft.

### 2.4.5. Aufbau

Ein schematischer Aufbau eines EBL-Systems ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Elektronenkanone (Gun) besteht aus einem Elektronenemitter, der häufig in Form einer Wolfram-Spitze ausgeführt ist, aus der Elektronen durch Feldemission emittiert werden. Es existieren geheizte und ungeheizte Ausführungen, die hinsichtlich der notwendigen Spannung und Langzeitstabilität Unterschiede aufweisen. [23]

Die Elektronen werden noch innerhalb der Elektronenkanone durch Anlegen einer

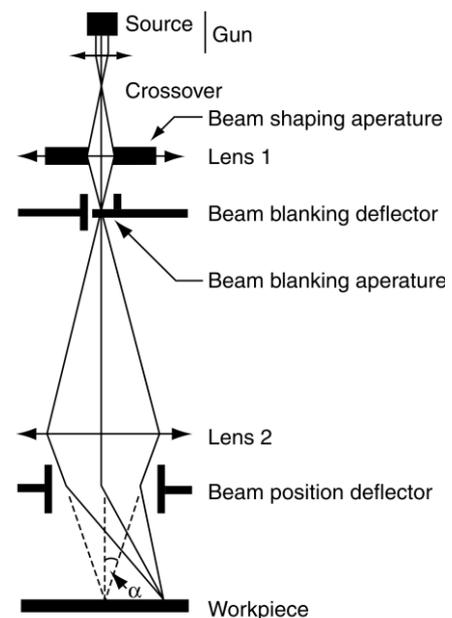


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau der Elektronensäule eines EBL-Systems [14].

Extraktorspannung (oft bis 100 kV) beschleunigt. Aus diesem Grund wird der Elektronenstrahl im optischen Linsensystem von externen Störfeldern nur möglichst kurz beeinflusst, sodass der Strahl beim Auftreffen auf den Lack weniger stark aufgeweitet wird. Dadurch wird die Erzeugung feiner Strukturen bis unter 10 nm Strukturbreite möglich. [23]

Der erzeugte Elektronenstrahl wird über ein elektromagnetisches Linsensystem mit Aperturen und Ablenkspulen justiert und auf die zu untersuchende Arbeitsebene der Probenoberfläche fokussiert. Diese wird in nur geringer Distanz von 1-10 mm von der Austrittsöffnung der Elektronen aus der Säule positioniert. Dadurch wird eine exakte Einstellung des Fokuspunktes und die Erzeugung von Strukturen im EBL-Lack mit hoher Auflösung möglich. Dem gegenüber steht eine Aufweitung des Strahlwinkels  $\alpha$  (siehe Abbildung 2.9), welche bei zu geringem Arbeitsabstand wiederum eine Verschlechterung der Tiefenschärfe und somit bei dicken Lackschichten eine Reduktion der Auflösung bewirkt. Ein optimaler Arbeitsabstand liegt, je nach Gerät, in einem Bereich von wenigen Millimetern unterhalb der Austrittsöffnung. [16]

Die Belichtung eines bestimmten Musters durch Zerlegung in ein Punktraster wird in Kapitel 3.2.4.4 näher erläutert.

### 2.4.6. Technische Spezifikationen

Die Auflösung der EBL ist durch den minimal erzeugbaren Strahldurchmesser gegeben, welcher theoretisch unterhalb von 1 nm erzeugt werden kann. Heutige Geräte ermöglichen eine Fokussierung des Strahles auf einen Durchmesser von ungefähr 2 nm, womit bereits Linien mit einer Breite von zirka 10 nm [24] und einzelne 3nm große Strukturen im Substrat [25] hergestellt wurden.

Ein großes Potential für NIL hat EBL durch die spezielle Anwendung von 3D-Lithografie. Unter Berücksichtigung der Kontrastkurve eines EBL-Lackes können, in Kombination mit einer lokalen Dosisänderung gemäß Rastergenerator, in einem einzelnen Prozessschritt 3D-Lackstrukturen mit unterschiedlicher Höhe hergestellt werden (siehe Abbildung 2.10). Dies wurde bereits durch Herstellung von unterschiedlichen Mustern mit PMMA nachgewiesen, welche nachfolgend mit

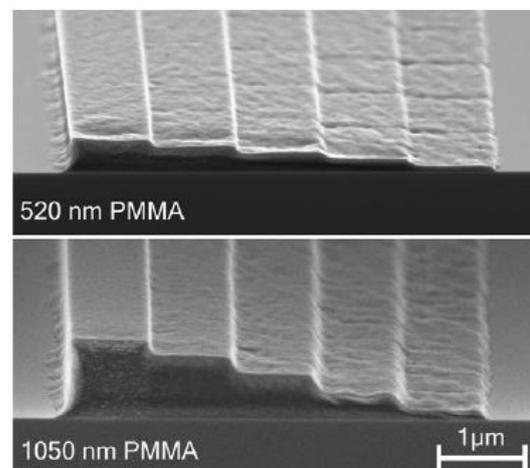


Abbildung 2.10: SEM-Abbildung von PMMA-Stufen unterschiedlicher Höhe hergestellt durch einen 3D-EBL-Prozesse [26].

UV-NIL abgeformt wurden. [27]

Die für die Arbeit erzeugten Strukturen mit EBL können durch nachfolgende Prozesse in/auf das Substrat übertragen werden. In den weiteren Kapiteln werden abtragende und abscheidende Verfahren für die weitere Prozessierung der Proben vorgestellt.

## 2.5. Reaktives Ionenätzen

In dieser Arbeit wird reaktives Ionenätzen (engl. *reactive ion etching*, RIE) für die Übertragung eines strukturierten Lithografie-Lackes in das darunter liegende Si-Substrat verwendet. Ein kurzer Überblick über die Funktionsweise und den Aufbau des Prozesses soll in diesem Kapitel aufgezeigt werden.

### 2.5.1. Funktionsweise

Physikalisches und chemisches Trockenätzen sind effiziente Techniken der Strukturübertragung der Halbleitertechnik, weisen jedoch gewisse Nachteile auf. Wo physikalisches Trockenätzen durch Ionenbeschuss ein anisotropes (gerichtetes) Ätzergebnis bei gleichzeitig schlechter Materialelektivität (Verhältnis der Ätzrate von unterschiedlichen Materialien) liefert, weist chemisches Trockenätzen eine hohe Selektivität mit oftmals keiner oder nur geringer Anisotropie auf. RIE ist eine Verbindung der beiden Ätztechniken und ermöglicht einen anisotropen Ätzprozess bei gleichzeitig hoher Selektivität.

Das Ätzen einer Probe durch RIE erfolgt in einer mit Ätzgas gefüllten Vakuumkammer unter Einwirkung einer hochfrequenten Plasmaanregung. Die dabei aus dem Ätzgas entstehenden reaktiven Ionen werden durch ein elektrisches Feld auf das Substrat beschleunigt und tragen das Material ab. Dabei wirken sowohl eine chemische Komponente (Reaktivität der Ionen des Ätzgases) als auch eine physikalische Komponente (kinetische Energie der Ionen) beim Ätzvorgang mit, wodurch dieser sowohl eine hohe Sensitivität als auch Anisotropie aufweist. [28]

### 2.5.2. Aufbau einer RIE-Anlage

Der schematische Aufbau einer RIE-Anlage in Parallelplatten-Bauweise ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Proben (bzw. Wafer) befinden sich zwischen zwei plattenförmigen Elektroden, welche mit einer hochfrequenten Spannung beschalten werden. Das Ätzgas wird durch einen Düsenkopf in die Kammer eingelassen und die flüchtigen Ätzprodukte über eine Turbopumpe abgeführt.

### 2.5.3. Varianten des Ätzprozesses

Es existieren besondere Varianten des herkömmlichen RIE-Prozesses, welche die Herstellung von Strukturen mit sehr hohem Aspektverhältnis ermöglichen. Der **Deep-Reactive-Ion-Etchin-Prozess** (DRIE) ist ein zweistufiger Ätzprozess, der nach einer kurzen Ätzdauer mit  $\text{SF}_6$  durch Zufuhr eines geeigneten Gases (z. B.  $\text{C}_4\text{F}_6$ ,  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ ) eine Polymer-Passivierungsschicht auf der gesamten Probenoberfläche erzeugt. Die Prozessschritte werden alternierend durchlaufen, wobei die Passivierungsschicht an den Seitenwänden eine Unterätzung der Strukturen verhindert. [29]

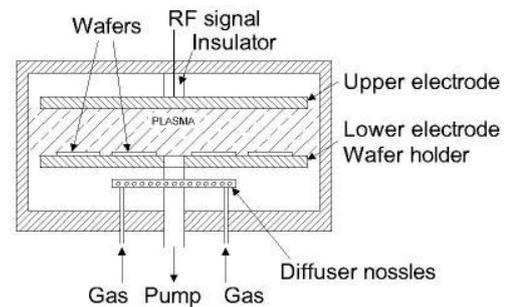


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines RIE-Systems [28].

Eine weitere Methode der Erzeugung von steilen Flanken ist durch **kryogenes reaktives Ionenätzen** (Cryo-RIE), bei dem das Substrat mit flüssigem Stickstoff auf unter  $-100\text{ °C}$  gekühlt wird. Diese Reduktion der thermischen Energie hemmt den chemischen Ätzprozess, welcher für den isotropen Ätzcharakter verantwortlich ist. Die physikalische Komponente des Ätzprozesses (Ionenbeschuss) wird durch die Kühlung des Substrates hervorgehoben. [30]

### 2.5.4. Technische Spezifikationen

Je nach abzutragendem Material können unterschiedliche Ätzgase verwendet werden. Übliche Ätzgase sind  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{BCl}_3$ , wobei durch Zugabe von additiven Gasen wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  oder Ar der Ionenbeschuss der Probe verstärkt wird. Das Plasma wird durch einen RF-Generator mit einer Spannung von bis zu einigen 100 V bei einer Frequenz von 13,56 MHz erzeugt. Der typische Prozessdruck liegt bei 5 – 150 mtorr und ermöglicht eine Plasmadichte von zirka  $1 - 5 \times 10^9\text{ cm}^{-2}$ . Die erzielbaren Ätzraten sind von den verwendeten Ätzgasen, dem Substratmaterial und den Prozessparametern abhängig und reichen von wenigen nm/min bis einige  $\mu\text{m}/\text{min}$ . [31]

## 2.6. Sputterabscheidung

Die Herstellung von Metall-Hartmasken und Positionsmarkierungen wird in dieser Arbeit durch Hochfrequenz-Sputterabscheidung (HF-Sputterabscheidung) von unterschiedlichen Materialien durchgeführt. Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Einblick in die Technologie und erklärt den prinzipiellen Aufbau einer Anlage HF-Sputterabscheidung.

### 2.6.1. Funktionsweise

Die Erzeugung von Materialschichten durch Sputterabscheidung (Abscheidung durch Kathodenzerstäubung) ist vom Prinzip dem im vorigen Kapitel vorgestellten physikalischen Trockenätzen sehr ähnlich. Durch ein elektrisches Feld werden Ionen aus einem Plasma auf das abzuscheidende Material (Sputter-Target) hin beschleunigt. Die Energie

der Ionen ist so groß, dass sie beim Aufprall auf das Target eine Kette von Stoßprozessen in Gang setzt. Einzelne Atome werden aus dem Target heraus geschlagen, und bewegen sich durch die Impulsübertragung von dem Sputter-Target weg (siehe Abbildung 2.12). Dem gegenüber befindet sich das zu beschichtende Material (die Probe), an dessen Oberfläche die frei gewordenen Atome des Targets adsorbieren. Die Abscheiderate ist mit der Ausbeute an gesputtertem Material verknüpft, welche wiederum vom verwendeten Plasmagas und der Ionenenergie abhängig ist. Das Herausschlagen einzelner Atome wird ab einer Mindestenergie von einigen 10 eV ermöglicht und nimmt mit steigender Energie zu, bis die Steigerung der Sputterrate wieder abflacht. Dies geschieht aufgrund einer tieferen Implantation der Ionen, wodurch die Kettenreaktionen an Atomstößen die Oberfläche seltener erreichen.

Nachteile der Sputterbeschichtung sind die Zerstörung von empfindlichen Oberflächen und eine mögliche thermische Schädigung des Substrates durch die hohe Energie, die beim Auftreffen der Atome auf der Substratoberfläche übertragen wird. [33]

### 2.6.2. Aufbau einer Anlage für Plasmaabscheidung

In Abbildung 2.13 ist der schematische Aufbau einer Anlage für HF-Sputterabscheidung ersichtlich. In einer Vakuumkammer sind zwei plattenförmige Elektroden gegenüber positioniert, wobei das zu beschichtende Material (die Probe) auf der Anode positioniert ist und die Kathode durch das abzuscheidende Material (Sputter-Target) gebildet wird. Ein Prozessgas (meistens Argon) wird in die Kammer eingelassen und durch eine zwischen den Elektroden angelegte hochfrequente Spannung zu einem Plasma angeregt. Es können unterschiedliche Materialien als Target verwendet werden, wobei die Anwendung einer HF-Anlage gegenüber anderen Sputteranlagen den Vorteil hat, auch nichtleitende Stoffe abscheiden zu können.

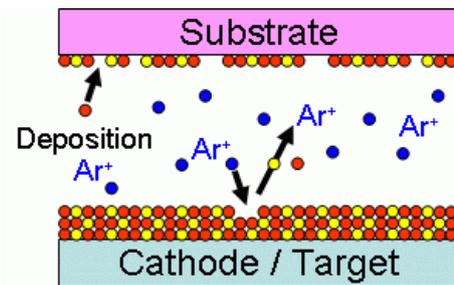


Abbildung 2.12: Schematisch dargestelltes Prinzip von Sputterdeposition [32].

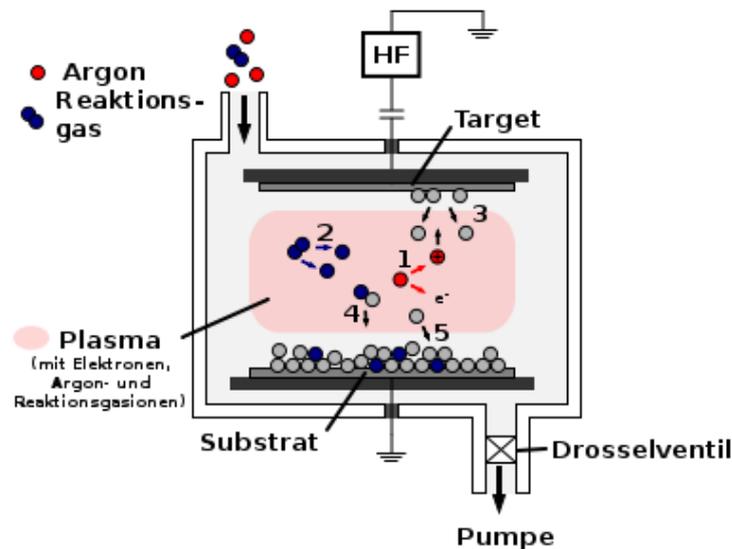


Abbildung 2.13: Schematischer Ablauf einer Sputterabscheidung [33].

### 2.6.3. Varianten der Sputterabscheidung

Neben dem allgemeinen Sputterprozess existieren weitere Varianten, die eine Erweiterung der Technologie ermöglichen.

Bei **reaktiver Sputterabscheidung** ist durch Zugabe eines Reaktionsgases (z. B.  $O_2$ ) ist die Herstellung von Materialverbindungen (z.B.  $Al_2O_3$ ) möglich. Die durch das Plasma entstehenden Ionen des Reaktionsgases gehen in der Kammer eine Verbindung mit dem gesputterten Material ein und werden anschließend als Komplex auf der Probe abgeschieden (siehe Abbildung 2.13).

Die **Sputterabscheidung mit geheiztem Substrat** findet kann ebenfalls den Effekt der reaktiven Sputterabscheidung unterstützen. Des Weiteren kann eine Temperaturregelung den Kristallisationsprozess des abzuscheidenden Materials erheblich beeinflussen.

### 2.6.4. Technische Spezifikationen

Durch Anwendung von HF-Plasma ist die Abscheidung von Halbleitern und nichtleitenden Stoffen im Gegensatz zu anderen Plasmaanlagen möglich. Eine Reihe an möglichen Sputtertargets sind z. B. Au, Ti, Al, Cr, Ni, TiN, ITO, ZnSe, SiOx. Die Targets sind in unterschiedlichen Reinheitsgraden erhältlich, wobei Metalle häufig mit 99% bis 99.9999% Reinheit erworben werden können.

HF-Sputteranlagen können mit einer relativ niedrigen Spannung von bis zu einigen 100 V betrieben werden und erreichen bis zu 10x höhere Sputterraten als alternative Anlagen bei gleichen Prozessbedingungen. Aus diesem Grund können schon bei hohen Prozessdrücken von  $10^{-2}$  mbar ausreichende Sputterraten erzielt werden. Erzielbare Abscheideraten sind prozess- und materialabhängig und reichen von 1 bis 100 nm/min.

## 2.7. Nanoimprintlithografie

### 2.7.1. Einleitung

Die in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Strukturierungstechniken können für die Fertigung einer Vorlage (Masterstempel, Master) für die Nanoimprintlithografie (NIL) verwendet werden. NIL ist eine direkte Lithographiemethode, welche eine mechanische 1:1 Abformung einer dreidimensionalen Masterstempels in ein auf einem Substrat aufgebrachttes Imprintmaterial ermöglicht. Erstmals wurde diese Technik 1995 von der Arbeitsgruppe von Stephen Chou angewandt und ermöglichte eine Abformung von Strukturen unter 25 nm in Polymethylmethacrylat (PMMA). Durch anschließendes Ätzen des Substrates mit der PMMA-Maske konnte die Struktur auch in SiO<sub>2</sub> übertragen werden. [6]

Ein großer Vorteil von NIL ist die Möglichkeit, große Flächen in einem Arbeitsschritt zu strukturieren, wodurch sich NIL von vielen anderen alternativen Lithographiemethoden (z. B. Elektronenstrahlithografie) unterscheidet. Problematisch ist hierbei jedoch die Fortpflanzung von Defekten durch Mehrfachabformungen desselben Stempels. Aufgrund der Kosten für die Herstellung des Masters wird aus einem mit alternativen Lithographiemethoden gefertigten Master eine größere Anzahl an stabilen Arbeitsstempeln für weitere Imprints hergestellt.

Es werden im Folgenden zunächst der Prozessablauf von NIL mit zwei unterschiedlichen Prägetechniken, dem Heißprägen (engl. *Hot-Embossing*) und der Ultraviolett-Nanoimprintlithografie (UV-NIL), vorgestellt. Neben diesen beiden Varianten von NIL existiert mit Micro-Contact-Printing eine Dritte, auf welche in dieser Arbeit jedoch nicht näher eingegangen wird. [34], [35]

Nach der Erläuterung des Prozessablaufes wird nachfolgend auf spezielle Prozessverfahren und die theoretischen Auflösungsgrenzen eingegangen.

### 2.7.2. Prozessablauf

Im Folgenden wird der Fertigungsablauf von NIL betrachtet (siehe Abbildung 2.14). Dazu gehören (i) die notwendige Positionierung von Master und Substrat, (ii) die Abformung in das Stempelmateriale durch den jeweiligen Imprintprozess, mit anschließender Trennung von Master und Substrat, und (iii) die Inspektion des Prozessergebnisses und die Charakterisierung von Defekten.

### 2.7.2.1. Positionierung

Das Alignment (dt. Ausrichtung) von Substrat und Master/Maske ist für viele kombinierte Prozesse (Mix-and-Match, Mehrlagensysteme,...) ein kritischer Prozessschritt und kann nur mit endlicher Positioniergenauigkeit durchgeführt werden. Neben simplen Justiermarken existieren erweiterte Positionierungshilfen, welche die Genauigkeit einer Alignmentprozedur erhöhen und im Weiteren vorgestellt werden sollen, für die Positionierung der Komponenten in der vorgestellten Arbeit jedoch nicht notwendig waren.

#### Nonius-Effekt

Die Anwendung des Nonius-Effektes (engl. *Vernier*) ist ein Prinzip, welches auch auf Schiebelehren angewendet wird. Bei dieser Methode werden zwei Skalen gegeneinander bewegt (Substrat und Master/Maske), wobei eine Skala im Vergleich zur anderen verkürzt ist. Dadurch lässt sich der Versatz zwischen den Teilstrichen der Skalen vergleichen, und eine genauere Ausrichtung vorgenommen werden kann.

#### Moiré-Effekt

Durch die Überlagerung zweier regelmäßiger Raster leicht unterschiedlicher Periode entsteht ein scheinbar zusätzliches grobes Raster (siehe Abbildung 2.15). Dieses entstandene Raster zeigt schon geringste Änderungen des Versatzes der ursprünglichen Raster durch eine Verschiebung der groben Rasterlinien an. Werden die erzeugten Rasterlinien auf vorstrukturierte Markierungen justiert, kann mit dieser Methode der Versatz zwischen Substrat und Master/Maske auf unter 100 nm genau positioniert werden. [36]

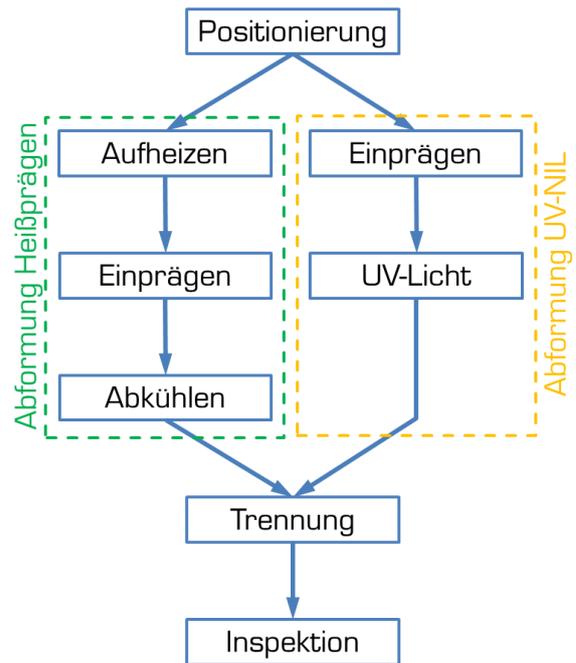


Abbildung 2.14: Schematische Skizze des Prozessplanes für (links) Heißsprägen und (rechts) UV-NIL.

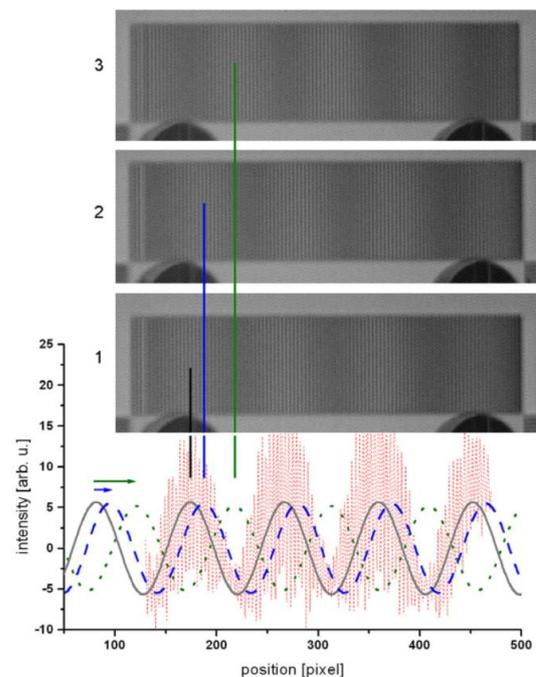


Abbildung 2.15: Änderung des Moiré-Musters während dem Alignment [36].

Durch die periodische Struktur des entstandenen Gitters ist eine absolute Positionierung nicht möglich, da durch eine ausreichend weite Verschiebung der Gitter das gleiche Moiré-Muster entsteht. Daher muss diese Methode zusammen mit anderen Methoden (z.B. Nonius-Markierungen) kombiniert werden.

### 2.7.2.2. Abformung

#### a) Heißprägen

Der Imprintprozess bei Heißprägen (engl. *hot embossing*) wird im Allgemeinen durch die Verwendung eines thermoplastischen Materials charakterisiert. Dieses ist über einer kritischen Temperatur verformbar und härtet bei ausreichender Abkühlung wieder aus. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 2.16 aufgezeigt. Zunächst wird das Substrat auf den Master ausgerichtet, wobei auf dem Substrat das Polymer aufgebracht ist, z. B. in Form einer Polymerfolie. Die Mindestdicke der Polymerschicht entspricht der Höhe der abzuformenden Strukturen. Als erster Schritt des eigentlichen Imprintprozesses werden beim Heißprägen Master und Substrat unter Vakuum auf die Arbeitstemperatur aufgeheizt und langsam aufeinander zubewegt. Danach wird der Master in die thermoplastische Schicht so stark eingepresst, bis eine vordefinierte Anpresskraft erreicht wird. Diese Anpresskraft wird über eine definierte Haltezeit aufrechterhalten, während das flüssig gewordene Polymer die Strukturen des Masters benetzt. Es ist notwendig diesen Arbeitsschritt bei konstanter Temperatur und unter Vakuum durchzuführen, um Lufteinschlüsse zu vermeiden und absolut strukturkonforme Abbildungen zu ermöglichen. Mit noch aufrecht erhaltener Anpresskraft werden Master und Substrat abgekühlt, bis das Polymer eine Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur erreicht hat. Der letzte Prozessschritt erfolgt mit dem Lösen des Substrates von dem Master, wobei dieser Schritt sehr kritisch ist. Um eine erfolgreiche Abformung zu ermöglichen, muss

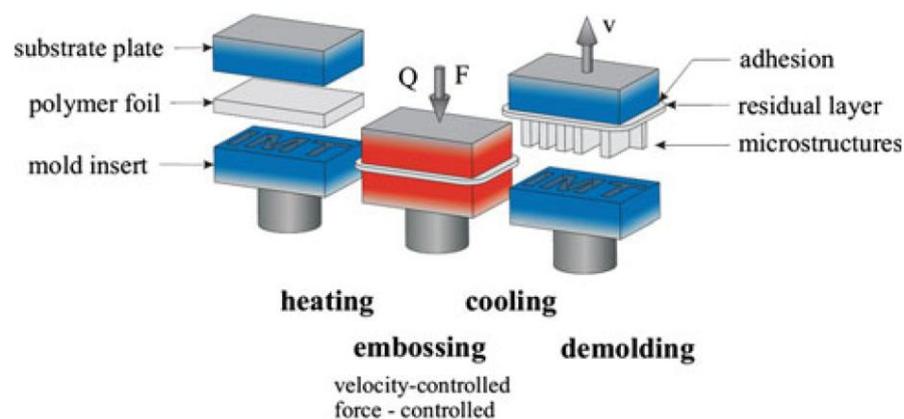


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Hot-Embossing-Prozesses [37].

eine geringe Adhäsion des Polymers auf den Master bestehen, wodurch erst eine vollständige Trennung gewährleistet werden kann. [37]

Eine abgewandelte Form des Imprint-Prozesses (siehe Abbildung 2.17) besteht darin, einen aus Silizium gefertigten Master über eine angelegte Spannung so weit zu erhitzen, so dass der Stempel selbst die erforderliche Temperatur erreicht, um das Polymer plastisch verformen zu können. Durch die, verglichen mit dem herkömmlichen Prozess, rasche Erwärmung und Abkühlung aufgrund geringerer thermischer Masse, kann die Prozessgeschwindigkeit bei gleichzeitig geringeren Energieverlusten signifikant reduziert werden. [38]

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche für Heißprägen verwendbare Materialsysteme vorgestellt:

- **Polymere:**

Als zu verformendes Material können thermoplastische Polymere (Thermoplaste) verwendet werden, da sich diese unter Wärmeeinwirkung ausreichend verformen. Unter Zugabe von Additiven lassen sich die Materialeigenschaften wie Viskosität oder Haftvermittlung erheblich beeinflussen. Die Gruppe der Thermoplaste lässt sich wiederum in amorphe Polymere (z.B. PMMA) und semikristalline Polymere (z.B. PEEK) unterteilen, wobei amorphe Polymere im Bereich der optischen Anwendungen aufgrund der hohen Transmission einen höheren Stellenwert haben. Auch der Abformprozess ist für amorphe Thermoplaste zuverlässiger, da bedingt durch einen größeren Bereich der Schmelztemperatur (siehe Abbildung 2.18) die Prozesstemperatur geringeren Anforderungen hinsichtlich Temperaturstabilität unterlegen ist.

- **Copolymere:**

Eine Abwandlung des Hot-Embossing-Prozesses ist die Verwendung von selbst aushärtenden Copolymeren (z.B. PDMS), die aufgrund ihrer geringen Affinität zu Silizium (Master) und ihrer hohen Bindungsenergie zu Glas (Substrat) ideale Materialeigenschaften als Imprintmaterial besitzen. Auch aufgrund seiner ausgeprägten Ätzbeständigkeit erlangt PDMS eine hohe Bedeutung in aktuellen Imprintprozessen. [39]

Im Gegensatz zu anderen Materialien ist ein aufheizen des Imprintmaterials vor der Abformung nicht notwendig, da das flüssige Material erst durch Wärmezufuhr

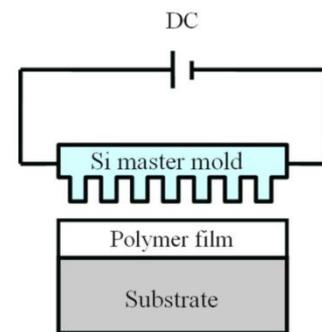


Abbildung 2.17: Schema des Aufbaus für Hot Embossing mit Joule-Heizung [38].

aushärtet. Trotz dieser Unstimmigkeit wird das Arbeiten mit Copolymeren in dieser Arbeit den Heißpräge-Prozessen zugeordnet.

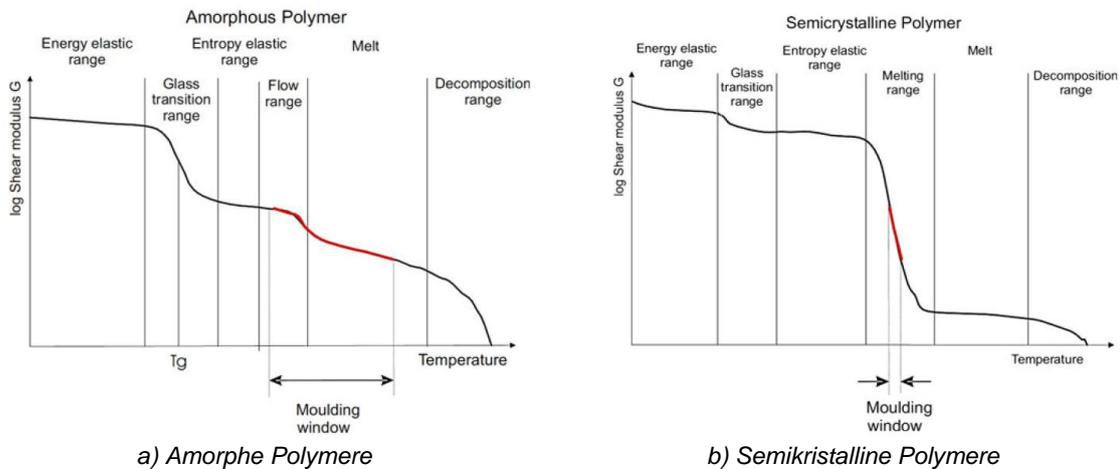


Abbildung 2.18: Temperaturverhalten amorpher und semikristalliner Polymere [37].

## b) Ultraviolett-Nanoimprintlithografie

Das Hauptcharakteristikum eines UV-NIL-Prozesses ist die Verwendung von ultraviolettem Licht zur Aushärtung ursprünglich flüssigen Imprintmaterials. Dieses wird zuvor über Schleuderbeschichtung auf das Substrat aufgebracht. Ähnlich wie beim Heißpräge-Prozess (siehe oben) werden auch bei UV-NIL Master und das beschichtete Substrat mit definiertem Anpressdruck zusammengepresst. Der Master drückt sich dabei in das flüssige UV-Material, das nun über UV-Licht ausgehärtet werden kann (siehe Abbildung 2.19). Die Imprintmaterialien werden auf eine Emissionslinie einer Quecksilberdampf Lampe (z.B. i-Linie: 365 nm, h-Linie: 405 nm) hin entwickelt, so dass sie in diesem Bereich eine erhöhte Empfindlichkeit aufweisen.

Aufgrund der hohen Anforderungen für Imprintmaterialien bei UV-NIL ist die exakte Zusammensetzung meist ein Betriebsgeheimnis der herstellenden Firmen. Üblicherweise wird ein anorganisch-organisches Hybridmaterialsystem entwickelt, welches geeignete Eigenschaften für die Herstellung von UV-NIL-Abformungen hat (z. B. „AMONIL“ von AMO GmbH, „Ormostamp“ von micro resist technology GmbH). [41], [42]

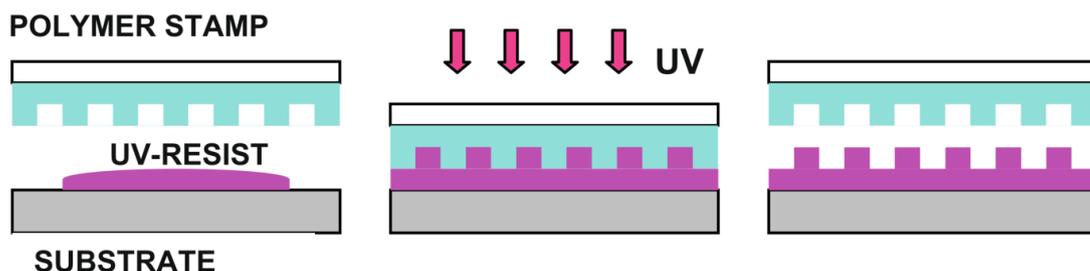


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung eines Imprintprozesses mit UV-NIL [40].

### c) Trennung

Die mechanische Trennung von Master und Substrat nach der Strukturabformung ist ein kritischer Schritt des Imprintprozesses. Es können sowohl Master als auch Substrat beschädigt werden, sowie Imprintmaterial in den Strukturen des Masters zurückbleiben. Daher wird der Master mit einer Antihafschicht versehen, welche die Adhäsion zwischen Imprintmaterial und Master minimieren soll. Die Entwicklung eines optimalen Trennungsprozesses und die Herstellung einer Antihafschicht ist die Problemstellung vieler aktueller Forschungsarbeiten [43], [44], [45], [46].

#### 2.7.2.3. Defektkontrolle

Aufgrund der für die Abformung notwendige homogene Druckverteilung über die gesamte abzuformende Fläche ist die Verwendung eines „festen“ Masters aus Silizium naheliegend. Befindet sich jedoch ein Partikel (z. B. eine Kontamination) zwischen Substrat und Master, kommt es zu einer großflächigen Verformung des Masters, die sich über ein Vielfaches des Partikeldurchmessers erstreckt (siehe Abbildung 2.20). Im Gegensatz zu Fotolithographie, bei welcher ein Partikel eine lokale Fehlstelle ist, kann der Radius der betroffenen Fläche mit

$$a = \sqrt[4]{\frac{256 \cdot D \cdot r}{15 \cdot P}} \quad (2.4)$$

über die Plattenkonstante  $D = (E \cdot t^3)/(12 \cdot (1 - \nu))$  ( $E$ ...Elastizitätsmodul,  $t$ ...Dicke,  $\nu$ ...Poissonzahl) abgeschätzt werden. Eine Verschmutzung kann so zum Beispiel über das 500-fache der ursprünglichen Partikelgröße hinaus Auswirkungen auf die Struktur der Abformung haben. Außerdem können Partikel am Master im Falle eines Step-and-Repeat-Verfahrens zu einer vielfachen Anzahl von Fehlstellen führen, wodurch bei diesen Prozessen ein besonderes Augenmerk auf Defektkontrolle gelegt werden muss. [47]

Da üblicherweise die Mehrzahl der kontaminierenden Partikel organischer Natur ist, können viele dieser Verunreinigungen mit geeigneten Lösungsmitteln entfernt werden. Ein weiterer Ansatz zur Lösung des Problems wäre ein Imprint in eine hoch-

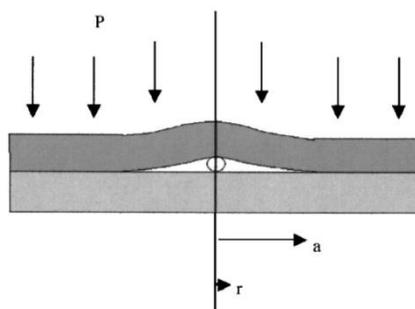


Abbildung 2.20: Deformierung eines Wafers um einen Partikel [48].

adhäsive Schicht, in welche alle am Master vorhandenen Partikel übertragen werden können [48]. Die Auswirkungen von Defekten wird in dieser Arbeit durch analytischen Vergleich der Topografie, gemessen durch Rasterkraftmikroskopie, untersucht.

### 2.7.3. Spezielle Prozessverfahren

Neben dem im letzten Kapitel beschriebenen Prozessablauf für NIL existiert eine Reihe spezieller Prozessverfahren, die im Folgenden beschrieben werden sollen. Ebenfalls existiert eine Reihe von Verfahren, die einen hohen Durchsatz mit NIL ermöglichen (step-and-repeat [49], roll-to-roll [50]), auf die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird.

#### 2.7.3.1. SCIL-Prozess

Für die industrielle Fertigung und Erweiterung der Technologie wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen und Firmen eine Vielzahl an Abwandlungen der „klassischen“ NIL unternommen. Ein interessanter Ansatz der Firma *SÜSS MicroTec Lithography GmbH*, wird hier exemplarisch angeführt.

Der entwickelte „SCIL“-Prozess (substrate conformal imprint lithography) verwendet einen durch Hot-embossing gefertigten flexiblen Master, der auf einer Halterung mit mehreren Düsenreihen befestigt wird. Der Master wird in kurzer Distanz über dem mit UV-Material belackten Substrat positioniert und eine Düsenreihe nach der anderen von Unter- auf Überdruck umgeschaltet. Dadurch kommt es zu einem schrittweisen Anpressen des flexiblen Masters auf das Substrat und der Übertragung der Strukturen in das Imprintmaterial. Sind alle Kanäle geschaltet, folgt die übliche UV-Belichtung. Das Ablösen des Stempels erfolgt durch Umpolung der einzelnen Düsenreihen und einem zeilenweisen Trennen des Masters vom Imprintmaterial (siehe Abbildung 2.21).

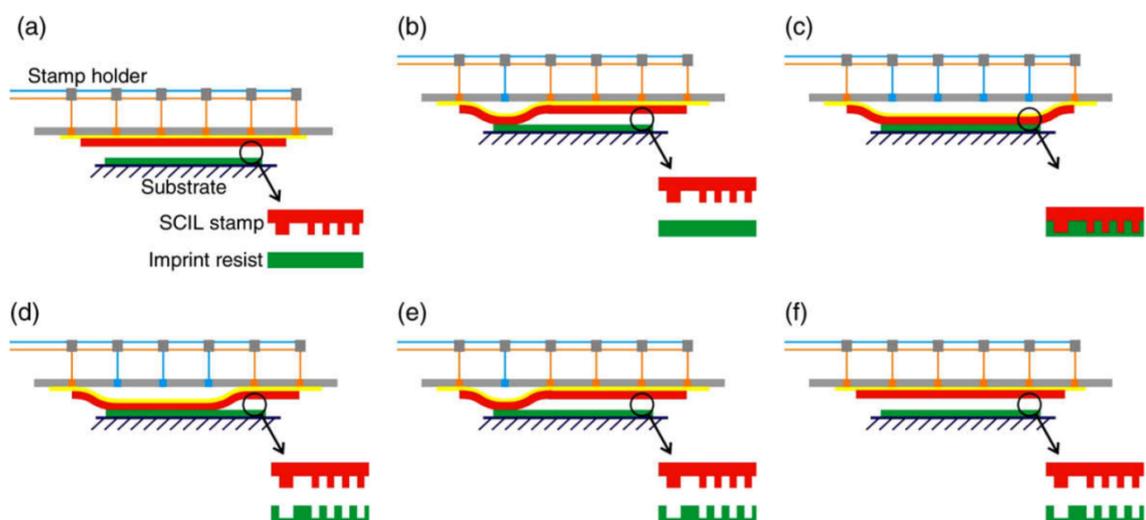


Abbildung 2.21: Schematische Illustration eines Imprintvorganges mit SCIL [51].

Das schrittweise Anlegen von Über- bzw. Unterdruck an die Düsenreihen ermöglicht ein sanftes Anpressen und Ablösen des Masters an das Substrat und unterstützt den kritischen Prozessschritt des Trennens der beiden Teile.

Ein weiterer Vorteil dieses Prozesses ist die Verwendung des flexiblen Masters, da dieser auf einen Partikeleinschluss weniger sensibel reagiert, als bei der Verwendung eines starren Masterstempels. Im Gegensatz zu einem starren Master, bei dessen Imprint ein Partikel einen großen Bereich beeinflusst (siehe Gleichung (2.4)), haben bei SCIL Partikel nur lokal Auswirkungen. Es kann sogar ein Teil der abzubildenden Struktur auf dem Partikel wieder gefunden werden (siehe Abbildung 2.22).

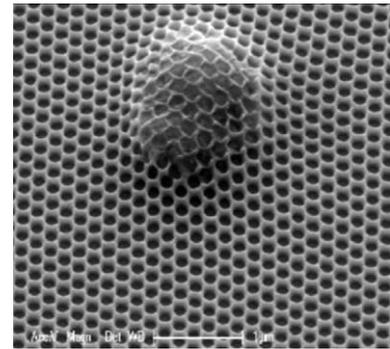


Abbildung 2.22: SEM-Bild einer Imprintstruktur mit Fehlstelle bei einem SCIL-Prozess [51].

### 2.7.3.2. Mix-and-Match-Prozess

Ein Ansatz, die unumgänglichen Nachteile von NIL wie die kostspielige Herstellung des Masters zu kompensieren, ist die Anwendung eines kombinierten Prozessablaufs von NIL und konventioneller Lithografie. Dieser Ansatz wird im Weiteren als Mix-and-Match bezeichnet. Es gibt viele erfolgreiche Versuche, um den NIL-Prozess mit einem klassischen UV-Lithographieprozess zu unterstützen (siehe Abbildung 2.23). Hierbei werden Strukturen höchster Auflösung mit NIL in ein geeignetes Imprintmaterial übertragen und getrennt davon die groben Strukturen (z.B. Anschlüsse, Pads, ...) mit UV-Lithographie definiert. Auf diese Weise kann der NIL-Master kostengünstiger gefertigt werden, da nur noch die kleinen Bereiche hoher Auflösung mit alternativer Lithographie (z. B. EBL) hergestellt werden müssen. [52]

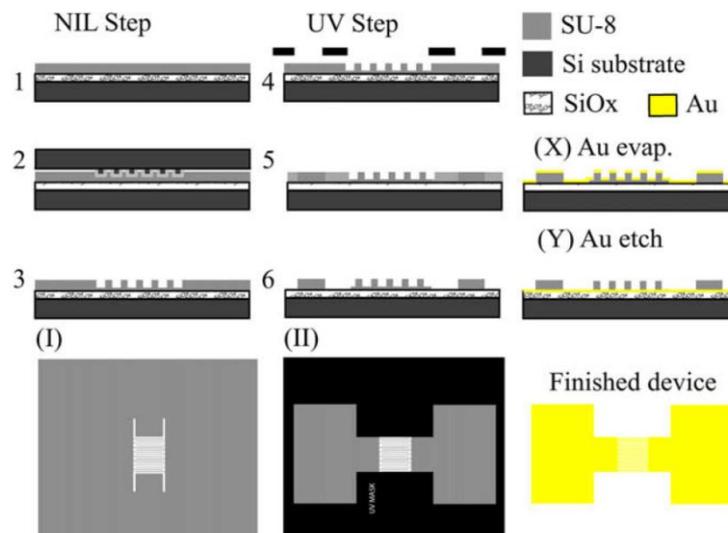


Abbildung 2.23: Negativ UV-NIL Prozessablauf, Schema eines Mix-And-Match NIL-Prozesses [52].

Ein ähnliches Konzept wird in dieser Arbeit für die Herstellung des Masters mit EBL und UVL eingesetzt (siehe Kapitel 4.6.2).

Die auf dem Substrat verbleibende Restschichtdicke des Materiales nach einem Imprint ist jedoch ein limitierender Faktor, da diese erst in einem anisotropen Ätzprozess entfernt werden muss, um das darunter liegende Substrat für nachfolgende Bearbeitungsschritte frei zu legen. Umso geringer die zu ätzende Restschichtdicke ist, desto höhere Auflösungen können erzielt werden. Die Arbeitsgruppe um Cheng und Guo [53] hat sich dieses Problems angenommen und ein Verfahren entwickelt, durch das ein Imprint ohne verbleibende Restschichtdicke gelingt. Diese sogenannte „CNP-Technik“ (combined-nanoimprint-and-photolithography) verwendet einen Stempel, dessen erhabene Strukturen mit einer Schicht Nickel bedeckt sind (siehe Abbildung 2.24 (a)). Wird während des Imprints eine UV-Belichtung durchgeführt, wirkt das Nickel als fotolithographische Maske und die Restschicht der im Imprintmaterial entstandenen Gräben härtet nicht aus (siehe Abbildung 2.24 (b,c)). Diese Bereiche können mit einem geeigneten Entwickler entfernt werden, wodurch das darunter liegende Substrat freigelegt wird (siehe Abbildung 2.24 (d)). Durch diese Methode kann das, die Auflösung reduzierende, Verfahren des Rückätzens der Restlackschicht umgangen werden.

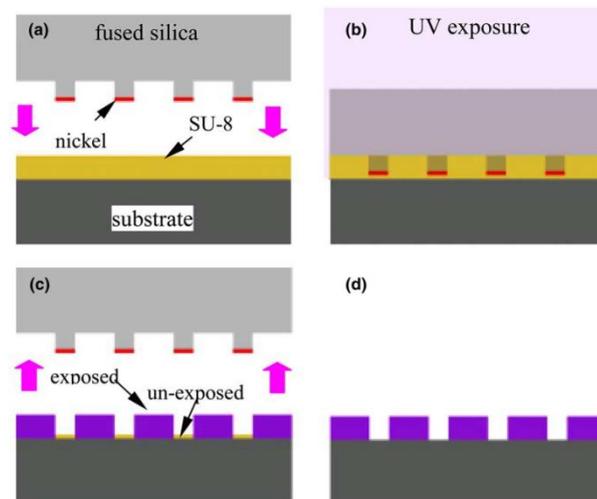


Abbildung 2.24: Schema eines CNP-Prozesses [53].

### 2.7.3.3. 3D-NIL-Prozess

Das größte Potential von NIL im Vergleich zu anderen alternativen Lithographiemethoden entfaltet sich bei der Anwendung von dreidimensionaler Lithographie. Wo konkurrierende Technologien wie z. B. optische Lithografie nur zweidimensionale Strukturen erzeugen können, ist es mit NIL sogar möglich, dreidimensionale Gebilde mit überhängenden Kanten abzuformen. Bis zu einem gewissen Grad können auch überhängende Bereiche abgebildet werden (siehe

Abbildung 2.25). Dieser Freiheitsgrad kommt vor allem Anwendungen der Mikrowellentechnik, der Optik und der Erzeugung von mikro-elektro-mechanischen Systemen (engl. *micro-electro-mechanical systems*, MEMS) der jeweiligen Applikation zugute. [54]

Master für diese Imprints können unter anderem durch Verfahren wie EBL mit variierender Dosis oder Multistep-Lithographie erzeugt [55] und mit fokussiertem Ionenstrahl (engl. *focused ion beam*, FIB) weiter bearbeitet werden [15].

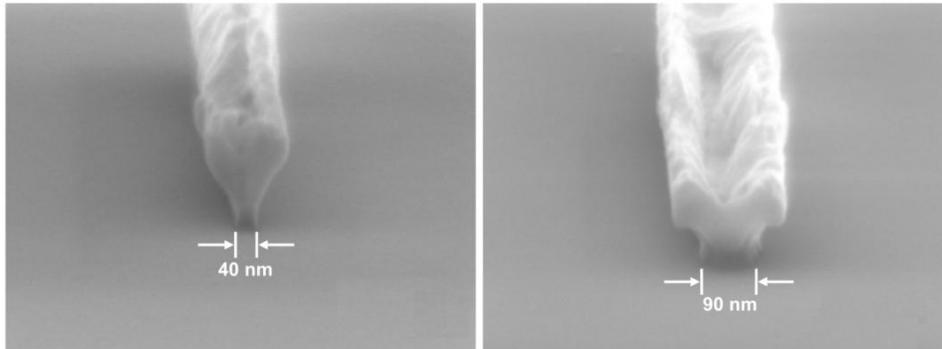


Abbildung 2.25: SEM Aufnahme zweier mit NIL abgeformter T-gate mit 40 nm und 90 nm Breite [54].

#### 2.7.4. Theoretische Auflösung

Nanoimprintlithografie ist eine Technologie, die sich aufgrund der geringen Kosten für die Abformung und der rasanten Entwicklung der Techniken möglicherweise als Standardverfahren für Nano-Lithographie etablieren kann. Der Auflösung der zu übertragenden Strukturen sind jedoch Grenzen gesetzt, die hier diskutiert werden.

Die Auflösungsgrenze des Abformprozesses an sich ist derzeit nicht zu beziffern, da sie durch die molekulare Struktur des Imprintmaterials definiert ist. Es konnten bereits Strukturen mit einer vertikalen Auflösung von bis zu 0,1 nm hergestellt werden [56].

Die Abformung in das Stempelmaterial ist eine mechanische 1:1 Abbildung, wodurch die Auflösung nur durch den Master definiert ist. Ein ähnliches Verfahren wie die vergleichbare Projektionslithographie, mit der Möglichkeit eines abweichenden Abbildungsverhältnisses, ist aus heutiger Sicht mit NIL nicht vorstellbar.

Die nach dem Imprint folgenden Prozessschritte (z.B. Ätzen) beeinflussen ebenfalls die Breite der abgebildeten Strukturen. In Ermangelung eines vollständig anisotropen Ätzprozesses ist eine Beeinträchtigung der lateralen Abmessungen unumgänglich. Prozessparameter, die diese Reduktion beeinflussen, sind unter anderem die nach dem Imprint verbleibende Restschichtdicke und die Ätztiefe in das Substrat.

Für diese Arbeit bedeutet diese Abhängigkeit eine Schwerpunktsetzung in der Herstellung eines geeigneten Masters durch Methoden der Nanolithografie und der Strukturübertragung.

## 2.8. Rasterkraftmikroskopie

Im Rahmen dieses Projektes wird Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscope*, AFM) für die Analyse einzelner Prozessschritte und des Abformergebnisses mit NIL verwendet. Ebenfalls wird im Zuge der Arbeit eine analytische Methode ausgearbeitet, um die Topografie (gemessen durch AFM) von Master und Abformung miteinander zu vergleichen. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die Funktionsweise, den Aufbau und die Spezifikationen dieses Mikroskopieverfahrens.

### 2.8.1. Funktionsweise

Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist eine Methode der Rastersondenmikroskopie. Diese umfasst neben AFM auch Rastertunnelmikroskopie, Magnetkraftmikroskopie, Rasterkapazitätsmikroskopie und weitere Techniken, die für die flächendeckende Messung spezifischer Parameter (Topografie, Magnetismus,...) ausgelegt sind. Gemeinsames Charakteristikum dieser Mikroskopieverfahren ist die punktweise Abtastung einer Probenoberfläche mit einer auf einem Federbalken (engl. *Cantilever*) sich befindenden Messspitze, die einen Spitzenradius von nur wenigen Nanometern besitzt oder aus einer monoatomaren Spitze besteht.

Bei AFM wird die durch das Lennard-Jones-Potential auftretende Kraft zwischen der Messspitze und der Probenoberfläche gemessen. Werden zwei Atome aneinander angenähert, gehen die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte, ab einer Distanz von Bruchteilen eines Nanometers, in die durch das Lennard-Jones-Potential entstehende abstoßende Kraft über (siehe Abbildung 2.26). Es existieren unterschiedliche Messmodi für AFM, die anschließend an das Messprinzip vorgestellt werden, um die resultierende Kraft oder eine damit zusammenhängende Messgröße zu detektieren.

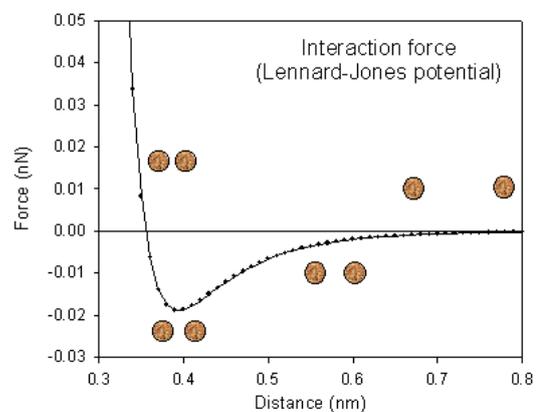


Abbildung 2.26: Verlauf des Lennard-Jones Potential [57].

Eine schematische Darstellung des Messprinzips ist in Abbildung 2.27 aufgezeigt. Ein Federbalken mit einer feiner Spitze, die aus Silizium durch anisotropes Ätzen strukturiert werden kann, wird in atomarem Abstand über eine Probenoberfläche bewegt. Durch eine Höhenänderung der Proben topografie kommt es zu einer Abweichung der wirkenden Kräfte und damit zu Auslenkungen des Federbalkens. Ein auf den Federbalken fokussierter Laserstrahl erfährt dadurch eine Änderung der Reflexion, die über eine 4-Quadranten-Fotodiode (Fotodetektor) ausgelesen wird. [59]

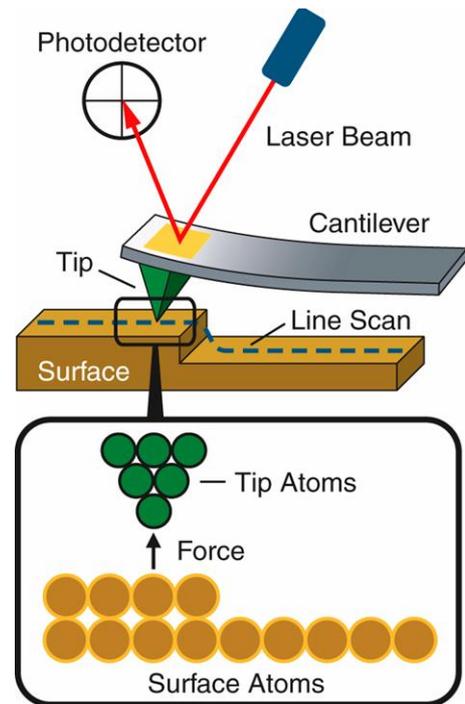


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines AFM [58].

### 2.8.2. Messmodi

Es existieren unterschiedliche Messmodi, von welchen der Kontakt- und der Tapping-Modus die verbreitetsten sind.

Im **Kontakt-Modus** befindet sich die Messspitze während der gesamten Messzeit in atomarem Abstand zur Probe, der durch eine Piezo-Ansteuerung (z-Piezo) eingestellt werden kann. Der vom Federbalken reflektierte Laserstrahl wird in der Ruheposition des Federbalkens auf die Mitte der Vier-Quadranten-Fotodiode justiert. Die Messdatenaufnahme kann wiederum über zwei unterschiedliche Verfahren vonstatten gehen. Wird die Höhe des Federbalkens konstant gehalten („constant height“), kann die in Abhängigkeit von der Proben topografie unterschiedliche Auslenkung des Federbalkens über den Fotodetektor gemessen werden. Eine weitere Methode koppelt das gemessene Signal des Fotodetektors an den z-Piezo und positioniert die Höhe des Federbalkens so, dass keine Ablenkung des Balkens auftritt. Bei dieser Methode wird die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant gehalten („constant force“) und das Regelsignal des z-Piezo als Messsignal interpretiert.

Im **Tapping-Modus** wird der Federbalken über ein sinusförmiges Steuersignal nahe der Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt und an die Probe angenähert. Durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz und damit zu einer Änderung der von der Vier-Quadranten-Fotodiode gemessenen Schwingungsamplitude. Ähnlich wie im „constant force“-Modus wird dieser Effekt durch eine Höhenregelung des Federbalkens durch den z-Piezo kompensiert und das Regelsignal als Messsignal ausgelegt. Der Vorteil des Tapping-Modus gegenüber dem Kontakt-Modus sind die geringere

Kraftwirkung auf die Probe und geringerer Einfluss von Reibungskräften. Ebenfalls sinkt die Gefahr einer Spitzenkollision an steilen Flanken durch zu langsames Nachregeln der Elektronik. [60]

### 2.8.3. Einfluss der Messspitze

Eine häufige Anwendung der AFM ist die topografische Vermessung einer Probenoberfläche, die jedoch aufgrund des Messprinzips mit einem nicht vermeidbaren Fehler behaftet ist. Die Spitzegeometrie fließt besonders bei kleinen Strukturen und steilen Kanten ( $\alpha > 45^\circ$ ) in das Messergebnis ein, wobei ein großer Öffnungswinkel der Messspitze im Allgemeinen zu einer Vergrößerung des Fehlers führt. Durch die Neigung des Federbalken sind die durch die Spitzegeometrie entstehenden Fehler bei steigenden bzw. fallenden Flanken unterschiedlich. Dies ist jedoch vom Aufbau des Gerätes mit abhängig. Des Weiteren ist die Messung von Grabenstrukturen mit einer Breite unterhalb des Spitzenradius prinzipiell nicht möglich. Deshalb müssen diese Messungen mit alternativen Mikroskopiemethoden durchgeführt werden. In dieser Arbeit werden kleinste Strukturen ( $< 20 \text{ nm}$ ) in PMMA erzeugt und die Anwendbarkeit dieses Mikroskopieverfahrens untersucht.

Um kleinste Strukturen mit dem AFM zu messen, wurde in den letzten Jahren viel Forschungsarbeit geleistet. Eine potentielle Lösung ist die Bestückung der AFM-Spitze mit Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. *carbon nanotubes*, CNT), die aufgrund ihres geringen Durchmessers von unter  $50 \text{ nm}$  die Messung von Nanostrukturen ermöglichen (siehe Abbildung 2.28). [61]

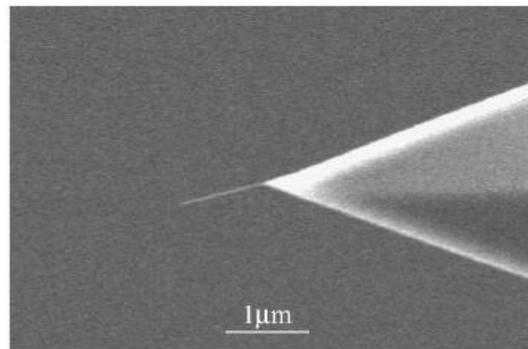


Abbildung 2.28: AFM-Spitze mit montiertem CNT für die Messung von kleinsten Strukturen [61].

### 2.8.4. Technische Spezifikationen

Das Prinzip der AFM erlaubt die Aufnahme von hochauflösenden Topografien, mit bereits nachgewiesenen Auflösungen von  $0,1 \text{ nm}$  vertikal und  $0,2 \text{ nm}$  horizontal [60]. Die Scangeschwindigkeit der Spitze ist von der verwendeten Messmethode abhängig. Der Kontakt-Modus hat in „constant height“ mit Scangeschwindigkeiten von 10 Zeilen pro Sekunde gegenüber anderen Modi einen deutlichen Geschwindigkeitsvorteil, da die Höhe des z-Piezo nicht nachgeregelt werden muss. Andere Modi erreichen um 3-4 Zeilen pro Sekunde. Die Dauer einer Messung hängt von der eingestellten

Rastergröße ab, wobei Bildgrößen von 256x256 bis 5000x5000 Messpunkten in zirka 1 bis 45 Minuten vermessen werden können. Der Verfahrweg des Federbalkens in der x-y-Ebene für die Aufnahme von Messpunkten ist je nach Gerät beschränkt. Übliche Messgrenzen liegen bei 100x100  $\mu\text{m}^2$ , wobei sich die maximal messbare Strukturhöhe bei einigen  $\mu\text{m}$  befindet, und durch die Fotodiode begrenzt ist.

# 3. Experimenteller Aufbau

## 3.1. Überblick

Die in Kapitel 2 vorgestellten Strukturierungstechniken der Halbleitertechnologie finden sich im Fertigungsvorgang einer NIL-Abformung in Arbeitspaketen wieder, die in diesem Kapitel in Hinblick auf den experimentellen Aufbau und die verwendeten Geräte erläutert werden sollen (siehe Abbildung 3.1). Da die Herstellung des Masters (siehe Kapitel 3.2) ein sehr aufwendiger Prozess ist, wird dieser unabhängig von den eigentlichen Abformprozessen behandelt (siehe Kapitel 3.3). Jedes Arbeitspaket beginnt mit einer geeigneten Präparation der Probe, die je nach Prozess aus Silizium oder Glas besteht. Die weiteren Prozessbereiche für die Herstellung des Masters werden unterteilt in:

- Lithografie (Erzeugung der Struktur in einer temporären Lackschicht)
- Strukturübertragung (Übertragung der Struktur der Lackschicht auf/in das Substrat)
- Analyseprozesse (Bildgebende Verfahren zur Verifikation des Prozesseserfolges)

Der experimentelle Aufbau umfasst zwei unterschiedliche Stempel-Verfahren:

- zum einen die Abformung mit Ormostamp als UV-NIL (siehe Kapitel 3.3.1)
- zum anderen mit Sylgard 184 als Hot-Embossing-Prozess (siehe Kapitel 3.3.2)

Die Stempelprozesse können neben der Probenpräparation in Abformprozesse (je nach Prozessverfahren) und Analyseprozesse gegliedert werden, wobei diesen aufgrund der elektrisch isolierenden Eigenschaft der meisten Stempelmateriale

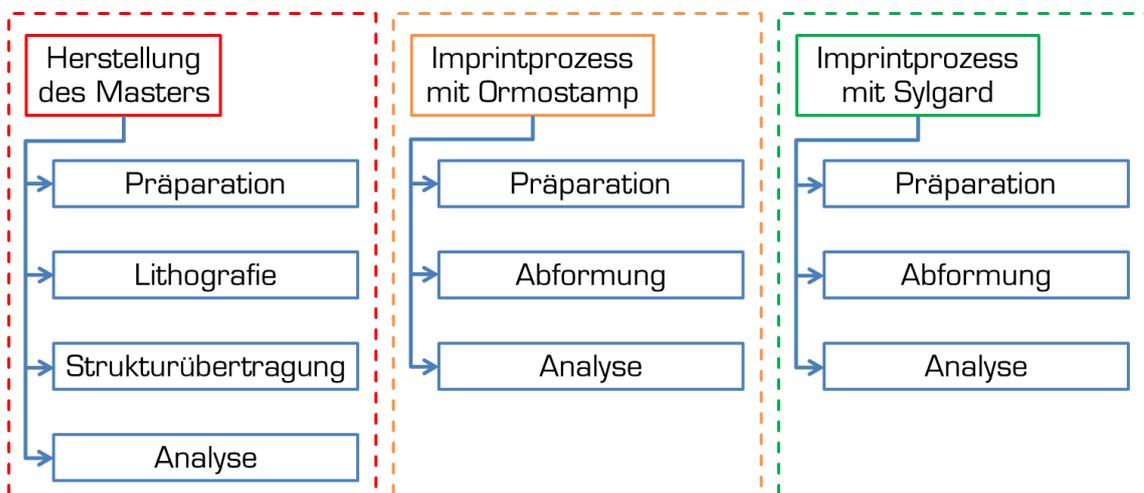


Abbildung 3.1: Übersicht der Arbeitspakete mit zugehörigen Prozessbereichen.

Beschränkungen durch Aufladung während der Analyse mit Rasterelektronenmikroskopie auferlegt sind (siehe Kapitel 2.4.4).

Die Prozesse wurden, wenn nicht anders angegeben, in einem Reinraum der Klasse 100 nach US FED STD 209E (entspricht ISO 5 nach ISO 14644-1) des Zentrums für Mikro- und Nanostrukturen der Technischen Universität Wien gefertigt.

Die folgenden Unterkapitel beschreiben die für die Prozesse verwendeten Geräte und bilden somit mit Kapitel 2 die notwendigen Grundlagen für die im darauffolgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse.

## 3.2. Herstellung des Mastersstempel

### 3.2.1. Probenmaterial

Für die Herstellung des Masters und der Abformungen werden als Material Silizium, das von polierten Si-Wafern mit nativer Oberfläche auf eine geeignete Probengröße heruntergebrochen wird, und Glasobjektträger der Firma *Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH&Co KG* verwendet. Falls nicht anders vermerkt, wurden für die Siliziumproben Wafer mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Parametern eingesetzt.

Dotierung	Dopand	Orientierung	Leitfähigkeit	Durchm.	Dicke
N	Arsen	<100>	< 0.005 $\Omega$ m	100 mm	500 $\mu$ m

Tabelle 3.1: Parameter der verwendeten Siliziumwafer.

Durch Einritzen mit einem Diamantstift kann an einer Seite des Si-Wafers eine Bruchstelle erzeugt werden. Wird der Wafer an dieser Stelle mit leichten Druck belastet, so bricht er ausgehend von der Sollbruchstelle entlang einer Kristallachse, wobei Wafer der verwendeten <100>-Orientierung Bruchkanten mit einem Winkel von 90 ° aufweisen.

Glasobjektträger werden als Untergrund für das Stempelmateriale verwendet und werden durch Vorritzen mit einem Diamantstift über die Kante eines zweiten Glasobjektträgers gebrochen.

### 3.2.2. Reinigung der Proben

Die Beschreibung der entwickelten Reinigungsprozesse ist in Kapitel 4.2 erläutert. Diese beinhalten mehrere Prozessschritte in einem Ultraschallbad und das Veraschen von Proben in einem O<sub>2</sub>-Plasma.

### 3.2.2.1. Ultraschallbad

Das Entfernen von Partikeln in einem Lösungsmittel wird durch die Einwirkung von Ultraschall unterstützt. Dieser kann im Ultraschallbad „Super 10P“ der Firma *Sonorex*, je nach gewählter Intensitätsstufe, auf die Probe einwirken. Ein Überblick über die Funktionen des Ultraschallbades ist in Tabelle 3.2 angeführt, das neben der Intensitätseinstellung die Badtemperatur kontrollieren kann und mit einer Zeitschaltuhr ausgestattet ist.

<b>Badtemperatur</b>	20 – 80 °C
<b>Temperaturgenauigkeit</b>	± 1,5 °C
<b>Leistungssteuerung</b>	Stufe 1-10 (10 – 100 % von 480 W Gesamtleistung)
<b>Digital-Schaltuhr</b>	1-99 min

Tabelle 3.2: Auszug aus Spezifikationen des *Sonorex Super 10P* Ultraschallreiniger [62].

### 3.2.2.2. Lösungsmittel

Als Standard-Lösungsmittel wurde das polare, aprotische Aceton in einer Reinheit von >99 % für die Vor- und Zwischenreinigung der Proben angewandt. Dieses eignet sich aufgrund seiner hohen Lösekraft organischer Verunreinigungen hervorragend für die Reinigung der Proben. Zusätzlich sind alle verwendeten Lacke in Aceton löslich. Eine Übersicht der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Aceton ist in Tabelle 3.3 angeführt.

Da Aceton aufgrund seiner Flüchtigkeit mit Stabilisatoren versetzt wird, bleiben nach dem Verdunsten des Acetons Rückstände auf den Proben zurück. Aus diesem Grund folgt jeder Benetzung der Proben mit Aceton eine Spülung in Isopropanol (99,99 % Reinheit), wodurch die Bildung von Rückständen vermieden wird.

<b>Molekülformel</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
<b>Dampfdruck</b>	247 mbar @ 20 °C
<b>Viskosität</b>	0,32 mPa s @ 20 °C
<b>Siedepunkt</b>	56 °C @ 760 mmHg
<b>Zündtemperatur</b>	465 °C

Tabelle 3.3: Auszug der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Aceton [63].

### 3.2.2.3. Veraschen

Veraschen ist die gezielte Oxidation organischer Strukturen. In dieser Arbeit erfolgt dieser Prozess durch die Einwirkung von O<sub>2</sub>-Plasma, das sich gegenüber organischen Substanzen sehr reaktiv verhält. Dieser Prozess wurde im Plasma-Verascher „100-E“ der Firma *PVA TePla* durchgeführt. Dieses Gerät erzeugt mit einem RF-Generator ein O<sub>2</sub>-Plasma, welches auf die Probe einwirkt. Dabei kann mit einer veränderbaren Leistung bis zu 300 W Plasma erzeugt werden. Der Einfluss auf die

Siliziumprobe selbst ist vernachlässigbar, da das O<sub>2</sub>-Plasma, im Gegensatz zu einem RIE-Prozess (siehe 2.5), ohne hohe Beschleunigung auf die Probe gelenkt wird.

### 3.2.3. Fotolithografie

Der Prozess der Fotolithografie, deren Prinzip in Kapitel 2.3 näher erläutert wurde, lässt sich in drei Arbeitsschritte unterteilen:

- Beschichtung des Lackes mit einer Schleuderbeschichtungsanlage (engl. *Spinner*)
- Belichtung in einem Mask Aligner
- Entwicklung des belichteten Lackes auf einer geeigneten Chemie-Werkbank für nasschemische Prozesse

#### 3.2.3.1. Material

Als Standard-Lack für fotolithografische Prozesse wurde „AZ 5214E“ der Firma *Clariant* verwendet, da sich dieser als Umkehrlack sehr gut für Lift-Off-Prozesse (siehe Kapitel 3.2.3.3) eignet. Ein geeigneter Entwickler für diesen Lack ist der von der Firma *AZ Electronic Materials* hergestellte Entwickler „AZ 726 MIF“, der eine 25%ige wässrige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) ist. Dieser kann für einen langsameren Entwicklungsprozess weiter mit Wasser verdünnt werden.

#### 3.2.3.2. Geräte

##### Schleuderbeschichtungsanlage

Die Beschichtung des Lackes erfolgt auf einer Schleuderbeschichtungsanlage der Firma *CONVAC* „Model 1001“, die Umdrehungsgeschwindigkeiten bis zu 9999 RPM unterstützt. Für die Befestigung der Probe stehen unterschiedliche Halterungen mit Vakuumsaugung zur Verfügung, die je nach Probengröße ausgewählt werden. Die Anlaufampen- und Schleuderdauer kann über eine Zeitschaltuhr eingestellt werden.

##### Heizplatten

Auf Heizplatten „Typ PZ28-2“ der Firma *PRÄZITHERM* werden die Proben vor, während und nach der Lithografie definierten Temperaturprozessen unterzogen, wobei Temperaturen bis zu 300 °C erreicht werden können. Eine Leistungsregelung steuert die Heizleistung, wobei die Platte in Form einer Pulsweitenmodulation beheizt wird.

##### Mask Aligner

Die Belichtung der Proben mit UV-Licht (sowohl UVL als auch UV-NIL) erfolgt in einem Mask Aligner „MJB3“ der Firma *SÜSS MicroTec AG*. Ein Ausschnitt der

technischen Spezifikationen des Gerätes ist in Tabelle 3.4 angegeben. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberdampf Lampe, von welcher über einen optischen Filter entweder die Wellenlänge 365 nm (i-line) oder die Wellenlänge 405 nm (h-line) verwendet wird. Die Intensität des auf die Probe treffenden Lichtes beträgt gemessene 12 mW/cm<sup>2</sup> bei 365 nm. Je nach Probengröße sind auswechselbare Halterungen für die Vakuumhalterung der Probe vorgesehen, wobei Proben bis zu einem Durchmesser von 3" prozessiert werden können. Der Probentisch ist in drei Raumachsen bewegbar und kann in einem Winkel von  $\pm 3^\circ$  in x-y-Ebene rotiert werden. Ein optisches Mikroskop mit einer Vergrößerung von 5x bis 20x dient der optischen Kontrolle der Positionierung einer Probe auf eine Maske, welche durch Vakuumansaugung auf einem Maskenhalter montiert ist.

<b>Wafergröße bis:</b>	3" Ø
<b>Maskengröße bis:</b>	4" x 4"
<b>Wafer-/Substratdicke</b>	0 – 4,5 mm
<b>Belichtungsmodi</b>	Vakuum-Kontakt (engl. <i>vacuum contact</i> ) Weich-/Hart-Kontakt (engl. <i>soft/hard contact</i> )
<b>Belichtungsoptik</b>	UV 400 350 – 450 nm (350 W Quecksilberdampf Lampe)
<b>Uniformität</b>	$\pm 5 \%$ (3" Ø)

Tabelle 3.4: Auszug aus Technischen Daten des MJB3 Mask Aligners [64].

Je nach Masken-Design, verwendetem Lack und Prozessparametern ist es möglich, Strukturen kleiner als 1  $\mu\text{m}$  zu erzielen.

Das verwendete Maskendesign wurde in AutoCAD entworfen und mit dem Laser-Lithografie-System DWL 66 s der Firma *Heidelberg Instruments Mikrotechnik GmbH* auf einen chrombeschichteten Glaswafer übertragen. Das Layout wurde anschließend mit einer geeigneten Chromätze auf die Maske übertragen. Eine Abbildung des Designs ist in Abbildung 3.2 angeführt.

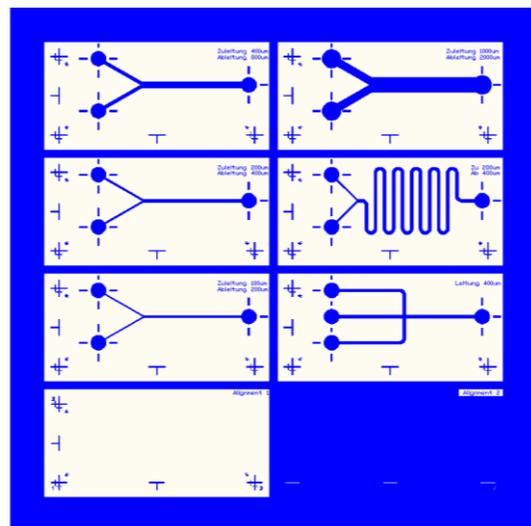


Abbildung 3.2: Maskendesign für die UVL-Belichtung von Mikrofluidik-Bauteilen (1:1).

### 3.2.3.3. Lift-Off

Mit dem in Kapitel 3.2.2 angeführten Ultraschall-Gerät und den Lösungsmitteln erfolgt der sogenannte Lift-Off-Prozess. Dieser beschreibt die Entfernung von Lackschichten einer lithografierten und anschließend mit Metall beschichteten Probe in einem Lösungsmittel. Der lithografische Prozess legt definierte Bereiche der Probenoberfläche frei, die in einem darauffolgenden Beschichtungsprozess direkt mit Metall beschichtet werden. Durch die Einwirkung des Lösungsmittels wird die mit Metall beschichtete Lackstruktur von der Unterseite her gelöst. Mit der Lackschicht hebt sich auch die Metallschicht von der Probe ab. Auf diese Weise ist eine Herstellung von Metallstrukturen auf der Probe ohne zusätzlichen Ätzprozess möglich. Der Prozess des Lackablösens kann durch die Einwirkung von Ultraschall unterstützt werden.

## 3.2.4. Elektronenstrahlolithografie

### 3.2.4.1. Einleitung

Das Prinzip der EBL (siehe Kapitel 2.4) wird mit dem „eLiNE“-System der Firma *Raith GmbH* für die Fertigung von Nanostrukturen unter 100 nm eingesetzt. Eine Abbildung des schematischen Aufbaus des EBL-Systems ist in Abbildung 3.3 (a) aufgezeigt, dessen Hauptbestandteile die eines Rasterelektronenmikroskops (engl. *scanning electron microscope*, SEM) sind, die zusätzlich um eine Laser-Interferometer-Stage, Vibrations-Isolations-Tisch und die elektronische Belichtungskontrolle erweitert ist. Im Folgenden wird auf (i) die in dieser Arbeit verwendeten Lacke, (ii) den Aufbau des Gerätes, (iii) das Belichtungsverfahren und (iv) die verwendete Standard-Prozedur einer EBL-Belichtung eingegangen.

### 3.2.4.2. Lacke

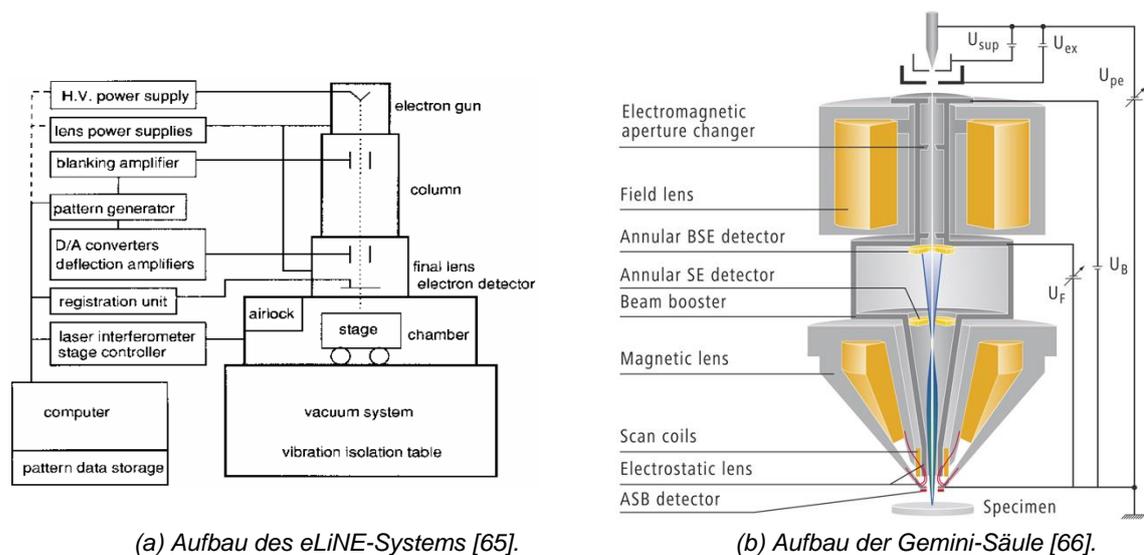
Für die durchgeführten Belichtungen werden zwei unterschiedliche Lacksysteme verwendet, welche entweder auf PMMA oder aber auf Novolak basieren.

Die von der Firma *Allresist GmbH* bezogenen PMMA-Lacke (AR 679.04, AR 679.02) weisen bei gleichem Molekulargewicht eine unterschiedliche Verdünnung auf und resultieren somit in unterschiedlich herstellbaren Schichtdicken. PMMA-Lacke sind im Allgemeinen positiv arbeitende Lacke, da durch die Einwirkung des Elektronenstrahles die Polymerketten gespalten werden und der Lack in diesem Bereich besser löslich wird. Entwickelt wird PMMA-Lack in einem auf 4-Methylpentan-2-on basierenden Entwickler (AR 600-56) der gleichen Firma. Der Entwickler kann für eine Änderung der Prozessdauer und des erzielten Kontrastes mit Isopropanol verdünnt werden.

Ein weiterer verwendeter Lack ist der ebenfalls von *Allresist* bezogene EBL-Lack „AR N7500“, welcher ebenso wie der für UVL verwendete AZ 5214E-Lack auf dem Novolak-Materialsystem basiert. Dieser Lack kann auch durch UV-Licht belichtet werden und eignet sich hervorragend für Mix-And-Match-Prozesse (siehe Kapitel 4.6). Aus dem Zusammenspiel aus UVL und EBL ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten des positiven und negativen Belichtungsverhaltens. Ebenso wie der AZ 5214E-Lack kann dieser mit dem Entwickler AZ MIF 726 entwickelt werden.

### 3.2.4.3. Aufbau des eLiNE-Systems

Kern des eLiNE-Systems bildet die „Gemini-Säule“ (siehe Abbildung 3.3 (b)) der Firma *Carl Zeiss AG*, ein elektronenoptisches System zur Erzeugung, Fokussierung und Detektion eines fokussierten Elektronenstrahls. Aus einer Wolframspitze werden durch Anlegen einer variablen Extraktionsspannung (engl. *extremely high tension*, EHT) Elektronen emittiert und in einem elektro-magnetischen Linsensystem fokussiert. Als Begrenzung des Elektronenstromes dient ein Satz aus Aperturblenden mit unterschiedlichem Öffnungsdurchmesser. Zwei Detektoren, innerhalb (In-Lens-Detektor) und seitlich (SE2-Detektor) der Säule montiert, ermöglichen die Detektion der durch den Elektronenstrahl erzeugten Sekundärelektronen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Position besitzen die Detektoren eine verschiedene Sensitivität für die Sekundärelektronen, was sich in unterschiedlichen Bildqualitäten ausdrückt. Während der seitlich befestigte SE2-Detektor bessere Informationen über die topografische Beschaffenheit der Oberfläche liefert, vermittelt der In-Lens-Detektor einen besseren Materialkontrast der gemessenen Strukturen. Im Gegensatz zum SE2-Detektor werden die Sekundärelektronen durch Anlegen einer 8 kV Extraktions-



(a) Aufbau des eLiNE-Systems [65].

(b) Aufbau der Gemini-Säule [66].

Abbildung 3.3: Abbildung des (a) schematischen Aufbaus des eLiNE-Systems und (b) der Gemini-Säule.

spannung zurück in die Säule und damit in Richtung des In-Lens-Detektors beschleunigt. Dies verbessert die Bildqualität des In-Lens-Detektors bei niedrigen Extraktionsspannungen, schließt jedoch eine Nutzung des Detektors bei Spannungen über 20 kV aus.

Um eine hohe Positioniergenauigkeit und das Belichten großer Flächen (siehe unten) zu ermöglichen, ist der Probenstisch mit einer Laser-Interferometer-Stage ausgestattet. Diese erlaubt eine Positionierpräzision von unter 100 nm. Eine mögliche Material- und Strahldrift kann jedoch durch die Laser-Interferometer-Stage nicht automatisch ausgeglichen werden, sondern muss vom Benutzer berücksichtigt werden.

Das rasche Erreichen eines Kammerdruckes im Bereich von  $10^{-7}$  mbar nach einem Probenwechsel wird durch ein Schleusensystem ermöglicht. Dieses Schleusensystem besitzt ein separates Pumpsystem und ist durch ein manuelles Ventil von der Kammer getrennt. Der Probensteller kann mithilfe eines Transferstabes von der Hauptkammer durch das geöffnete Ventil in die Vorkammer transportiert und nach dem Belüften entnommen werden. Durch diesen Aufbau wird die Hauptkammer nicht vollständig belüftet und erreicht nach einem Schleusenprozess sehr schnell den gewünschten Arbeitsdruck.

Das eLiNE-System umfasst auch zwei Computer zur Prozesssteuerung, wobei ein Rechner die Steuerung eines üblichen SEM übernimmt und die Einstellungen der Bild- und Strahlparameter (siehe Kapitel 4.3.2.1) ermöglicht. Der zweite Rechner dient zur Kontrolle des Belichtungsvorganges, speichert und verwaltet Tischpositionen und steuert den digitalen Zeichengenerator mit entwickelten Designs im GDSII-Format.

Ein Ausschnitt der System-Spezifikationen ist in Tabelle 3.5 angeführt.

<b>Säulenspannung</b>	0,1 kV – 30 kV
<b>Aperturen</b>	7,5 / 10 / 20 / 30 / 60 / 120 $\mu$ m
<b>Minimale Linienbreite</b>	<20 nm
<b>StitchingAccuracy</b>	40 nm
<b>Overlay Accuracy</b>	40 nm
<b>Strahldurchmesser</b>	~ 2 nm (20 keV)
<b>Strahlstabilität</b>	Positionsdrift: 300 nm/h Stromdrift: 0,5 %/h
<b>Laser interferometer Stage</b>	Verfahrweg: 100 mm x 100 mm Auflösung: 2 nm Wiederholpräzision: <100 nm
<b>Digital Pattern Generator</b>	10 MHz DSP-controlled

Tabelle 3.5: Auszug aus den technischen Daten des Raith eLiNE-Systems.

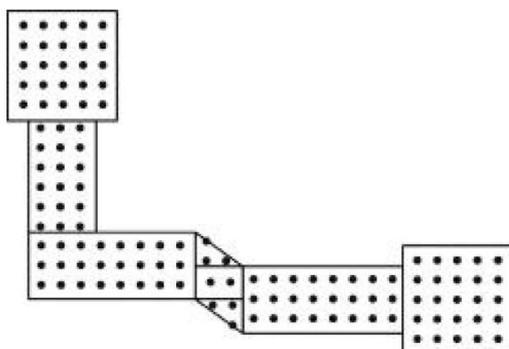
### 3.2.4.4. Belichtung

Für die Belichtung einer Struktur mit dem Elektronenstrahl wird diese zunächst in ein Punktraster (siehe Abbildung 3.4 (a)) umgewandelt, wobei der Abstand zwischen zwei Punkten als Schrittweite (engl. *Step size*) bezeichnet wird und vom Operator eingestellt werden kann. Aus dem Elektronenstrom und der Verweildauer des Elektronenstrahles an einem Belichtungspunkt ergibt sich folgender Zusammenhang für die Flächendosis.

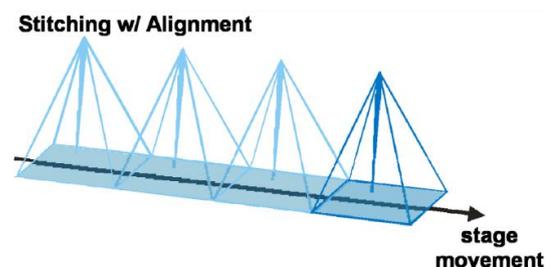
$$Dose = \frac{I_{Beam} \cdot t_{Dwell}}{d_{Step}^2} \quad (3.1)$$

Eine optimale Flächendosis, die vom verwendeten Lack und der Extraktionsspannung abhängig ist, kann über die oben genannten Parameter eingestellt werden. Einen zusätzlichen Einfluss auf das Prozessergebnis hat die Strahlgeschwindigkeit, mit der der Elektronenstrahl über die Probe geführt wird. Diese wird durch die Schrittweite und Verweildauer beeinflusst und muss aus Stabilitätsgründen gering gehalten werden. Diese Parameter ergeben ein enges Zusammenspiel, das in der Entwicklung eines Belichtungsprozesses berücksichtigt werden muss. Sie werden jedoch durch weitere Prozesseinstellungen (Vergrößerung, Apertur, Extraktionsspannung) beeinflusst.

Die Belichtung von Strukturen unter 100 nm ist nur mit Schrittweiten von wenigen Nanometern möglich, wobei diese durch die Auflösung des SEM und der gewählten Vergrößerung beschränkt ist. Somit ist eine großflächige Belichtung kleiner Strukturen in einem Belichtungsfeld ohne Stückeln an sich nicht möglich, da bei hoher Vergrößerung nur ein kleiner Ausschnitt der Probe mit dem Elektronenstrahl abgerastert werden kann. Eine Technik zur Lösung dieses Problems ist das sogenannte „Stitching“. Durch die präzise Laser-Interferometer-Stage (siehe Tabelle 3.5) ist die Aneinanderreihung einzelner Belichtungsfelder möglich, was die Belichtung großer Flächen überhaupt erst ermöglicht. Die Gefahr eines Überlappens oder



(a) Prinzip der Punktbelichtung



(b) Aneinanderreihung von Belichtungsfeldern

Abbildung 3.4: Prinzip der (a) Punktbelichtung und (b) Felderaufteilung einer EBL-Struktur [65].

Abstandes zwischen zwei Belichtungsfelder muss durch eine Geräteroutine, das sogenannte „Write-Field-Alignment“, minimiert werden. Diese berechnet aus Dateneingaben des Benutzers die genauen Fenstergrenzen des aktuellen Belichtungsfeldes und verwendet die Resultate für nachfolgende Belichtungen. Aufgrund von thermischer Drift der Probe und Strahldrift muss das „Write-Field-Alignment“ bei langer Belichtungsdauer regelmäßig wiederholt werden.

#### **3.2.4.5. Prozedur der EBL-Belichtung**

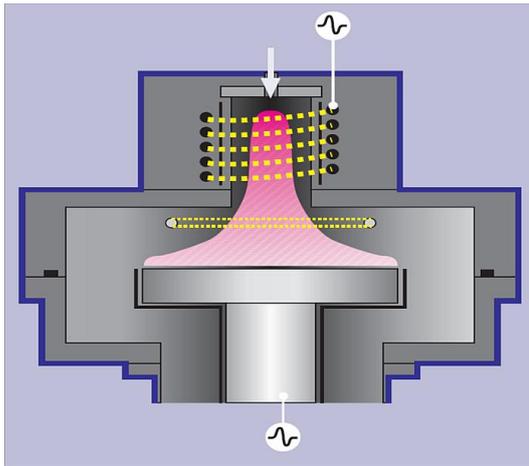
Das verwendete Standardverfahren für den Ablauf von EBL mit dem eLiNE-System wird nach folgendem Schema durchgeführt.

- 1) Belacken und Einschleusen der Probe
- 2) Einstellen der Geräteparameter (EHT, Arbeitsabstand, Apertur, ...)
- 3) Justierung der Strahlparameter (Fokus, Stigmatoren)
- 4) Erstellen des lokalen UVW-Koordinatensystems
- 5) Überarbeitung der GDSII-Daten
- 6) Messung des Strahlstromes mit einem Faraday-Cup
- 7) Eingabe der Belichtungsparameter (Dosis, Schrittweite, ...)
- 8) Durchführung eines Write-Field-Alignments
- 9) Belichtung der Lackschicht durchführen
- 10) Ausschleusen und Entwickeln der Probe

Die Prozessparameter wurden ausgehend von den in den Gerätedatenblättern vorgeschlagenen Richtlinien modifiziert. Die Optimierung der Parameter ist Inhalt des Kapitels 4.3.2.

#### **3.2.5. Reaktives Ionenätzen**

Die Übertragung der Lackstrukturen, die durch die vorgestellten Lithografieprozesse erzeugt wurden, in das Siliziumsubstrat wird durch reaktives Ionenätzen in einer Ätzanlage der Firma *Oxford Instruments GmbH* Typ „Plasmalab 100“ durchgeführt. Dieses Gerät besitzt, im Gegensatz zu anderen RIE-Anlagen, eine zusätzliche Leistungssteuerung welche einen RIE-Prozess mittels ICP (Inductively Coupled Plasma Etch) ermöglicht. Ergänzend zum üblichen RF-Generator, der das Plasma kapazitiv zündet und den Ätzprozess ermöglicht, ist die Plasmalab 100 mit einer induktiven Ionenquelle versehen (siehe Abbildung 3.5 (a)). Auf diese Weise ist es möglich, die Ionen des Plasmas vermehrt senkrecht auf die Probenoberfläche auftreffen zu lassen, wodurch die physikalische Ätzkomponente des RIE-Prozesses hervorgehoben wird.



(a) Oxford Plasmalab 100 [67]



(b) Angeschlossener Tank mit flüssigen Stickstoff

Abbildung 3.5: (a) Schematische Darstellung des ICP-Aufbaus einer Oxford Plasmalab 100 und (b) Foto der an der Rückseite der Plasmalab 100 angeschlossenen RIE-Kühlung mit flüssigen  $N_2$ .

Um schnell einen niedrigen Arbeitsdruck zu erreichen ist die Plasmalab 100 mit einem Schleusensystem ausgestattet, das Proben mit einem Durchmesser von bis zu 15 cm aufnehmen kann. Die Anlage ist mit mehreren individuellen Gaszuleitungen ausgestattet, die zum einen die verwendbaren Ätzgase Schwefelhexafluorid ( $SF_6$ ) und Siliziumtetrachlorid ( $SiCl_4$ ) und zum anderen plasmaunterstützende Gase wie  $O_2$ ,  $N_2$  und Ar in die Vakuumkammer einlassen können.

Die zu ätzende Probe kann von der Rückseite über die Halterung durch eine Zuleitung für flüssigen Stickstoff auf Temperaturen von bis zu  $-150\text{ °C}$  abgekühlt werden (siehe Abbildung 3.5 (b)).

Eine Übersicht der Systemspezifikationen der Plasmalab 100 ist in Tabelle 3.6 angeführt.

<b>RF Generator</b>	bis 300 W @ 13,56 MHz
<b>ICP Generator</b>	bis 1200 W @ 13,56 MHz
<b>Probengröße</b>	< 15 cm
<b>Substrattemperaturbereich</b>	$-150 - 200\text{ °C}$
<b>Prozessgase</b>	$SF_6$ , $SiCl_4$ , $O_2$ , Ar, $N_2$

Tabelle 3.6: Spezifikationen des Oxford Plasmalab System 100 [68].

### 3.2.6. HF-Sputterabscheidung

Die Abscheidung von Metallen für die Erzeugung von Positionsmarkierungen und Hartmasken wird mit der HF-Sputteranlage „LS 320 S“ der Firma VON ARDENNE durchgeführt (siehe Abbildung 3.6). Diese nach dem in Kapitel 2.6 beschriebenen Prinzip funktionierende Anlage besteht aus einer Vakuumkammer mit rotierbarem Probenteller (mit sechs Beschichtungspositionen). Über diesen Probenpositionen befinden sich in Halterungen die auswechselbaren Sputtermaterialien („Sputter

Targets“), welche durch Beschuss mit Ionen eines Inertgases (welche mittels Plasma erzeugt werden) auf den sich aktuell darunter befindenden Teller abgeschieden werden. Ein Auszug der Gerätespezifikationen und eine Auflistung der möglichen Sputter Targets ist in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Durch Verwendung eines Zusatzgases ( $O_2$ ) besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Materialverbindungen (z. B.  $Al_2O_3$ ) auf einem geheizten Probenteller herzustellen.

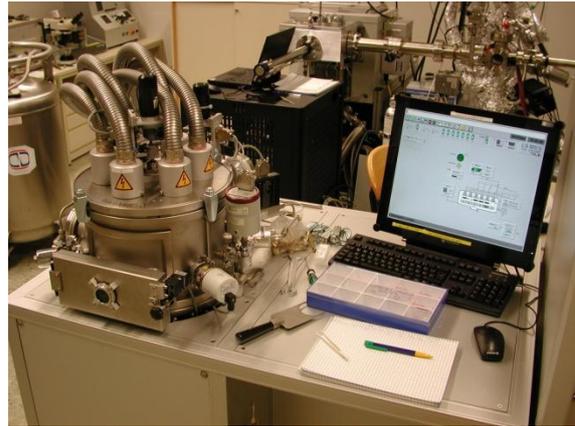


Abbildung 3.6: Fotografie der Sputteranlage VON ARDENNE LS 320 S.

<b>Sputter Targets (Auszug)</b>	Au, Ti, Al, ZnSe, ITO, SiOx, Cr, Ge,
<b>Plasma Gas</b>	Ar
<b>Maximale Substratgröße</b>	2"
<b>Maximale RF Leistung</b>	300 W
<b>Maximale Substrattemperatur</b>	300 °C

Tabelle 3.7: Spezifikationen des Sputter Systems VON ARDENNE LS 320 S [69].

### 3.2.7. Rasterkraftmikroskop

Für die Messung der Oberflächentopografie von prozessierten Proben wurde ein hoch auflösendes Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) eingesetzt. Die Funktionsweise dieser Technologie wurde im Kapitel 2.8 erläutert. Ein AFM besteht aus folgenden Komponenten: (i) Federbalken (engl. *cantilever*) mit Messspitze, (ii) Messaufbau und (iii) Controller. Alle Teile des verwendeten Systems wurden von der Firma *Veeco Instruments GmbH* bezogen und werden im Folgenden erläutert.

Der verwendete Federbalken des Typs „PPP-NCHR“ ist für Messungen im Tapping-Modus entwickelt worden. Die Spitze weist einen Radius von unter 7 nm auf und ist für den besseren Abtransport von statisch erzeugten Ladungen hoch dotiert. Der Federbalken ist mit Aluminium beschichtet, um eine bessere Reflexion des Laserstrahles zu ermöglichen. [70]

Der Messaufbau „Dimension 3100“ besteht aus einem Vibrationsisolationstisch mit Gerätehülle, einem Probentisch und den Komponenten für die Messdatenaufnahme (Halterung für Federbalken, Laser, Fotodiode). Das „Dimension 3100“ umfasst den gesamten Messaufbau, der durch den Controller für die Aufnahme von Messdaten gesteuert wird. Es erlaubt die Anwendung von unterschiedlichen Messmodi, wobei im

Zuge dieser Arbeit ausschließlich der Tapping-Modus verwendet wurde. Durch den Vibrationstisch und die Gerätehülle ist die Aufnahme von besonders rauscharmen Messungen möglich. Eine Übersicht der Spezifikationen des „Dimension 3100“ ist in Tabelle 3.8 angeführt.

Für die Steuerung der Messung wird der Controller „Nanoscope V“ verwendet, der die Aufnahme von Daten mit bis zu 5000x5000 Bildpunkten ermöglicht. Die Elektronik des Controllers ist für eine Datenverarbeitung von 50 MHz ausgelegt, was eine sehr schnelle Messdatenaufnahme ermöglicht. Bis zu acht unabhängige Kanäle können unterschiedlichen Messparametern aufnehmen (z.B. Trace, Retrace, Phase,...). Die manuelle Einstellung der Regelparameter (Integral-, Proportionalverstärkung, ...) erlaubt eine effektive Anpassung der Parameter an die zu vermessende Probe. Die Aufnahme von Messdaten mit besonders hohem Signal-Rausch-Verhältnis (engl. *signal-noise-ratio*, SNR) ist dadurch mit diesem Controller möglich. [71]

Durch Kontakt der Spitzen mit der Probe kommt es leicht zu Beschädigung der AFM-Spitze, weshalb ein regelmäßiger Wechsel der Federbalken notwendig ist. Weiters wurde in regelmäßigen Intervallen eine Rekalibration des Gerätes aufgrund der Beeinträchtigung der Spitze durch den Messprozess durchgeführt, um die Messparameter (z. B. Eigenfrequenz der Messspitze) zu aktualisieren.

<b>Maximale Scangröße</b>	100 µm (x-/y-Achse) 7,5 µm z-Achse
<b>Scanmodi</b>	Kontakt-Modus Tapping-Modus Torsion-Resonanz-Modus
<b>Laterale Auflösung</b>	< 5 nm
<b>Vertikale Auflösung</b>	< 1 nm
<b>Reproduzierbarkeit</b>	1 %
<b>Orthogonalität</b>	2 °
<b>Probenhalter</b>	150 mm mit Vakuumhalterung
<b>Probentisch</b>	125 x 100 mm Bereich 2 µm Auflösung bei der Positionierung
<b>Optisches Mikroskop</b>	10 x Objektiv, 1,5 µm Auflösung, motorisierter Zoom/Fokus

Tabelle 3.8: Spezifikationen des Veeco Dimension 3100 mit Nanoscope V Controller [72].

### 3.2.8. Profilometer

Das Profilometer „Dektak 6M“ der Firma *Veeco Instruments GmbH* wurde für eine schnelle Vermessung der Oberflächentopografie entlang einer Linie verwendet.

Das DekTak 6M Profilometer nimmt mit einem Hebearm die Höhendaten einer Probe entlang einer Linie auf. In der Aufnahme unterscheidet es sich dahingehend zu üblichen AFM, das zweidimensionale Messdaten aufzeichnen. Das Gerät besitzt zwar eine Auflösung von 1 nm, ist jedoch mit einem Rauschen von 20-30 nm behaftet, weswegen es sich nur für die Vermessung von entsprechend größeren Strukturen eignet. Vorteile des Gerätes sind eine schnelle Einsatzbereitschaft und Robustheit, wodurch der bei einem AFM gewohnte regelmäßige Messspitzenwechsel nicht notwendig ist. Ein Auszug der Spezifikationen ist in Tabelle 3.9 aufgezeigt.

<b>Vertikale Auflösung</b>	1 / 10 / 40 Å
<b>Länge der Messstrecke</b>	50 µm – 300 mm
<b>Spitzenradius</b>	12,5 µm
<b>Auflagegewicht</b>	1 – 15 mg
<b>Probenhalter Translation</b>	x-Achse: 20 mm y-Achse: 300 mm
<b>Probenhalter Durchmesser</b>	150 mm
<b>Maximale Probenhöhe</b>	31,75 mm

Tabelle 3.9: Spezifikationen des Veeco Dektak 6M Profilometers [73].

### 3.3. Imprintprozesse

Für die unterschiedlichen Stempelprozesse wurden keine spezialisierten Geräte eingesetzt, sondern in dieser Arbeit ein Ablauf selbst entwickelt, bei dem der Prozess auf alternativen Geräten durchgeführt wurde. Die Stempelabläufe sind im Detail in Kapitel 4.5 erläutert. Vor den Imprintprozess werden die verwendeten Substrate nach dem in Kapitel 3.2.2 vorgestellten Reinigungsverfahren präpariert. Ebenso wie nach den EBL-Prozessen werden die Ergebnisse der Abformungen mit AFM vermessen und analysiert.

#### 3.3.1. Imprintprozess mit Ormostamp

Der Stempelprozess mit Ormostamp erfordert für die Aushärtung des Materials die Einwirkung von UV-Licht mit einer Wellenlänge von 365 nm. Der in Kapitel 3.2.3 vorgestellte Mask Aligner MJB3 von SÜSS besitzt eine geeignete Quecksilberdampflampe und liefert mit dem Maskenhalter die Möglichkeit, einen für das Imprintverfahren ausreichenden Druck zwischen Master und Substrat herzustellen. Das notwendige Ausheizen des Stempelmateriale findet, wie im Fall von UVL, auf Heizplatten der Firma *PRÄZITHERM* statt.

### 3.3.2. Imprintprozess mit Sylgard

Das Aushärten des Polydimethylsiloxan (PDMS) „Sylgard 184“ wird ausschließlich durch einen Temperaturprozess angeregt, der in einem Trockenofen durchgeführt wurde. Der Stempelprozess ist im Detail in Kapitel 4.5.2 erläutert und beinhaltet die Fertigung einer geeigneten Gussform (siehe Abbildung 4.25) aus Polycarbonat. Überschüssiges Material wird nach dem Stempelprozess mit einem Skalpell aus dem Stempel herausgeschnitten.

# 4. Ergebnisse

## 4.1. Überblick

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung der Arbeitsschritte und die Optimierung der Prozesse für einen vollständigen NIL-Fertigungsablauf. In Kapitel 2 wurde die theoretische Grundlage für die benötigten Prozesse erläutert, welche die Prinzipien der in den folgenden Kapiteln dargestellten praktischen Anwendung beschreibt. Der Fokus der Arbeit lag auf der Identifikation möglicher kritischer Prozessparameter und –limitationen sowie deren Optimierung im Rahmen des Gesamtprozesses.

Die Unterteilung der Ergebnisse ist in folgende Struktur gegliedert:

- Präparation der Proben
- Herstellung des Masterstempels
- Antihafschicht
- Imprintprozess mit Ormostamp
- Imprintprozess mit Sylgard
- Vergleich Ormostamp und Sylgard
- Verifikation des Prozesses
- Imprint von Mikrofluidikkanälen

In Abbildung 4.1 ist eine Übersicht des Projektablaufplanes dargestellt. Zunächst werden Abfolgen der Präparationsprozesse für unterschiedliche Voraussetzungen (z. B. neuer Wafer) diskutiert, ohne etwaige Beschichtungen zur Oberflächenmodifikation für nachfolgende Prozesse zu berücksichtigen.

Das Kapitel „Herstellung des Masters“ beschäftigt sich mit dem vollständigen Fertigungsablauf einer geeigneten Vorlage („Masterstempel“) für eine anschließende Abformung mittels Imprintlithografie. Zwecks Bestimmung der Auflösungsgrenze werden unterschiedliche Designs mit verschiedenen Strukturmaßen entwickelt und die Strukturen in eine geeignete Probe übertragen.

Zwischen der Herstellung der Vorlage und einer Abformung ist die Oberflächenmodifikation des Masterstempels mit einer Antihafschicht ein notwendiger Prozessschritt (siehe Kapitel 2.7.2.2), der hier separat behandelt wird.

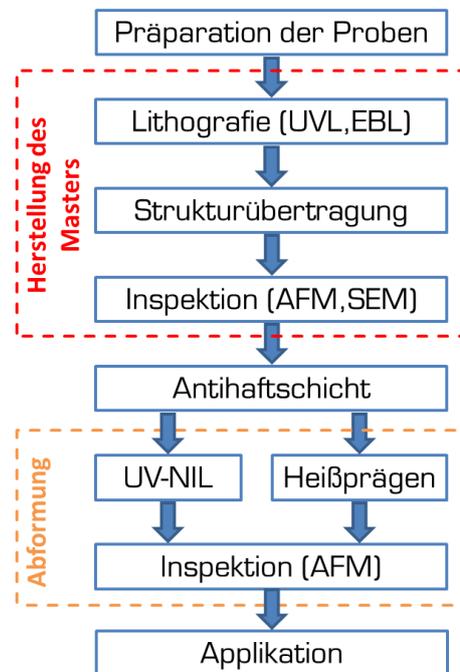


Abbildung 4.1: Übersicht des Projektablaufplanes.

Nachfolgend werden verschiedene Stempelverfahren (UV-NIL, Heißprägen) untersucht und in einem direkten Vergleich deren Vorteile und Einschränkungen diskutiert. Aus den gewonnenen Erfahrungen wird als abschließender Schritt dieser Arbeit die Anwendung von NIL für die Herstellung von Mikrofluidikkanälen analysiert.

Die Ergebnisse werden im abschließenden Kapitel 5 zusammengefasst und in Hinblick auf die Anwendung als zukünftig dominierende Halbleitertechnologie ausgewertet.

## 4.2. Präparation der Proben

Zur Entwicklung eines Nanoimprintprozesses war zu Beginn die Fertigung von Masterstempeln erforderlich. Diese Masterstempel sollten durch Strukturierung eines Grundsubstrates, im Folgenden als Probe bezeichnet, aus Silizium hergestellt werden.

Die Vorbehandlung der verwendeten Proben ist für ihre Konditionierung auf gleiche Ausgangsbedingungen, und damit für die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse, von hoher Bedeutung. Aus diesem Grund wurde ein festes Konzept für die Reinigung der Proben je nach deren Ausgangsstadium entwickelt.

### 4.2.1. Präparation einer neuen Probe

Die Verwendung von aus ungebrauchten Siliziumwafern (Parameter siehe Kapitel 3.2.1) herausgebrochenen Proben schafft ohne weitere Präparation annähernd gleiche Ausgangsbedingungen für die Proben. Trotzdem wurde aufgrund unterschiedlicher Lagerungszeiten und möglicher Kontamination mit Partikeln aus der Luft ein Reinigungsschema entwickelt, welches für alle weiteren neuen Proben angewandt wurde:

1. Zerteilen des Wafers
2. Ultraschallbad
3. Reinigen in Lösungsmittel
4. O<sub>2</sub>-Veraschen
5. Spülen mit Lösungsmittel

Wie in Kapitel 3.2.1 erläutert, wurde das verwendete Silizium aus einem <100>-Si-Wafer herausgebrochen, der mithilfe eines Diamantschneiders in rechtwinklige Stücke geteilt wurde. Die

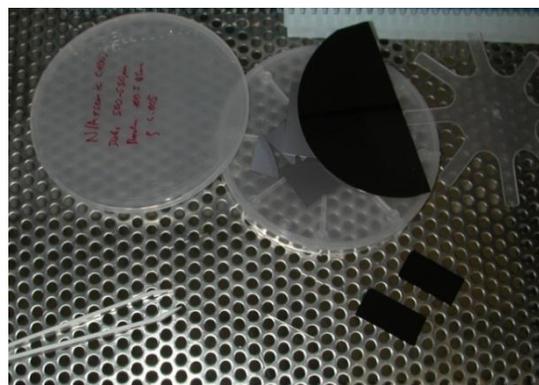


Abbildung 4.2: Exemplarische Darstellung verwendeter Silizium- und Glasproben.

Spaltung erzeugt an der Bruchkante lockere Siliziumfragmente, welche in einem nachfolgenden intensiven Ultraschallbad in Aceton von der Probe abgelöst und entfernt wurden. Anschließend erfolgt eine Reinigung in Aceton und Isopropanol zur Entfernung der Siliziumbruchstücke und Lösung organischer Verunreinigungen. Die restlose Beseitigung organischer Kontaminationen findet durch trockenchemische Plasmaveraschung mit  $O_2$  (siehe Kapitel 3.2.1) und abschließender Spülung mit Aceton und Isopropanol statt. (Parameter siehe Tabelle 4.1)

Bei diesem Reinigungsverfahren wurde auf die Entfernung eventueller metallischer Verunreinigungen verzichtet, da die Hauptverunreinigungen aus der Luft üblicherweise aus organischen Stoffen bestehen und als Substrate neue Si-Wafer verwendet wurden. [74]

1	<b>Ultraschallbad</b>	Leistungsstufe	Stufe 9 (90 % von 480 W)
		Dauer	2 min
2	<b>TePla Plasmaverascher</b>	Leistung	300 W
		Dauer	5 min
		$O_2$ -Druck	1,0 mbar

Tabelle 4.1: Parameter für die Präparation einer neuen Probe.

#### 4.2.2. Präparation einer wiederverwendeten Probe

Aufgrund unzureichender Zwischenergebnisse vor einer Strukturübertragung durch Ätzung oder Metallabscheidung musste die Prozessierung einer Probe oftmals abgebrochen werden. Die Proben konnten jedoch durch ein intensives Reinigungsverfahren wieder recycelt werden. Die meisten zu rezyklierenden Proben dieser Art waren bereits lithografisch strukturiert, konnten jedoch aufgrund von Verschmutzungen oder von Über-/Unterbelichtungen keine Strukturen in der gewünschten Auflösung liefern. Dieser Reinigungsvorgang durchlief folgende Schritte:

1. Reinigen in Lösungsmittel
2. Ultraschallbad
3.  $O_2$ -Veraschen
4. Spülen mit Aceton

Zunächst werden die noch vorhandenen dicken Lackschichten mit einem geeigneten Lösungsmittel (meistens Aceton) in einem Ultraschallbad entfernt. Anschließend erfolgt eine intensive Veraschung der Lackreste in  $O_2$ -Plasma und

anschließendes Spülen in Aceton und Isopropanol. Ebenso wie bei der Präparation neuer Proben wurde auf die Entfernung metallischer Verunreinigungen verzichtet.

<b>1</b>	<b>Ultraschallbad</b>	Leistungsstufe Dauer	Stufe 9 (90 % von 480 W) 4 min
<b>2</b>	<b>TePla Plasmaverascher</b>	Leistung Dauer O <sub>2</sub> -Druck	300 W 10 min 1,0 mbar

*Tabelle 4.2: Parameter für die Präparation einer wiederverwendeten Probe.*

## 4.3. Herstellung des Masters

Mit der abgeschlossenen Vorbehandlung der Proben wurden diese einheitlich konditioniert, wodurch ein direkter Vergleich nachfolgender Prozesse möglich wird. Im folgenden Kapitel werden unterschiedliche Aspekte der Herstellung eines Masterstempels für NIL, in jener Reihenfolge der Prozessschritte, die für eine Herstellung notwendig ist, untersucht. Dieser Herstellungsprozess beginnt mit der Erzeugung von Strukturen in einem Lack mit lithografischen Methoden und schließt mit unterschiedlichen Verfahren der Strukturübertragung in das Substrat ab.

### 4.3.1. UV-Lithografie

Für die Herstellung von Teststrukturen und großer Strukturen für NIL-Masken wurde die optische Lithografie (UVL) als Standardverfahren verwendet. Die Entwicklung eines optimierten Prozesses sollte in einer Reihe von Testmessungen durchgeführt werden, welche für die Herstellung aller nachfolgenden Proben verwendet wird. Als Zielvorgabe der Entwicklung stand eine Auflösung im Bereich von 1  $\mu\text{m}$ , da für die Herstellung von Strukturen höherer Auflösung EBL verwendet werden sollte.

Die Wahl des verwendeten Fotolackes fiel auf den AZ 5214E Umkehrlack, da sich dieser besonders für Lift-Off-Prozesse (siehe Kapitel 3.2.3.3) eignet. Für den Strukturierungsprozess wurde der MJB3 Mask Aligner verwendet. Als Strukturvorlage diente eine vorhandene Maske mit kontinuierlich skaliertem Rasterstruktur, welche Strukturen bis auf  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  hinunter aufweist. Ausgehend von einer Reihe etablierter Prozessparameter sollten diese variiert werden, um so eine signifikante Verbesserung des Prozesses zu erzielen. Für die Testreihen wurden Siliziumproben verwendet, welche mit dem im vorhergehenden Kapitel 4.2 vorgestellten Präparationsverfahren vorbehandelt wurden. Die Parameter der ursprünglich verwendeten Prozessfolge sind in Tabelle 4.3 aufgezeigt.

<b>1</b>	<b>HMDS - Haftvermittler</b>	Spin-Coating Prebake	35 s @ 9000 RPM 60 s @ 120 °C
<b>2</b>	<b>AZ 5214E - Beschichtung</b>	Spin-Coating Softbake	35 s @ 3500 RPM 60 s @ 100 °C
<b>3</b>	<b>Belichtung</b>	Belichtungsdauer Umkehrbacken Umkehrbelichten	3,5 s @ 365 nm 60 s @ 120 °C 13,5 s
<b>4</b>	<b>Entwickeln in AZ MIF 726</b>	Entwicklungsdauer	70 s
<b>5</b>	<b>Nachbehandlung</b>	Hardbake	60 s @ 100 °C

Tabelle 4.3: Parameter des für UVL ursprünglich verwendeten Prozessablaufes.

Der Prozessablauf beinhaltet eine Vorbehandlung mit Hexamethyldisiloxan (HMDS), welches durch Spin-Coating aufgebracht wurde, und anschließend einer ebenso am Spinner durchgeführten Aufbringung des Fotolackes. Nach Belichtung, Umkehrbacken und Umkehrbelichten erfolgt das Entwickeln der Probe in AZ 726MIF, welches ein auf Tetramethylammoniumhydroxid basierender Entwickler ist.

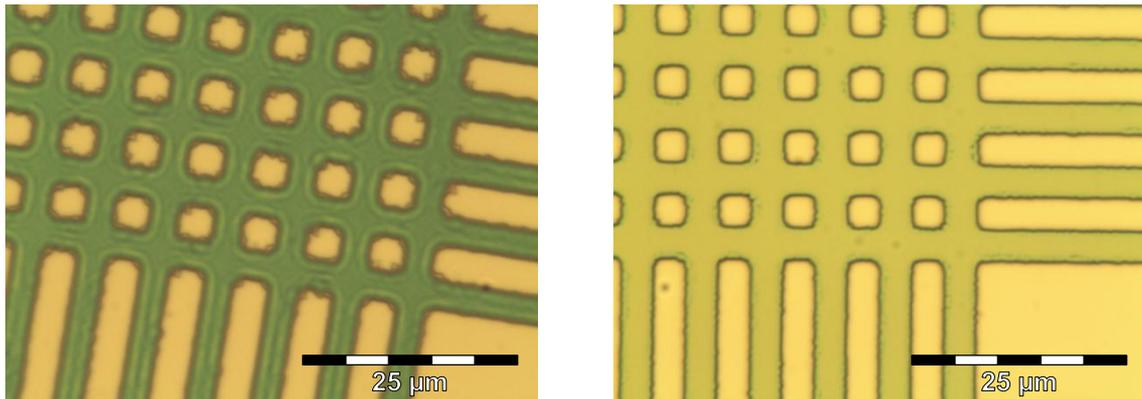
Jeder untersuchte Parameter wurde durch mindestens eine Messreihe geprüft und je nach Ergebnis auf einen neuen Wert fixiert. Auf diese Weise konnte stetig die erzielte Auflösung der Zwischenergebnisse erhöht werden. Mit dem Erreichen einer ausreichenden Auflösung wurde keine weitere Messreihe mehr durchgeführt und der aktuelle Satz an Parametern als Standardprozess für weitere fotolithografische Prozesse festgelegt. Dieser ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

<b>1</b>	<b>Vorbehandlung</b>	Prebake	<b>5 min @ 170 °C</b>
<b>2</b>	<b>AZ 5214E - Beschichtung</b>	Spin-Coating Softbake	<b>35 s @ 4000 RPM</b> 60 s @ 100 °C
<b>3</b>	<b>Belichtung</b>	Belichtungsdauer Umkehrbacken Umkehrbelichten	3,5 s @ 365 nm <b>90s @ 115 °C</b> <b>15 s</b>
<b>4</b>	<b>Entwickeln in AZ MIF 726</b>	Entwicklungsdauer	70 s
<b>5</b>	<b>Nachbehandlung</b>	Hardbake	60 s @ 100 °C

Tabelle 4.4: Parameter des für UVL optimierten Prozessablaufes.

Als Vergleich des ursprünglichen und des optimierten Verfahrens sind zwei Mikroskopaufnahmen von unterschiedlich prozessierten Proben in Abbildung 4.3 dargestellt, welche jeweils einen Ausschnitt von Mustern mit 4 µm Linienbreite zeigen. Die Strukturen des älteren Prozesses weisen an den Ecken eine deutliche Überbelichtung und eine hohe Linienrauigkeit auf. Diese Phänomene sind auch noch auf der optimierten Probe ersichtlich, jedoch weniger stark ausgeprägt.

In Tabelle 4.4 sind die im Vergleich zu dem ursprünglichen Prozess geänderten Werte hervorgehoben. Zunächst hat sich die Vorbehandlung mit



(a) Mikroskopaufnahme einer UVL strukturierten Probe hergestellt mit ursprünglichen Parametern nach Tabelle 4.3

(b) Mikroskopaufnahme einer UVL strukturierten Probe hergestellt mit optimierten Parametern nach Tabelle 4.4

Abbildung 4.3: Vergleich der Mikroskopaufnahmen zweier Proben mit UVL-strukturiertem Fotolack mit (a) unzureichender und (b) ausreichender Auflösung im Bereich von 4 µm Strukturbreite.

schleuderbeschichteten HMDS als Haftvermittler als kontraproduktiv herausgestellt, da durch das Aufschleudern eine zu hohe Schichtdicke erzielt wird, wodurch sich während des Softbackschrittes Ammoniak aus dem HMDS abspalten kann und den Fotolack in der Durchentwicklung beeinträchtigt [75]. Aus diesem Grund wurde der Schleuderbeschichtung mit HMDS ein Ausheizen des Substrates (Desorption von  $H_2O$  und Abspaltung von OH-Bindungen bei über 150 °C [76]) vorgezogen. Die anschließende Beschichtung mit Fotolack erfolgt mit einer leicht erhöhten Umdrehungsgeschwindigkeit, wodurch die erhaltene Lackschichtdicke reduziert und die Auflösung erhöht werden konnte. Die zeit- und temperaturkritischen Faktoren des Prozesses sind die Parameter des Umkehrbackens, welche das Ergebnis der Lithografie deutlich beeinflussen.

Die optimierte Prozessfolge wurde für alle weiteren UVL-Prozesse verwendet und war für jede prozessierte Probe ausreichend, die nicht mit EBL gefertigt wurde. Dieses Verfahren zur Feinstrukturierung von Proben wird in den folgenden Kapiteln untersucht.

#### 4.3.2. EBL der Proben

Da auch Masterstempel mit sub-µm Strukturen hergestellt werden sollten, stieß optische Lithografie an ihre Auflösungsgrenzen. Als alternative Lithografiemethode wurde Elektronenstrahlithografie (engl. *electron beam lithography*, EBL) verwendet, deren Funktionsweise in Kapitel 2.4, und das verwendete eLiNE-Belichtungssystem in Kapitel 3.2.4 vorgestellt ist. Da die maximal erzielbare Auflösung stark von der Fokuseinstellung und der Astigmatismus-Korrektur abhängt, wird auf diese in folgenden Kapiteln gesondert eingegangen.

#### 4.3.2.1. Fokuseinstellung

Die Fertigung kleinster Strukturen mit EBL ist ein hochtechnologischer Prozess, welcher nur durch eine Optimierung von Geräte- und Strahlparametern möglich ist. Das Prozessergebnis wird maßgeblich durch die exakte Fokussierung des Elektronenstrahles auf die Oberfläche der belackten Probe beeinflusst. Nur mit einem fokussierten Strahl mit kleinstem Durchmesser ist auch die Erzeugung kleinster Strukturen möglich. Das herkömmliche Verfahren zur Einstellung des Fokus ist die Variation der Fokusebene unter Berücksichtigung der Auflösungsverbesserung des gemessenen SEM-Bildes. Dabei werden für einen ausreichenden Bildkontrast vorprozessierte Positionsmarkierungen oder Verunreinigungen des Wafers verwendet. Die Bewertung des erhaltenen SEM-Bildes durch den Operator ist als Methode jedoch potentiell fehlerbehaftet, da die Qualität des Bildes nur nach seiner subjektiven Beurteilung eingeschätzt wird. Erste Belichtungsversuche mit der herkömmlichen Methode lieferten unbefriedigende Ergebnisse, daher sollte ein verbessertes Verfahren entwickelt werden, welches eine reproduzierbare Möglichkeit zur Optimierung der Fokusebene liefert.

Mit einer im Benutzerhandbuch des Gerätes („e\_LiNE Software Operation Manual“) vorgestellten Methode konnten die Ergebnisse der Belichtung deutlich verbessert werden. Hierzu wird für eine Kontrolle des eingestellten Fokus einige Sekunden eine Punktbelichtung an einer beliebigen Stelle der Probe durchgeführt. Durch die durch den Elektronenstrahl zugeführte Energie werden an dieser Stelle Kohlenwasserstoffe gespalten, welche durch den vorhandenen Lack ausreichend in der Kammer vorhanden sind. Der Durchmesser der Deponate ist dem Strahldurchmesser direkt proportional. Der deponierte Kohlenstoff wird also nur im Bereich des Fokuspunktes durch fokussierte Elektronenstrahlabscheidung (engl. *focused electron beam induced deposition*, FEBID) abgeschieden. Der Durchmesser der erzeugten Restgasabscheidung ermöglicht einen direkten Rückschluss auf den eingestellten Fokus, da eine Fokussierung des Strahles zu einer Verringerung des Durchmessers und damit zu einer Erhöhung der Leistungsdichte führt.

Auf diese Weise kann durch Variation des Fokus bei einer Serie von Punktbelichtungen der kleinste Fokus optimal eingestellt werden. Im optimalen Fall konnten Punktabscheidungen von einem Durchmesser kleiner 20 nm erreicht werden.

Ein typischer Fokussierungsprozess unter Verwendung der FEBIP-Methode ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Das Bild zeigt einen Ausschnitt einer SEM-Aufnahme, die Restgasabscheidungen mit gleicher Abscheidedauer jedoch mit unterschiedlicher Fokuseinstellung zeigt. Die Punktdurchmesser variieren von 25 nm bis 100 nm, wobei

eine weitere Defokussierung eine Erhöhung der Abscheidedauer notwendig gemacht hätte.

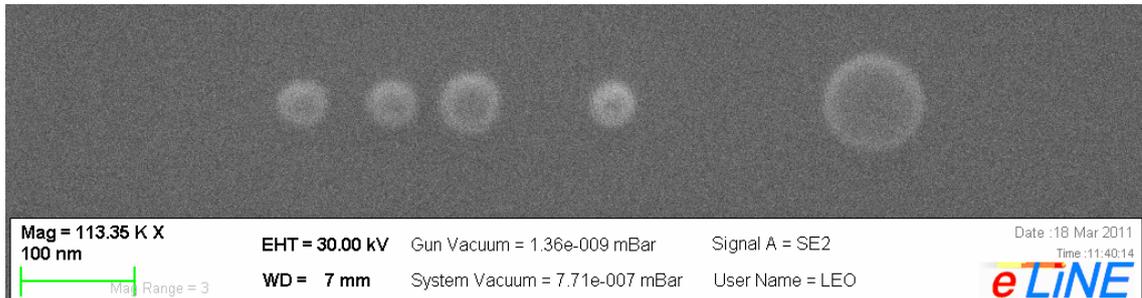


Abbildung 4.4: SEM-Bild von Restgasabscheidungen für die Einstellung des Fokus bei EBL.

#### 4.3.2.2. Astigmatismus

Eine weitere Eigenschaft des Elektronenstrahles, welche Auswirkungen auf die Auflösung der Elektronenstrahlithografie hat, ist der Astigmatismus des Elektronenstrahls. Ein generell vorhandener axialer Astigmatismus ist aufgrund fehlender Rotationssymmetrie der Elektronensäule durch Toleranzen der Geräteproduktion immer vorhanden. Dieser Astigmatismus resultiert in einer Verzerrung des Strahlenprofils. Ein ideal kreisförmiger Elektronenstrahl mit rotationssymmetrischer Gauß'scher Intensitätsverteilung wird zu einem Elektronenstrahl mit größerer und elliptischer Form. Abbildung 4.5 zeigt einen deutlich ausgeprägten Astigmatismus auf dem SEM-Bild einer Probe mit belichtetem und entwickeltem PMMA-Lack. Deutlich erkennbar wird dieser durch eine ungewöhnlich große Schrittweite ( $\sim 0,5 \mu\text{m}$ ) zwischen zwei belichteten Punkten, wodurch die einzelnen Belichtungen eine deutliche Abbildung der elliptischen Strahlenform darstellen. Durch eine Korrektur des Astigmatismus ist die Belichtung von kreisrunden Strukturen mit kleinerem Radius möglich.

Das EBL-System besitzt als Teil der Ablenkelemente des Elektronenstrahles einen Stigmator zur Korrektur des Astigmatismus. Hierzu kann der Strahl in Richtung der x- und y-Achse verformt werden, um dem Astigmatismus durch Magnetspulen entgegen wirken zu können. Da der Astigmatismus in einer Verzerrung des Bildes resultiert, ist eine Korrektur von diesem in der Qualitätsverbesserung eines aufgenommenen SEM-Bildes ersichtlich, wobei jedoch wiederum ein rein subjektives Empfinden der Korrektur zugrunde liegt.

Ebenso wie die im letzten Kapitel erläuterte Optimierung des Fokus kann auch die Korrektur des Astigmatismus über eine punktuelle Restgasabscheidung durchgeführt werden. Eine Punktbelichtung mit astigmatischem Elektronenstrahl wirkt sich in der Abscheidung einer elliptischen Struktur aus, wodurch der Stigmator über eine Serie

von Belichtungen mit variierenden Stigmator-Einstellungen für eine optimale Astigmatismus-Unterdrückung eingestellt werden kann.

Da sich das Strahlenprofil des Elektronenstrahles allmählich während des Betriebes (über die Anzahl der Betriebsstunden) des Gerätes ändert, ist ein wiederholter regelmäßiger Abgleich des Astigmatismus notwendig.

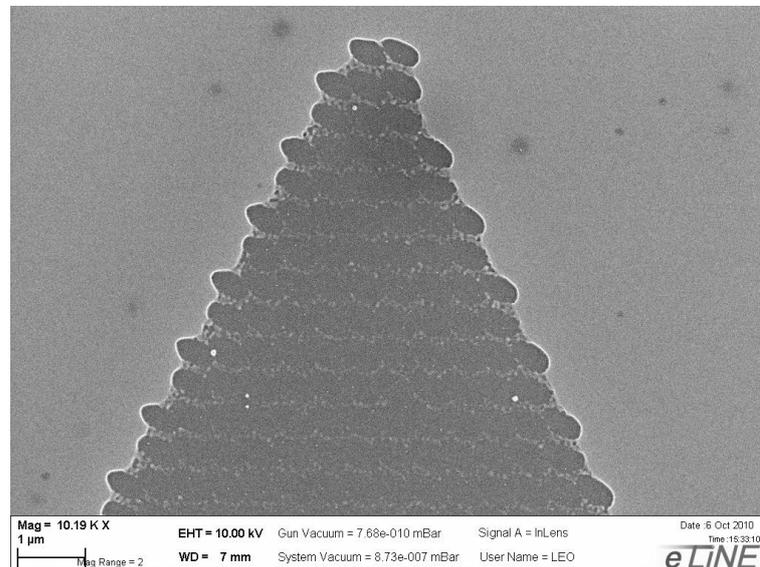


Abbildung 4.5: SEM-Bild einer Probe mit schlecht abgeglichenem Astigmatismus.

#### 4.3.2.3. Belichtung und Entwicklung einer Punktmatrix

Die Auflösung der mit NIL erzeugbaren Strukturen ist durch den Herstellungsprozess des Masters determiniert. Demzufolge ist die Erzeugung kleinstmöglicher Strukturen mit EBL der größenbestimmende Schritt, welcher in den folgenden Kapiteln untersucht werden soll. Zu diesem Zweck werden Strukturen unterschiedlicher Geometrie erzeugt, wobei die Zielvorgabe von 100 nm Strukturgröße unterschritten werden sollte.

#### Versuchsreihe 1

Als erste Struktur wurde eine Punktmatrix aus Punktbelichtungen mit einer Periode von 100 nm belichtet. Es stand eine Reihe von PMMA-Lacken mit unterschiedlicher Verdünnung zur Verfügung. Diese werden auf die vorbehandelten Si-Proben (siehe Kapitel 4.2) mittels Schleuderbeschichtung aufgebracht und anschließend mit dem EBL-System eLiNE der Firma Raith belichtet. Nach einem Entwicklungsschritt wurde das erzeugte Muster mit dem AFM vermessen und analysiert.

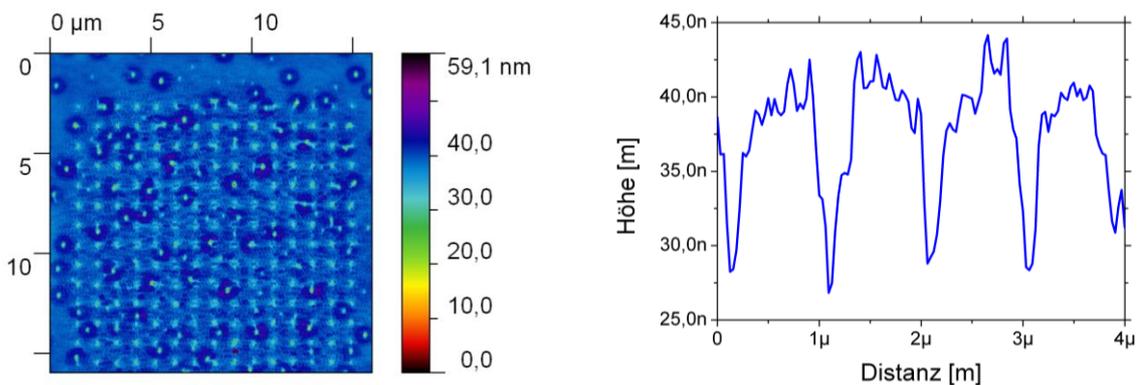
Die Ausgangsparameter aus Tabelle 4.5 wurden für erste Lithografieversuche verwendet. Sie wurden mit dem PMMA-Lack AR-P 679.04 der Firma ALLRESIST GmbH durchgeführt, welcher mit einer sehr niedrigen Verdünnung in Schichtdicken von

0,2 -0,4  $\mu\text{m}$  aufgetragen werden kann. Aufgrund der relativ hohen Schichtdicke und einer unzureichenden Fokuseinstellung (siehe Kapitel 4.3.2.1) lieferten diese ersten Versuchsreihen nur unzureichende Ergebnisse, womit das ursprünglich gesteckte Auflösungsziel nicht erreicht werden konnte.

<b>1</b>	<b>AR-P 679.04 Softbake</b>	35s @ 4000 RPM 4 min @ 160 °C
<b>2</b>	<b>Extraktionsspannung</b> <b>Arbeitsabstand</b> <b>Apertur</b> <b>Elektronenstrom</b> <b>Write Field</b> <b>Bleichungsdosis</b> <b>Schrittweite</b> <b>Stabilisierungszeit</b> <b>Entw. Verdünnung</b> <b>Entw. Dauer</b>	10 kV 7 mm 30 $\mu\text{m}$ 165,4 pA 25 $\mu\text{m}$ 0,017 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 100 nm 5 ms 1 : 0 35 s

Tabelle 4.5: EBL-Ausgangsprozessparameter der „Versuchsreihe 1“ für Erzeugung der Punktmatrix.

In Abbildung 4.6 (a) ist exemplarisch das AFM-Bild einer frühen Belichtungsreihe einer Punktmatrix mit 1  $\mu\text{m}$  Periodizität gegeben. Über die gesamte Probenfläche sind Fehlstellen erkennbar, welche bei ihrem Auftreten in späteren Prozessen genauer untersucht wurden. Das Höhenprofil der entwickelten Struktur ist in einem Querschnitt des AFM-Bildes in Abbildung 4.6 (b) ersichtlich. Auffällig sind die sehr raue Oberfläche und die unzureichende Strukturtiefe.



(a) AFM-Bild der prozessierten Punktmatrix

(b) Höhenprofil eines Querschnittes

Abbildung 4.6: AFM-Abbildung und Querschnitt einer nicht erfolgreichen Belichtung einer Punktmatrix.

Für eine Verbesserung des Prozessergebnisses wurde eine Änderung der folgenden Prozessparameter in Hinblick auf eine Erhöhung der Auflösung systematisch untersucht:

- PMMA-Lack
- Extraktorspannung
- Apertur
- Stabilisierungsdauer
- Entwicklerverdünnung

Die Verwendung des stärker verdünnten Lackes AR-P 679.02 ermöglicht die Erzeugung einer Schichtdicke von 70 nm bei 6000 RPM, die bessere Voraussetzungen für die Herstellung kleiner Strukturen liefert. Eine Erhöhung der Extraktorspannung des Elektronenstrahles verringert die Anzahl der erzeugten Sekundärelektronen, wodurch der Proximity-Effekt (siehe Kapitel 2.4.2) und damit die unbeabsichtigte Belichtung unerwünschter Bereiche reduziert wird. Eine Änderung der verwendeten Apertur hat eine nur indirekte Auswirkung auf die Auflösung. Da der Elektronenstrom durch den Durchmesser der Apertur limitiert ist, steigt die Belichtungsdauer pro Punkt bei einer Verringerung der Blende und damit die Strahlgeschwindigkeit, mit welcher dieser über die Probe rastert. Da sich hohe Schreibgeschwindigkeiten negativ auf die Strahlstabilität auswirken, wurde eine kleinere Apertur als ursprünglich verwendet. Großen Einfluss auf die Strahlstabilität hat die Stabilisierungsdauer, die zwischen dem Verfahren des Strahls und dem Öffnen der Ablenkeinrichtung zum Ausblenden des Elektronenstrahles abgewartet wird. Die Belichtung eines Punktes erfolgt je nach Gerät durch:

- 1) Anlegen einer koordinatenbezogenen Spannung an die Ablenkspulen
- 2) Abwarten der Stabilisierungsdauer
- 3) Einblenden des Strahls
- 4) Abwarten der Belichtungsdauer
- 5) Ausblenden des Strahls

Für eine Verbesserung des Ergebnisses wurde die Stabilisierungsdauer erhöht, wodurch sich jedoch die totale Schreibzeit direkt proportional verändert. Als letzte Veränderung zu den anfänglichen Prozessparametern wurde der Entwickler (siehe Kapitel 3.2.4.2) mit einem geeigneten Stopper (AR 600-60) im Verhältnis 1 : 2 verdünnt. Durch diese Verdünnung wird der Entwicklungsprozess verlangsamt und die Dauer der Entwicklung der durchbelichteten Bereiche erhöht. Um einen noch höheren Faktor wird jedoch die Entwicklungsrate der nur randbelichteten Bereiche verlangsamt. Die Verdünnung des EBL-Entwicklers mit Stopper ist zum einen aufgrund der Reduktion der Schichtdicke notwendig, um gut kontrollierbare Entwicklungszeiten im Bereich von wenigen Minuten zu ermöglichen. Zum anderen ermöglicht diese Methode eine Erhöhung des Kontrastes zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen.

Für die Bestimmung der optimalen Dosis wurde bei jedem Belichtungsversuch eine systematische Dosisvariation nach Abbildung 4.7 vorgenommen. Jeder der 16 Punktmatrizen im Design ist ein unterschiedlicher Dosisfaktor zugeordnet, welcher mit einer vorgegebenen Basisdosis multipliziert wird. Aufgrund von Schwankungen des emittierten Stromes zwischen der Prozessinitialisierung und der Prozessierung der

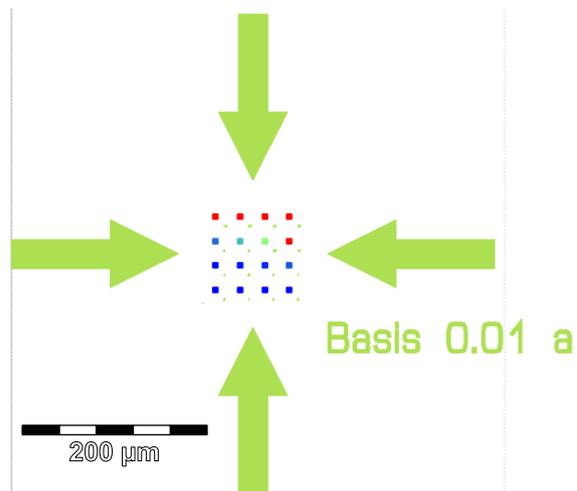


Abbildung 4.7: Die von EBL zu schreibenden Strukturen: Punktmatrizen mit unterschiedlicher Belichtungsdosis und mit Positionspfeilen.

eigentlichen Struktur kann es zu Schwankungen der notwendigen Verweildauer des Strahles und damit einhergehenden Dosisabweichungen kommen. Aus diesem Grund wurde auch nach der Bestimmung der optimalen Belichtungsdosis für jede Prozessreihe eine Dosisvariation über einen bestimmten Bereich eingestellt, um etwaige Stromschwankungen des Elektronenstrahles zu kompensieren.

## Versuchsreihe 2

Die oben genannten Änderungen ergeben einen neuen Satz an Prozessparametern für „Versuchsreihe 2“, der in Tabelle 4.6 zusammengefasst ist. Zusammen mit der Anwendung der in den Kapiteln 4.3.2.1 und 4.3.2.2 vorgestellten Methoden zur Optimierung der Strahlparameter ermöglichten diese eine signifikante

1	<b>Haftmittel</b>	35 s @ 2000 RPM
	<b>Prebake</b>	30 s @ 160 °C
	<b>PMMA 679.02</b>	35s @ 6000 RPM
	<b>Softbake</b>	4 min @ 160 °C
2	<b>Extraktionsspannung</b>	30 kV
	<b>Arbeitsabstand</b>	7 mm
	<b>Apertur</b>	10 µm
	<b>Elektronenstrom</b>	33,83 pA
	<b>Write Field</b>	25 µm
	<b>Bleichtungsdosis</b>	0,017 pC
	<b>Schrittweite</b>	100 nm
	<b>Stabilisierungszeit</b>	8 ms
	<b>Entw. Verdünnung</b>	1 : 2
<b>Entw. Dauer</b>	30 s	

Tabelle 4.6: Optimierte EBL-Prozessparameter der „Versuchsreihe 2“ für die Belichtung einer Punktmatrix.

Verbesserung des Prozesserfolges.

Das AFM-Bild einer mit dem verbesserten Parametersatz in Versuchsreihe 2 erzeugten Punktmatrix mit 100 nm Periodizität ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Schon in dieser Aufsicht des AFM-Bildes ist die vollständige Durchentwicklung des Lackes durch die deutlich sichtbaren hellen Bereiche des Substrates mit einheitlicher Farbe ersichtlich. Ein Querschnitt der Struktur ist in Abbildung 4.9 (a) aufgezeigt, woraus man eine Reduktion der ursprünglichen Lackdicke von 70 nm auf 55 nm erkennen kann. Die abgerundete

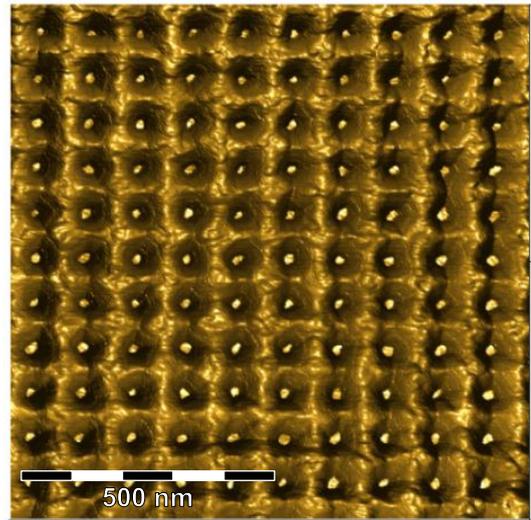


Abbildung 4.8: AFM-Abbildung einer erfolgreich erzeugten Punktmatrix mit deutlich freigelegtem Substrat.

Form der nicht belichteten Bereiche weist auf weitere unerwünschte Randbelichtungen hin und eröffnet damit ein weiteres Verbesserungspotential des Prozesses.

Wie in Kapitel 2.8 erläutert, hat die geometrische Form der AFM-Nadel nennenswerte Auswirkungen auf die gemessenen Höhenwerte des AFM-Bildes. Aufgrund der leicht asymmetrischen Verkippung des Federbalkens während des Scannens wird beim AFM-Abrastern die rechte Flanke eines Tales mit geringerer Verzerrung als die gegenüberliegende abgebildet. Infolge der Kreissymmetrie des Elektronenstrahles und der Punktbelichtungen kann aus physikalischen Überlegungen von einem symmetrischen Höhenprofil ausgegangen werden. Für eine mathematische Korrektur des Flankenfehlers kann das Höhenprofil mit seinen gespiegelten Werten überlagert werden, indem die Maxima aufeinander ausgerichtet werden (siehe Abbildung 4.9 (a)). Ein korrigiertes Höhenprofil ergibt sich durch die überlagerten Werte

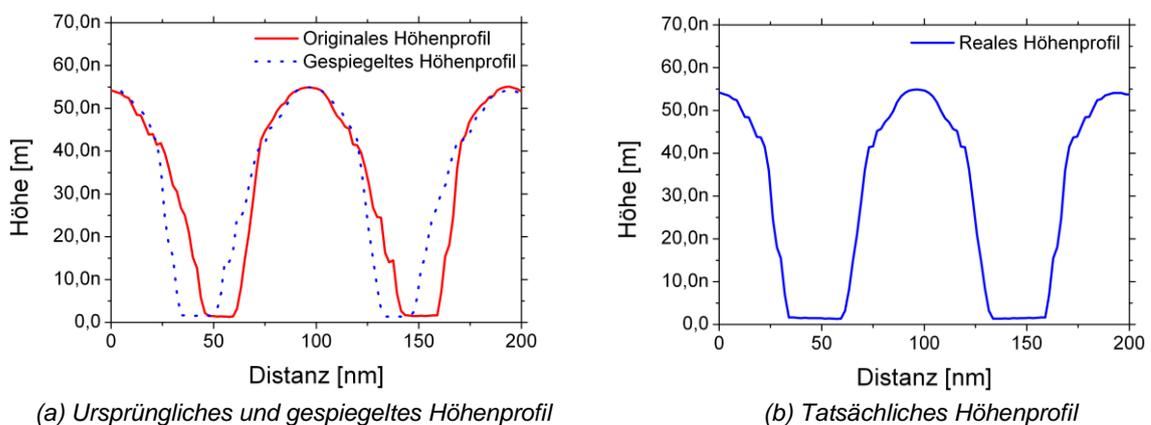


Abbildung 4.9: Querschnitt der AFM-Abbildung einer erfolgreich erzeugten Punktmatrix.

beider Profile. Der aus dem gespiegelten Profil rekonstruierte Verlauf der linken Flanke weist einen geringeren Steigungsfehler auf als jene, wegen der AFM-Spitzengeometrie mit Fehlern behaftete, Flankenneigung der linken Flanke des originalen Profils. Die Verknüpfung beider Höhenprofile ist in Abbildung 4.9 (b) gezeigt. Aus dem Ergebnis lässt sich ein Punktdurchmesser von ungefähr 25 nm ableiten. Jedoch ist auch dieses modifizierte Höhenprofil mit dem beidseitigen Flankenfehler der ursprünglich rechten Flanke versehen, wodurch auf einen leicht größeren tatsächlichen Punktdurchmesser der belichteten Strukturen zu schließen ist.

Mit der Belichtung der Punktmatrix konnte dank konsequenter Prozessentwicklung erfolgreich eine 100 nm Periodizität mit Punktdurchmessern um 25 nm erreicht werden. Dieses Ergebnis der Arbeit zeigt das große Potential von EBL für die Erzeugung kleinster Strukturen. Für eine weitere Analyse der Technik wird im folgenden Kapitel ein anderes Muster untersucht.

#### 4.3.2.4. Balkenmatrix

Als weiteren Entwicklungsschritt nach der gelungenen Belichtung der 25 nm Punktmatrix mit 100 nm Periodizität sollte die maximale Auflösung der EBL mit einem geeigneten Layout untersucht werden, welches Strukturbreiten unterschiedlicher Abmessungen aufweist.

#### Versuchsreihe 3

Zu diesem Zweck wurde die in Abbildung 4.10 abgebildete Balkenmatrix mit

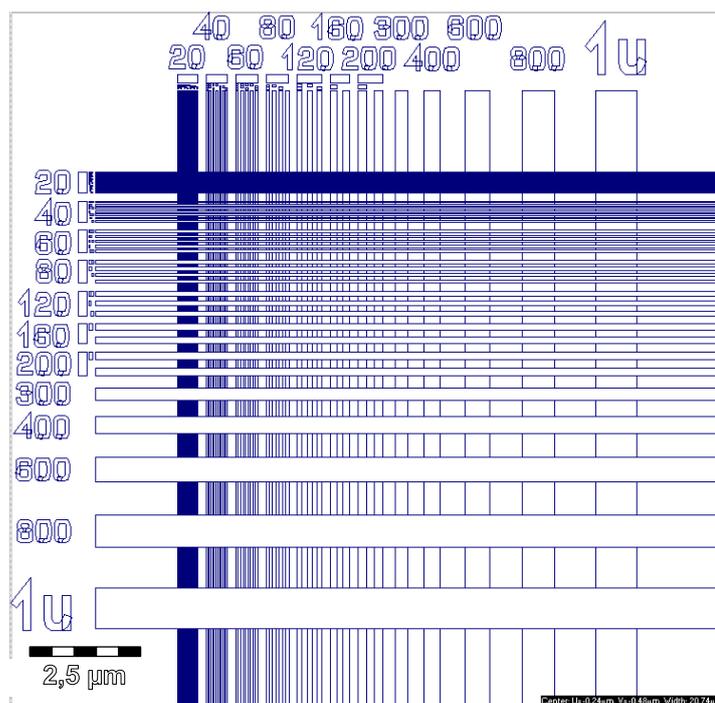


Abbildung 4.10: EBL-Layout einer Balkenmatrix mit skalierten Breiten und Abständen.

skalierten Breiten und Abständen entworfen, welche Strukturbreiten von 1 µm bis 20 nm aufweist. Durch die zweidimensionale Variation der Abstände ergeben sich rechteckige Strukturen mit allen Kombinationen aus den verwendeten Strukturbreiten, was ideal für eine weitere Prozessoptimierung ist. Von besonderem Interesse für eine Analyse sind zum einen die Schnittpunkte von Balken gleicher Breite, da sich diese dort zu quadratischen Strukturen vereinen, zum anderen die isolierten Balken.

Im Gegensatz zur Punktbelichtung ist der Abstand zwischen zwei Belichtungspunkten bei der Belichtung einer zweidimensionalen Fläche nicht mehr in dem Belichtungslayout inhärent vorgegeben, sondern ein zusätzlicher Prozessparameter, welcher zusammen mit der Verweilzeit und dem Strahlstrom die Flächendosis bestimmt.

$$Dose = \frac{I_{Beam} \cdot t_{Dwell}}{d_{step}^2} \quad (4.1)$$

Für die folgenden Belichtungsreihen wurde die Verweilzeit einerseits an die Werte des durch die Extraktorspannung und der Apertur bestimmten Elektronenstromes und andererseits an die frei wählbaren Größen der Dosis und der Schrittweite angepasst.

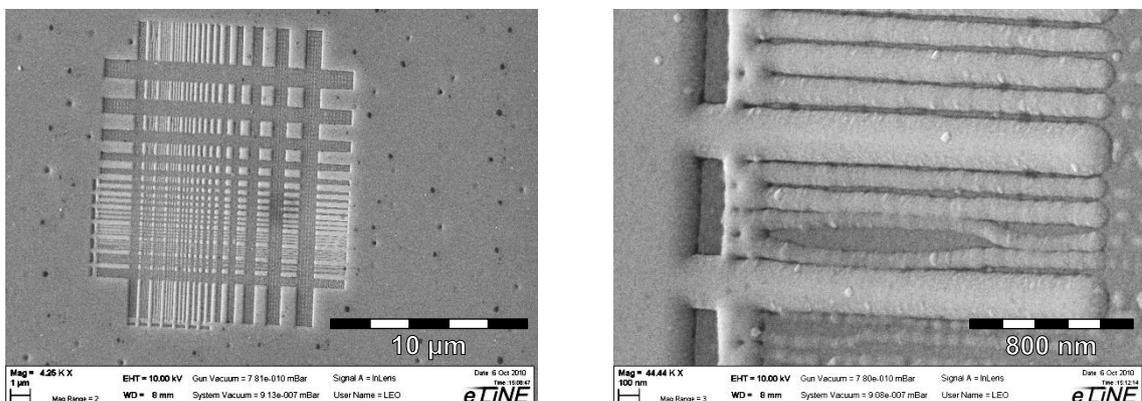
Nach den Erfahrungen des vorhergehenden Kapitels 4.3.2.3 wurde für die weiteren Versuche nur mit dem AR-P 679.02 PMMA-Lack gearbeitet, da sich dieser für die Belichtung kleiner Strukturen aufgrund seiner hohen Verdünnung sehr gut eignet. Des Weiteren sollten die von dem EBL-Gerät vorgegebenen Grenzen hinsichtlich einer maximalen Auflösung vollständig ausgenutzt werden. Diese sind durch eine Extraktorspannung von 30 kV, einer Apertur von 7,5 µm, einem Write-Field von 25x25 µm<sup>2</sup> und einer minimalen Schrittweite bei einer Strahlgeschwindigkeit unter 8 mm/s gegeben. Die restlichen verwendeten Parameter wurden aus dem optimierten Punktmatrixprozess übernommen und sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Das Verfahren der Dosisvariation (siehe Abbildung 4.7) wird ebenso wie bei der Belichtung der Punktmatrix für die Balkenmatrix angewandt, um die optimale Belichtungsdosis zu bestimmen. Auch die in Kapitel 4.3.2.3 angesprochenen Stromschwankungen des Elektronenstromes werden nach Bestimmung der optimalen Dosis über eine Dosisvariation ausgeglichen. Durch den Zusammenhang zwischen Strahlgeschwindigkeit, Verweildauer und Schrittweite ist die Geschwindigkeit kein globaler Parameter, sondern ändert sich geringfügig mit der Dosisvariation. Deswegen ist eine Änderung des Prozessergebnisses nicht ausschließlich der unterschiedlichen Dosis zuzurechnen, sondern wird durch den gesamten Satz der Parameter beeinflusst.

1	<b>Haftmittel</b>	35 s @ 2000 RPM
	<b>Prebake</b>	30 s @ 160 °C
	<b>PMMA 679.02</b>	35s @ 6000 RPM
	<b>Softbake</b>	4 min @ 160 °C
2	<b>Extraktionsspannung</b>	30 kV
	<b>Arbeitsabstand</b>	7 mm
	<b>Apertur</b>	7,5 µm
	<b>Elektronenstrom</b>	17,77 pA
	<b>Write Field</b>	25 µm
	<b>Bleichungsdosis</b>	360µC/cm <sup>2</sup>
	<b>Schrittweite</b>	2 nm
	<b>Stabilisierungszeit</b>	5 ms
	<b>Entw. Verdünnung</b>	1 : 2
<b>Entw. Dauer</b>	30 s	

Tabelle 4.7: EBL-Prozessparameter der „Versuchsreihe 3“ für die Belichtung einer Balkenmatrix.

Die SEM-Aufnahme eines Prozessergebnisses aus „Versuchsreihe 3“ ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Struktur der Abbildung ist jedoch schon durch  $\text{SiCl}_4$ -Ätzen weiter prozessiert worden (siehe Kapitel 4.3.2.5). Um Höhenunterschiede hervorzuheben wurde die Probe unter einem Neigungswinkel von  $30^\circ$  vermessen. In Abbildung 4.11 (a) ist eine Gesamtansicht der belichteten Struktur aufgezeigt. Deutlich erkennbar sind die schon im letzten Kapitel aufgetretenen, durch Ausgasen von Lösungsmittel auftretenden, Mulden in der Lackschicht. Durch den nachfolgenden Ätzschritt haben sich diese in das Substrat mit übertragen. Eine weitere Prozessvariation soll diesen Effekt eliminieren. Ein Ausschnitt der prozessierten Strukturen ist in Abbildung 4.11 (b) aufgezeigt, welcher in der Mitte Strukturen mit einer Breite und einem Abstand von 60 nm darstellt, folglich einer Periodizität von 120 nm. Wie rechts neben den freistehenden Balken zu erkennen ist, sind einzelne Strukturen mit  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$  nur marginal vorhanden. Dieses Resultat ist mit dem Erfolg der



(a) Gesamtansicht der verkippten Balkenmatrix

(b) Ausschnitt der 60 nm Balken

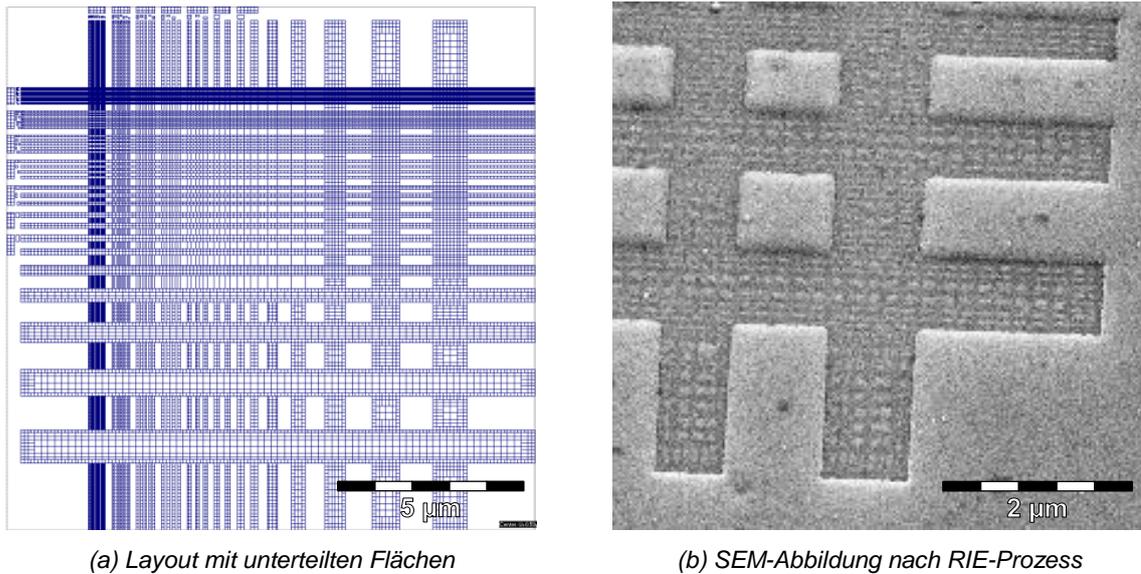
Abbildung 4.11: SEM-Abbildungen einer um  $30^\circ$  verkippten Balkenmatrix inklusive Ausschnitt.

Punktmatrix (siehe Abbildung 4.8) mit einer Periode von nur 100 nm nicht zu vergleichen. Andererseits konnten die freistehenden Balken zwar durchbelichtet werden, jedoch wurde kein gleichmäßiges Verhältnis zwischen Lackbreite und –abstand erzielt. Die Balken mit 40 nm Breite des darunterliegenden Bereiches sind wie die einzelnen Strukturen kaum mehr vorhanden. Somit sind die feinen Strukturen über- und die groben Strukturen unterbelichtet, was in der folgenden Prozessentwicklung genauer untersucht werden soll. Eine weitere Auffälligkeit in Abbildung 4.11 (b) ist die versetzte Linienstruktur, welche durch das Umfallen der Lackstruktur aufgrund zu schlechter Haftung aufgetreten sein muss. Auch dieses Problem soll durch eine Variation der Prozessparameter behoben werden.

Die Problematik der Variation der optimalen Belichtungs-dosis innerhalb einer Struktur entsteht durch den in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Proximity-Effekt, welcher stark von der Geometrie der zu belichtenden Struktur und dem Abstand zu Nachbarstrukturen abhängt. Aufgrund der bekannten Eigenschaften des Elektronenstrahles mit Gauß'schem Strahlenprofil und dem vorgegebenen zu belichtenden Muster kann durch eine Gewichtung der lokalen Dosis mit einer geeigneten Funktion, unter Kenntnis aller Materialparameter, der Proximity-Effekt minimiert werden. Eine geeignete Proximity-Korrektur wird durch das EBL-Software-Programm der Firma Raith durchgeführt, welcher folgende Funktion des Energieprofils des Elektronenstrahles zugrunde liegt.

$$f = \frac{1}{\pi(1 + \eta)} \left( \frac{1}{\alpha^2} \cdot e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} + \frac{\eta}{\beta^2} \cdot e^{-\frac{x^2}{\beta^2}} \right) \quad (4.2)$$

Diese beschreibt die Überlagerung zweier Gauß'scher Intensitätsverteilungen, der vorwärts- bzw. rückgestreuten Elektronen, welche durch die Parameter  $\alpha$  (Vorwärtsstreuung),  $\beta$  (Rückstreuung) und der Gewichtung  $\eta$  (Verhältnis Vorwärtsstreuung zu Rückstreuung) bestimmt ist [16]. Die Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\eta$  werden über eine programminterne Berechnung aus dem zusätzlichen Wert des geschätzten Strahldurchmessers  $\alpha_0$ , der Extraktorspannung EHT, der Lackhöhe  $H_0$  und den Materialkonstanten des verwendeten Lackes und Substrates bestimmt. Für eine exakte Bestimmung der Materialkonstanten des verwendeten Lackes und Substrates müssten regelmäßig umfangreiche Testreihen durchgeführt werden. Dies ist beispielsweise aufgrund der Alterung des verwendeten PMMA-Lackes notwendig. In dieser Arbeit wurde jedoch von einer vernachlässigbaren Veränderung ausgegangen, sodass der Parameter in dieser Arbeit als konstant angenommen wurde. Aus diesem Grund wurde auf Standardwerte der Materialkonstanten für PMMA-Lack und Silizium-Substrat zurückgegriffen. Diese vom Programm vorgeschlagenen Werte wurden



(a) Layout mit unterteilten Flächen

(b) SEM-Abbildung nach RIE-Prozess

Abbildung 4.12: Layout und SEM-Abbildung einer Balkenmatrix mit Proximity-Korrektur.

zusammen mit den, durch den Prozess bestimmten, Werten für  $\alpha_0$ , EHT und H0 (lt. Tabelle 4.8) in die Berechnung aufgenommen.

$\alpha_0$	5 nm	$\alpha$	0,01009 $\mu\text{m}$
EHT	30 kV	$\beta$	3,327 $\mu\text{m}$
H0	70 nm	$\eta$	0,75

Tabelle 4.8: Parameter der Proximity-Korrektur

Für die Anwendung der Proximity-Korrektur werden alle geschlossenen Flächen des Layouts in Untereinheiten unterteilt (siehe Abbildung 4.12 (a)) und jeder Teilfläche ein eigener Dosisfaktor unter Berücksichtigung der effektiven Strahlenintensität nach (4.2) zugewiesen. Aufgrund des Proximity-Effektes wird Randbereichen und isolierten Strukturen eine höhere Dosis als Bereichen innerhalb der Flächen und dicht nebeneinander gepackten benachbarten Strukturen zugewiesen. Ein vorab interessantes Ergebnis ist im SEM-Bild der Abbildung 4.12 (b) aufgezeigt, welches einen Ausschnitt einer mit Proximity-Korrektur belichteten Probe mit bereits durchgeführter Strukturübertragung durch RIE zeigt. Auch nach der Proximity-Korrektur ist ein Rest der Dosisgrenzen ersichtlich, welche jedoch auf einen unzureichenden Entwicklungsvorgang hinweisen, da durch diesen keine Lackrückstände auftreten sollten. Eine Optimierung des Entwicklungsprozesses ist Bestandteil der weiteren Schritte.

Für eine Bereinigung der im Lack vorkommenden Mulden wurde zu Beginn der Prozessreihen mit dem Hersteller des Lackes (*Allresist GmbH*) Kontakt aufgenommen. Diese Mulden wurden als ein Haftungsproblem identifiziert. Wie in den Prozessparametern aus Tabelle 4.7 ersichtlich, wurde zu einer Verbesserung auf ein

von dem Lack-Hersteller angebotenes Haftmittel zurückgegriffen. Da sich bei dem beschriebenen Prozess der „Versuchsreihe 3“ keine sichtbare Verbesserung der Muldenbildung eingestellt hat, wurde von der Verwendung des Haftmittels wieder Abstand genommen. Stattdessen wurde für nachfolgende Prozesse eine höhere Temperatur für den Softbake veranschlagt, um durch diese ein Verfließen des Lackes zu ermöglichen und so Mulden auszugleichen.

Um trotz fehlendem Haftmittel eine ausreichende Adhäsion zu gewährleisten, wurden die Proben vor der Lackbeschichtung auf Temperaturen um 170 °C aufgeheizt um über die Desorption von H<sub>2</sub>O und der Aufspaltung von OH-Bindungen eine perfekt hydrophobe Oberfläche für optimale Lackhaftung zu schaffen. [76]

Wie in Kapitel 4.3.2.3 erläutert, hat die Apertur durch eine Beschränkung des Elektronenstromes Einfluss auf die Verweildauer des Strahles und damit auf die effektive Strahlgeschwindigkeit, welche sich laut Hersteller für ein gutes Prozessergebnis im Bereich zwischen 4-8 mm/s befinden soll. Mit den aus Tabelle 4.7 angegebenen Parametern liegt die Strahlgeschwindigkeit mit 2 mm/s jedoch noch unter dem optimalen Bereich. Deshalb wurde für weitere Prozesse eine größere Apertur verwendet, ohne dass sich dies dadurch negativ auf das Prozessergebnis ausgewirkt hätte. Die Vorteile einer größeren Apertur sind zum einen eine kürzere Belichtungsdauer als auch eine Verbesserung des gemessenen SEM-Bildes, welches die Einstellungen der Strahlparameter vor jeder Belichtung erleichtert.

#### **Versuchsreihe 4**

Der optimierte Satz an Prozessparametern für „Versuchsreihe 4“ ist in Tabelle 4.9 angeführt, wobei die angesprochenen Änderungen der Parameter im Vergleich „Versuchsreihe 3“ hervorgehoben sind. Zusätzlich zu den oben dargelegten Änderungen wurde die Stabilisierungszeit des Strahles auf 8 ms erhöht. Die Verwendung einer größeren Apertur hat die Verweildauer des Strahles reduziert und führt mit den angegebenen Parametern zu einer Strahlgeschwindigkeit von 4 mm/s, welche die untere Grenze des vom Hersteller angegebenen optimalen Bereiches ist.

Die AFM-Abbildung eines Prozessergebnisses des überarbeiteten Satzes an Prozessparametern ist in Abbildung 4.13 mit Höhenprofilen für isolierte Strukturen mit 60x60 nm<sup>2</sup> und 80x80 nm<sup>2</sup> ersichtlich. Ein Vergleich der beiden Profile zeigt nur eine geringere Abnahme der Lackhöhe der kleineren Strukturen auf, wobei die Strukturen des nächsten diagonalen Feldes mit 40x40 nm<sup>2</sup> auf dem AFM-Bild schon kaum mehr vorhanden sind. Auffällig ist das Durchhängen der Höhenmaxima in der Mitte der kleineren Strukturen, was auf die noch nicht vollständige Optimierung der Proximity-Korrektur zurückzuführen ist. Aufgrund der bereits durch „Versuchsreihe 2“

1	<b>Ausheizen</b>	<b>10 min @ 170 °C</b>
	<b>PMMA 679.02</b>	35s @ 6000 RPM
	<b>Softbake</b>	<b>5 min @ 170 °C</b>
2	<b>Extraktionsspannung</b>	30 kV
	<b>Arbeitsabstand</b>	7 mm
	<b>Apertur</b>	<b>10 µm</b>
	<b>Elektronenstrom</b>	<b>33,86pA</b>
	<b>Write Field</b>	25 µm
	<b>Bleichungsdosis</b>	345 µC/cm <sup>2</sup>
	<b>Schrittweite</b>	2 nm
	<b>Stabilisierungszeit</b>	<b>8 ms</b>
	<b>Entw. Verdünnung</b>	<b>1 : 3</b>
	<b>Entw. Dauer</b>	<b>90 s</b>

Tabelle 4.9: Optimierte EBL-Prozessparameter der „Versuchsreihe 4“ für die Belichtung einer Balkenmatrix.

nachgewiesenen erreichbaren hohen Auflösung von 25 nm Strukturen konnte auf die weitere Optimierung der Proximity-Korrektur verzichtet werden. Eine weitere Überarbeitung der Prozessparameter hat zu keiner signifikanten Verbesserung des Prozessergebnisses geführt.

Die Kombination einer höheren Temperatur und längeren Dauer des Softbakes konnte die Problematik der Muldenbildung des Lackes unterbinden. Auch

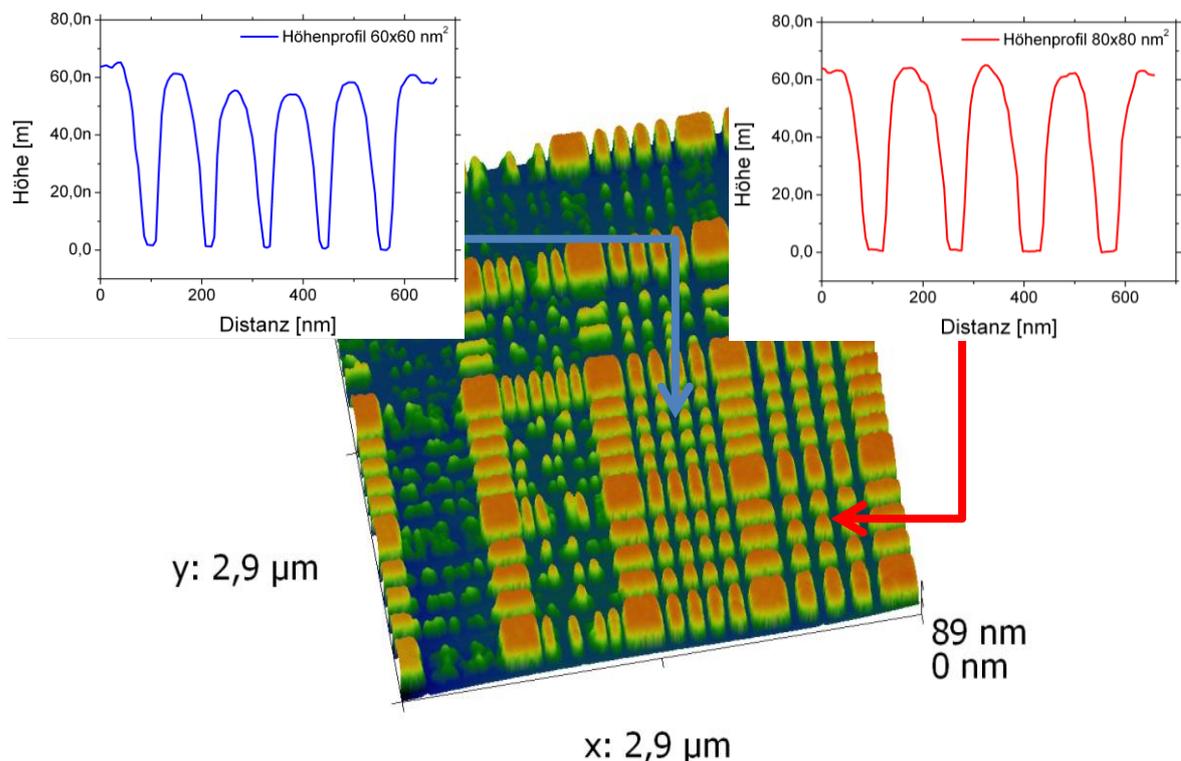


Abbildung 4.13: AFM-Abbildung einer Balkenmatrix aus Lackstrukturen auf Silizium mit eingezeichneten Höhenprofilen von Strukturen mit 60x60 nm<sup>2</sup> und 80x80 nm<sup>2</sup> Strukturbreite.

Lackversetzungen wurden bei späteren Belichtungs- oder weiterführenden Prozessen nicht beobachtet. Deswegen wurde in dieser Arbeit das Ausheizen des Substrates als Probenpräparation dem Aufbringen einer Haftschrift vorgezogen.

Im Vergleich mit der in Kapitel 4.3.2.3 untersuchten Punktmatrix konnte keine Verbesserung der Auflösung erzielt werden, was jedoch auf das weitaus komplexere Layout der Balkenmatrix zurückzuführen ist. Durch die gegenseitige Beeinflussung der Belichtungen ist eine Optimierung der lokalen Dosen unbedingt notwendig. Eine intensive Analyse des tatsächlichen Intensitätsprofils würde für eine weitere Verbesserung des Prozesses vorteilhaft sein, wobei diese immer eng in Zusammenhang mit dem zu belichtenden Muster zu verstehen ist.

#### 4.3.2.5. Oberflächenbehandlung nach Entwicklung

Nach abgeschlossenem EBL-Prozess können unter Umständen Lackreste im Bereich der belichteten Flächen zurückbleiben. Die Ursache dieses Problems ist häufig eine Unterbelichtung durch falsche Prozessparameter oder eine Verringerung des emittierten Elektronenstromes im Laufe der Belichtung. Auch eine zu lange Lagerung des Lackes unter nicht idealen Bedingungen (z. B. aufgezogen in einer Spritze) verändert seine innere Struktur nachhaltig und kann zu nicht durchentwickelbaren Lackresten führen. Um Proben mit dermaßen beeinträchtigtem Prozesserfolg für weitere Fertigungsschritte aufzubereiten, sollte eine Methode für die nachträgliche Modifikation von Proben untersucht werden, welche die Lackreste entfernt, jedoch die Form der ursprünglich zu erzeugenden Struktur wenig verändert.

Zu diesem Zweck sollte die in Abbildung 4.14 gezeigte Struktur, welche mit Lackresten behaftet ist, durch einen kurzen Veraschungsprozess nachbehandelt werden. Veraschung wird als Plasmaätzprozess unter Verwendung von Sauerstoff durchgeführt. Im Gegensatz zum Standardprozess (siehe Kapitel 3.2.2.3) wird diese Veraschung in der Oxford RIE 100 durchgeführt, welche eine möglichst isotrope Veraschung des EBL-Resistes ermöglichen soll.

Die Probe wurde mit PMMA 679.02 belackt und mit den Parametern aus Tabelle 4.10 mit EBL prozessiert.

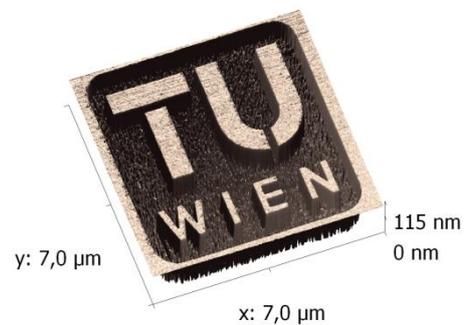


Abbildung 4.14: AFM-Bild einer Probe mit deutlich sichtbaren Lackresten.

1	<b>Ausheizen</b>	5 min @ 170 °C
	<b>Aufspinnen</b>	5 s @ 500 RPM
	<b>Abspinnen</b>	35s @ 4000 RPM
	<b>Softbake</b>	5 min @ 170 °C
2	<b>Extraktionsspannung</b>	30 kV
	<b>Arbeitsabstand</b>	7 mm
	<b>Apertur</b>	10 $\mu\text{m}$
	<b>Elektronenstrom</b>	49,43 pA
	<b>Write Field</b>	25 $\mu\text{m}$
	<b>Bleichungsdosis</b>	360 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
	<b>Schrittweite</b>	4,8 nm
	<b>Stabilisierungszeit</b>	8 ms
	<b>Entw. Verdünnung</b>	1 : 3
	<b>Entw. Dauer</b>	200 s

Tabelle 4.10: EBL-Prozessparameter der erzeugten Struktur mit Lackresten.

Das Höhenprofil eines Querschnittes der mit EBL strukturierten Probe ist in Abbildung 4.15 (a) dargestellt, in welchem in den Grabenstrukturen deutlich die am Substrat verbliebenen Lackreste erkennbar sind. Eine effektive Analyse der Probe bietet die Höhenverteilung der mit dem AFM aufgenommenen Punkte, welche in Abbildung 4.15 (b) dargestellt ist. Aus der Grafik sind drei Höhenverteilungsmaxima ersichtlich, welche unterschiedliche Höhenniveaus kennzeichnen. Diese sind (i) die Substratoberfläche, (ii) die mittlere Höhe der Restlackpartikel und (iii) die Lackoberfläche. Eine quantitative Untersuchung der unterschiedlichen Niveaus folgt in diesem Kapitel zusammen mit der Untersuchung der modifizierten Probe.

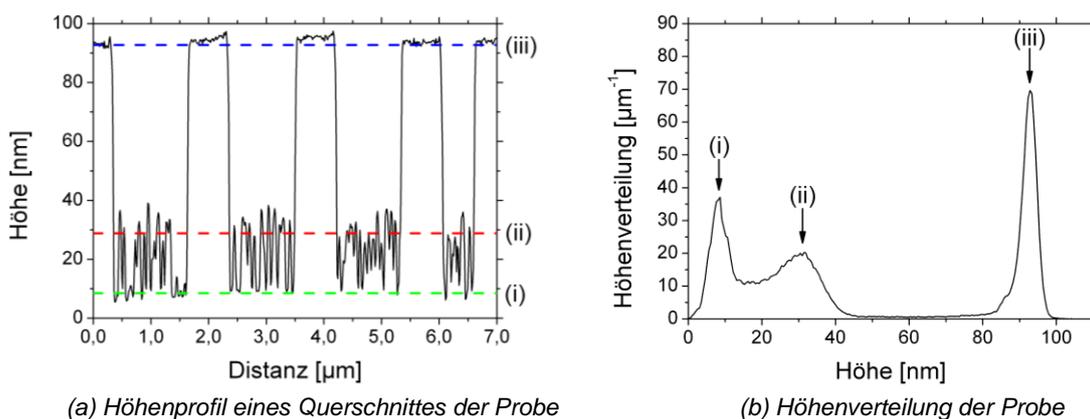


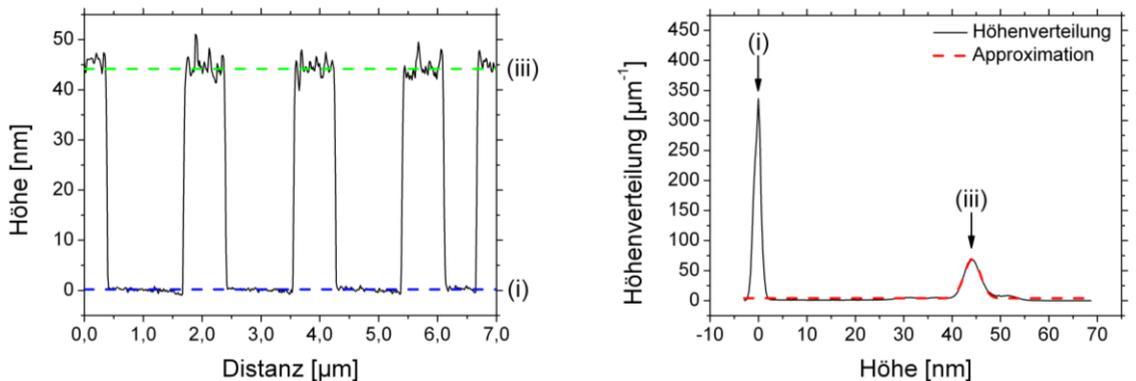
Abbildung 4.15: Höhenprofil (a) und Höhenverteilung (b), ausgewertet aus mit AFM aufgenommenen Messwerten, einer mit Lackresten behafteten Probe.

Die Entfernung der Lackreste erfolgte in der Oxford RIE 100 mit den Parametern aus Tabelle 4.11. Nach einer Inspektion der Probe mit AFM nach 5 s Prozessdauer wurden noch weitere 10 s prozessiert, da die Resistreste noch nicht vollständig entfernt waren. Anschließend erfolgte eine Aufnahme der modifizierten Probe in dem AFM, von

der ein Querschnitt an annähernd der gleichen Stelle wie in Abbildung 4.15 (a) und die Höhenverteilung der gesamten Probe in Abbildung 4.16 gegeben ist.

<b>O<sub>2</sub>-Fluss</b>	20 sccm	<b>Leistung<sub>RF</sub></b>	75 W
<b>Druck<sub>Start</sub></b>	30 mTorr	<b>Leistung<sub>ICP</sub></b>	0 W
<b>Druck<sub>Prozess</sub></b>	6 mTorr	<b>Dauer</b>	5 + 10 s
<b>Temperatur</b>	30 °C		

Tabelle 4.11: RIE-Prozessparameter zur Entfernung von Lackresten in Oxford Plasmlab 100.



(a) Höhenprofil eines Querschnittes der Probe

(b) Höhenverteilung der Probe

Abbildung 4.16: Höhenprofil (a) und Höhenverteilung (b), ausgewertet aus mit AFM aufgenommenen Messwerte, der nachgereinigten Probe gemäß Tabelle 4.11.

Für eine genaue Untersuchung der unterschiedlichen Höhenniveaus können die einzelnen Höhen in den Höhenverteilungsdigrammen aus Abbildung 4.15 (b) und Abbildung 4.16 (b) mit einer geeigneten Funktion approximiert werden, wobei sich bei den angegebenen Höhenverteilungen eine Gauß-Funktion anbietet:

$$f(x) = y_0 + a \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{b^2}} \quad (4.3)$$

Die Parameter ( $x_0$ ,  $y_0$ ,  $a$ ,  $b$ ) wurden über die Auswertesoftware „Gwyddion“ automatisch ermittelt, wobei ein exemplarischer Funktionsverlauf für eine Näherung in Abbildung 4.16 (b) eingezeichnet ist. Die Bedeutung der einzelnen Parameter ist folgende:

- $x_0$ : Maximalwert der Verteilung, entspricht der mittleren Höhe
- $y_0$ : Offset der gesamten Verteilung, entspricht einem Rauschen der Höhenwerte
- $a$ : Gewichtungsfaktor der Verteilung, bestimmt Höhe des Maximums
- $b$ : Breite der Glockenkurve, entspricht qualitativ der Standardabweichung

Die verschiedenen Niveaus der Höhenverteilungen wurden jeweils über eine Gauß-Funktion entsprechend der Gleichung (4.3) angenähert und die dazugehörigen Parameter in Tabelle 4.12 zusammengefasst.

	$x_0$	$y_0$	$a$	$b$
<b>Urspr. Substrat</b>	8,468 nm	3,452 $\mu\text{m}^{-1}$	31,25 $\mu\text{m}^{-1}$	3,607 nm
<b>Urspr. Lackreste</b>	28,84 nm	-8,951 $\mu\text{m}^{-1}$	27,98 $\mu\text{m}^{-1}$	13,49 nm
<b>Urspr. Lackhöhe</b>	92,74 nm	1,410 $\mu\text{m}^{-1}$	67,42 $\mu\text{m}^{-1}$	2,742 nm
<b>Modif. Substrat</b>	0,201 nm	760,7 $\text{mm}^{-1}$	315,7 $\mu\text{m}^{-1}$	1,013 nm
<b>Modif. Lackreste</b>	-	-	-	-
<b>Modif. Lackhöhe</b>	44,164 nm	3,966 $\mu\text{m}^{-1}$	64,56 $\mu\text{m}^{-1}$	2,378 nm

Tabelle 4.12: Vergleich der Näherungsparameter der Höhenverteilung der ursprünglichen und der modifizierten Probe.

Da die Werte der Höhenverteilung nicht normiert sind, besitzt die Gleichung (4.3) einen zusätzlichen Freiheitsgrad im Vergleich zu einer Normalverteilung. Aus diesem Grund ist die Umformung der Parameter in den bekannten Wert der Standardabweichung " $\sigma$ " nicht möglich, da dieser durch die beiden Parameter „ $a$ “ und „ $b$ “ überbestimmt ist.

Wie im Querschnitt aus Abbildung 4.16 (a) ersichtlich ist, konnten die Lackreste der Probe durch den Veraschungsprozess nahezu vollständig entfernt werden, was auch durch das fehlende mittlere Höhenniveau der Höhenverteilung (ii) in Abbildung 4.16 (b) bestätigt wird. Die Lackhöhe der strukturierten Bereiche kann aus dem Parameter „ $x_0$ “ aus Tabelle 4.12 ermittelt werden und ist durch die Differenz von „Lackhöhe“ und „Substrat“ festgelegt. Somit wurde durch den Veraschungsprozess die vorhergehende Höhe von 84 nm auf 44 nm reduziert. Ein Vergleich der dem Höhenniveau des Substrates zugeordneten Parameter zeigt die Verbesserung der nach EBL sehr rauen, partikelbehafteten Probe in die sehr glatte Oberfläche der modifizierten Probe. Die Reduktion des Parameters „ $b$ “ weist auf die geringere Abweichung der Messwerte vom mittleren Niveau hin. Die Zunahme von „ $a$ “ wiederum auf die erhöhte Anzahl der Messpunkte auf Substratniveau, da Messpunkte der nun fehlenden Höhe der Restlackpartikel auf das Substratniveau verschoben sind. Verhältnismäßig zeigen die Parameter „ $a$ “ und „ $b$ “ des Lackhöhenniveaus aus Tabelle 4.12 wenig Veränderung durch den Prozess auf, was in Anbetracht des AFM-Bildes der gereinigten Probe aus Abbildung 4.17 und der Querschnitte aus Abbildung 4.15 (a) und Abbildung 4.16 (a) überrascht. Die offensichtlich erhöhte Rauigkeit der Lackoberfläche der modifizierten Probe ist in der Höhenstatistik nicht zu erfassen, was mit leichten Verzerrungen der Lochstruktur im AFM-Bildes erklärt werden kann.

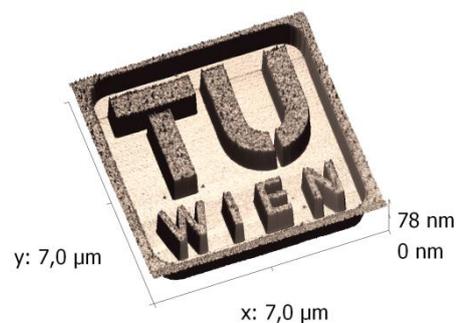


Abbildung 4.17: AFM-Bild einer modifizierten Probe mit deutlich reduzierten Lackresten.

Kann die Reduktion der Lackhöhe für die weiteren Prozessschritte in Kauf genommen werden, so bietet die Nachbearbeitung eines nicht durchentwickelten Lackes durch Veraschen in  $O_2$ -Plasma eine einfache und zuverlässige Methode, diese Lackstrukturen aufzubereiten.

Die weiteren Prozessschritte des Projektablaufes betreffen die Strukturübertragung der belichteten Probe, welche in den folgenden Kapiteln analysiert werden soll.

### 4.3.3. Ätzen mit Lack als Maske

Die Übertragung von strukturiertem Lack auf/in das darunterliegende Substrat kann ganz allgemein durch materialabscheidende (z.B. Sputterabscheidung, Aufdampfen), als auch durch abtragende (Ätzen) Verfahren durchgeführt werden. Aufgrund der mechanischen Belastung des Masters während des Imprintprozesses wurde von einer rein abscheidenden Methode Abstand genommen. Die Gefahr der Zerstörung des Masterstempels, durch Ablösen von abgeschiedenen Strukturen während der Abformung, ist bei einer mit einer weiteren Materialschicht beschichteten Probe größer als bei einer geätzten Probe aus reinem Silizium. Aus diesem Grund sollte versucht werden, die mit EBL strukturierten Proben mit einem geeigneten Ätzprozess in das darunterliegende Substrat zu übertragen. Hierbei muss wiederum unterschieden werden, ob (i) der verwendete EBL-Lack selbst als Ätzmaske oder (ii) für die Herstellung einer Hartmaske aus Metall verwendet wird, die dann selber nach Entfernung der organischen Lackreste als anorganische Ätzmaske dient. Die Nutzung einer metallischen Hartmaske wird im nachfolgenden Kapitel 4.3.4 vorgestellt.

Das Ziel des zu entwickelnden Ätzprozesses ist eine möglichst anisotrope Strukturübertragung der belichteten Strukturen in das verwendete Silikon. So sollen Gräben mit senkrechten Seitenwänden erzeugt werden. In Ermangelung eines geeigneten nasschemischen Ätzprozesses für  $\langle 100 \rangle$ -orientiertes Silizium sollte die Strukturierung der Probe durch reaktives Ionenätzen (RIE) in der Oxford Plasmalab 100 untersucht und optimiert werden. Es wurden die Ätzgase  $SF_6$  und  $SiCl_4$  mit  $O_2$ , Ar und  $N_2$  als optionale Zusätze verwendet. Das für anisotrope RIE-Prozesse oft verwendete  $CHF_3$  ([77], [78], [79]) stand bei der Oxford Plasmalab 100 nicht zur Verfügung. Neben einer möglichen Unterätzung der Strukturen ist die Ätzbeständigkeit von PMMA-Lacken gegenüber dem Trockenätzprozess in der RIE ein zu beachtendes Problem.

#### 4.3.3.1. Ätzprozess mit $SF_6$

Zunächst sollte der Ätzprozess mit  $SF_6$  untersucht werden, da durch die erwartungsgemäß hohe Ätzrate eine rasche Prozessierung der Proben prinzipiell von

Vorteil ist. Als Prozessparameter wurden die in Tabelle 4.13 zusammengefassten Parameter verwendet.

Die mittels UVL strukturierte Testprobe wurde nach erfolgtem RIE-Prozess mit Aceton und Isopropanol von Lackresten befreit und gereinigt. Außerdem wurde die geätzte Tiefe mit dem DEKTAK Profilometer vermessen. Das Ergebnis der Messung lag bei 4,5  $\mu\text{m}$  Ätztiefe und damit einer Ätzrate von 9  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Diese hohe Rate ist für den gesuchten Ätzprozess von Nachteil, da bei einer Strukturbreite von 50 nm (siehe Kapitel 4.3.2.3) maximal 100 nm Ätztiefe erreicht werden sollten. Die Zieltiefe wäre so schon nach knapp über einer halben Sekunde erreicht, womit der oben angeführte Prozess für eine nachvollziehbare Prozessergbnis nicht kontrollierbar ist. Aus diesem Grund ist der oben angeführte RIE-Prozess mit  $\text{SF}_6$  für eine erfolgreiche Strukturübertragung kleiner Strukturen nicht praktikabel.

<b>Startdruck</b>	40 mTorr	<b>RF-Leistung</b>	50 W
<b>Prozessdruck</b>	6 mTorr	<b>ICP-Leistung</b>	50 W
<b><math>\text{SF}_6</math>-Fluss</b>	10 sccm	<b>Dauer</b>	30 s
<b><math>\text{N}_2</math>-Fluss</b>	10 sccm	<b>Ätztiefe</b>	<b>4,5 <math>\mu\text{m}</math></b>

Tabelle 4.13: Prozessparameter eines RIE-Prozesses mit  $\text{SF}_6$ .

#### 4.3.3.2. Ätzprozess mit $\text{SiCl}_4$

Um einen alternativen Ätzprozess mit langsamerer Ätzrate zu entwickeln, sollte ein RIE-Prozess mit  $\text{SiCl}_4$  untersucht werden. Für die Erarbeitung eines geeigneten Ätzprozesses mit  $\text{SiCl}_4$  wurde eine Reihe von Testmessungen mit UVL strukturierten Siliziumproben durchgeführt. Die Testreihen sollten in Hinblick auf die durchschnittlichen Ätzraten ausgeführt werden, wobei die Proben nach erfolgter Ätzung mit Aceton/Isopropanol gereinigt und mit dem DEKTAK Profilometer vermessen wurden. Die Prozesse wurden mit unterschiedlichen Gaszusätzen durchgeführt, die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 4.14 angeführt.

Parameter	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
<b>Startdruck</b>	30 mTorr	40 mTorr	40 mTorr	30 mTorr
<b>Prozessdruck</b>	6 mTorr	6 mTorr	6 mTorr	6 mTorr
<b><math>\text{SiCl}_4</math>-Fluss</b>	20 sccm	10 sccm	10 sccm	10 sccm
<b>Zusatzgas</b>		10 sccm Ar	10 sccm $\text{N}_2$	10 sccm $\text{O}_2$
<b>RF-Leistung</b>	50 W	50 W	50 W	50 W
<b>ICP-Leistung</b>	20 W		20 W	

Tabelle 4.14: Prozessparameter unterschiedlicher RIE-Prozesses mit  $\text{SiCl}_4$ .

Die aus den Ätztiefen und –dauern gemittelten Ätzraten sind in Abbildung 4.18 zusammengefasst. Deutlich erkennbar ist die geringste Ätzrate des Prozesses ohne

unterstützendes Zusatzgas. Im Vergleich zu den anderen Prozessen weist der Prozess, der Argon als Beimengung verwendet mit 15 nm/min die höchste Ätzrate auf.

Für die Bestimmung der Ätzresistenz des PMMA-Lackes wurde dieser mit den in Tabelle 4.14 angegebenen Prozessen mitprozessiert, wobei eine gleichbleibende Ätzrate des PMMA-Lackes von ungefähr 10 nm/min bei allen Prozessen festgestellt wurde. Aus diesem Grund ist der Materialabtrag des Resistes hauptsächlich der physikalischen Komponente des Ionenätzens zuzuschreiben, da bei annähernd gleicher Leistung gearbeitet wurde.

Mit den oben angeführten Resultaten sticht als zu bevorzugender Ätzprozess der Ar-unterstützte RIE-Prozess hervor, da die Ätzresistivität des PMMA-Lackes von dem verwendeten Gaszusatz nahezu unabhängig ist. Um diesen Prozess zu testen, wurde eine mit Punktmatrix strukturierte Probe 5 min nach den unter Tabelle 4.14 (Probe 2) angegebenen Parametern prozessiert. Die SEM-Abbildung der gereinigten Probe ist in Abbildung 4.19 dargestellt, wobei die Lackmulden der noch nicht optimierten Prozessparameter des EBL-Prozesses zu sehen sind. Ein weiteres auffälliges Merkmal ist die Überbelichtung der Punkte inmitten der gesamten Struktur. Leider unterstützt die verwendete EBL-Software keine Proximity-Korrektur für Punktbelichtungen, weswegen ein Dosisabgleich unter Berücksichtigung des Belichtungsortes nicht möglich war.

Eine anschließende AFM-Messung weist für die mit den Parametern aus Tabelle 4.14 (Probe 2) geätzten Strukturen eine Ätztiefe von 55 nm auf, die mit einer Ätzrate von 11 nm/min deutlich unter der in Abbildung 4.18 (Prozess 2) angegebenen Rate von 15 nm/min liegt. Diese Unstimmigkeit ist durch die unterschiedliche Größenordnung der geätzten Strukturen zu erklären. Die oben angeführte Ermittlung der Ätzraten erfolgte mit Strukturbreiten von einigen Mikrometern. Bei den im Folgenden geätzten Strukturen im Nanometerbereich wirken sich Ätzcharakteristika wie Redeposition u. ä. anders auf die Ätzrate aus als bei den Teststrukturen. Insofern muss für die vollständige Charakterisierung eines Ätzprozesses diese für Proben unterschiedlicher Größenordnung und Geometrie durchgeführt werden.

Eine umfassende Analyse der Unterätzung des Prozesses ist insofern nicht möglich, da keine vollständige Information über das Höhenprofil des belichteten PMMA-Lackes gegeben ist. Die Vermessung der belichteten Probe mit dem AFM liefert auch unter

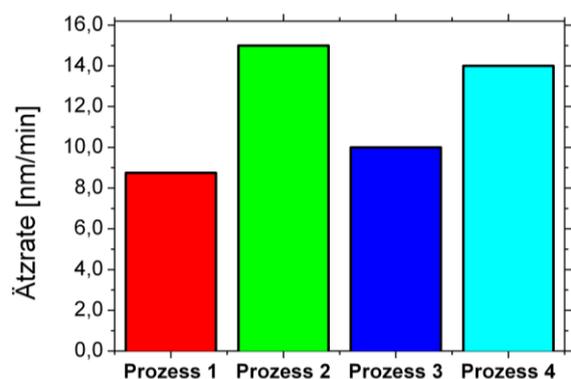


Abbildung 4.18: Berechnete Ätzraten der nach Tabelle 4.14 definierten Prozessparameter.

Einbeziehung der Methode der Seitenwandkorrektur aus Kapitel 4.3.2.3 einen Flankenfehler, welcher die genaue Messung der Unterätzung unmöglich macht. In Anbetracht des in Abbildung 4.19 dargestellten Ergebnisses ist die Unterätzung nicht so groß, als dass es zu einer deutlich sichtbaren Verbreiterung der freigelegten Punkte käme.

Ein Problem des vorgestellten Ätzprozesses ist die schlechte Ätzresistivität des PMMA-Lackes gegenüber dem  $\text{SiCl}_4$ -basiertem Plasma. Durch den Abtrag der Seitenwände ist ein optimales Ätzresultat mit nahezu senkrechten Seitenwänden nicht möglich. Aus diesem Grund sollte die Verwendung anderer anorganischer Materialien als Ätzresist untersucht werden.

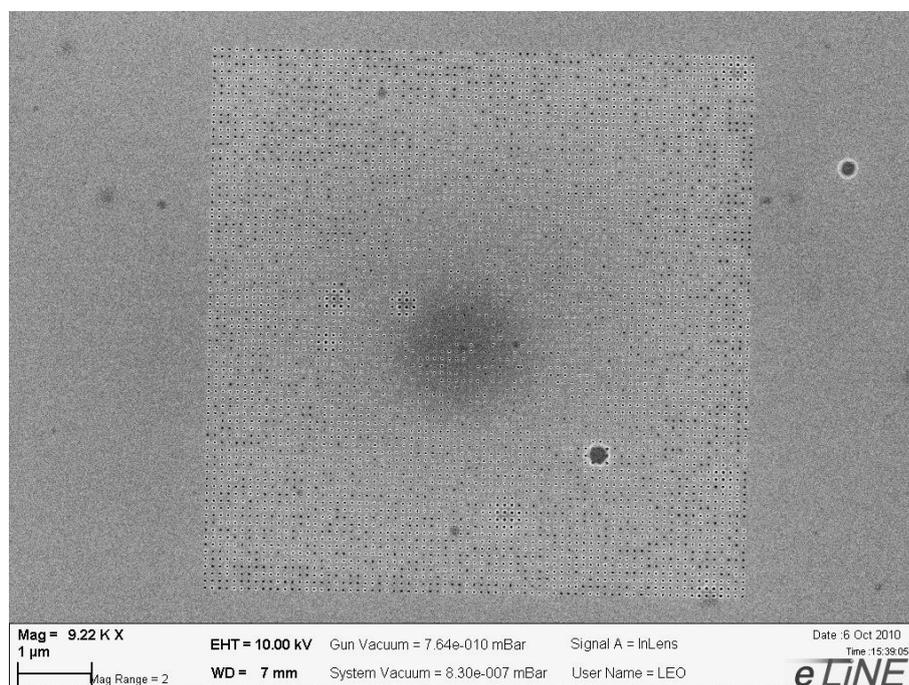


Abbildung 4.19: SEM-Abbildung einer mit Ar-RIE prozessierten Punktmatrix.

#### 4.3.4. Ätzen mit Metall als Maske

Aufgrund der in Kapitel 4.3.2.5 dargelegten geringen RIE-Ätzresistivität von PMMA-Lacken soll die Verwendung einer alternativen Ätzmaske untersucht werden. Zu diesem Zweck wird die Beschichtung einer mit als Punktmatrix prozessierten Probe (Kapitel 4.3.2.3) mit Chrom und Aluminium untersucht. Diese Metalle wurden ausgewählt, da sie nach ihrer Funktion als Ätzmaske durch geeignete selektive Ätzprozesse (siehe Kapitel 4.3.4.2) wieder gut entfernt werden können.

Es bestehen unterschiedliche Möglichkeiten, eine Probe mit Metall zu strukturieren. Folgende Prozesse wurden in diesem Kapitel untersucht:

- Lift-Off-Prozess
- Rückätzen
  - nasschemisch
  - trockenchemisch

#### 4.3.4.1. Lift-Off

Das Lift-Off-Verfahren verwendet eine mit Lack strukturierte Probe, auf welche eine dünne Schicht Metall durch Sputterabscheidung oder Aufdampfen abgeschieden wird. Anschließend wird die Probe einem geeigneten Lösungsmittel ausgesetzt, um die Lackstrukturen zu lösen und selektiv nur das auf dem Lack befindliche Metall zu entfernen. Dieser Prozess des Ablösens kann durch ein Ultraschallbad unterstützt werden.

Zunächst wurde der Lift-Off-Prozess untersucht, wobei hierfür die mit 70 nm dicken PMMA-Lack strukturierte Probe mit einer 15-30 nm dicken Schicht Metall bedampft wurde. Anschließend wurde diese in ein Aceton-Bad gelegt und mehrere Minuten einem Ultraschallbad mit mittlerer Leistungsstufe ausgesetzt. Auf diese Weise konnten nur grobe Strukturen (Positionspfeile) und die Randbereiche der Punktmatrix gut abgelöst werden, da die relativ hohe Elastizität der Metalle eine vollständige Ablösung bei sehr feinen Strukturen verhindert. Dies gilt sowohl für Chrom als auch für Aluminium. Eine mögliche Lösung dieses Phänomens ist (i) die Verwendung spröderer Materialien wie Aluminiumoxid [80] oder (ii) spezieller Mehrschichtsysteme des EBL-Lackes mit unterschiedlicher Sensitivität und damit einer gezielten Unterstrukturierung der oberen Lackschicht (siehe Abbildung 4.20) [23].

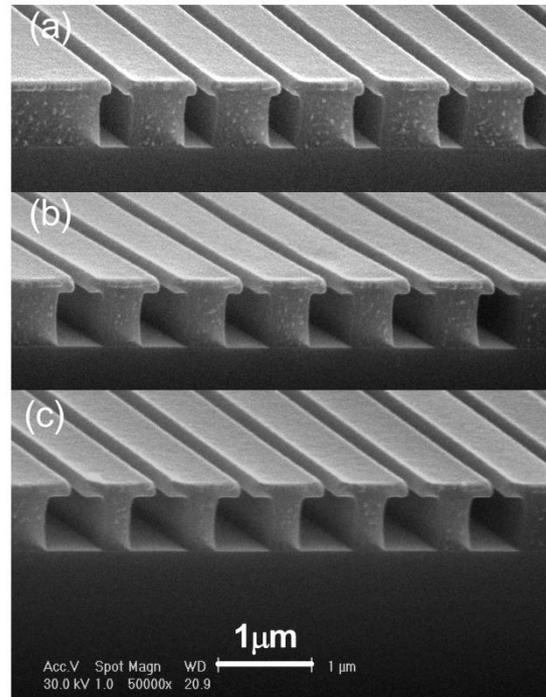


Abbildung 4.20: SEM-Abbildung eines PMMA/LOR Mehrschichtsystems mit unterschiedlichen Entwicklungszeiten des LOR-Lackes [23].

#### 4.3.4.2. Nasschemisches Rückätzen

Das Rückätzen erfolgt mit einer ganzflächig mit Metall vorbeschichteten Probe, welche nach erfolgter EBL mit einem geeigneten Ätzgas (trockenchemisch) oder einer Säure (nasschemisch) an den prozessierten Bereichen entfernt und somit das Substrat offen gelegt wird.

## **Chrom**

Für den Rückätzprozess wurde zunächst das nasschemische Ätzen von Cr untersucht, welches mit der Chrom-Ätze „MICROPOSIT Chrome Etch 18“ entfernt werden kann. Die Einwirkung der Chrom-Ätze führte zu keiner Beeinflussung des PMMA-Lackes, weswegen dieser Prozess weiter untersucht wurde. Nach Bestimmung der Ätzraten und der Prozessierung von Cr-beschichteten Testproben wurde festgestellt, dass die freigelegten Strukturen (Punktmatrix) während des Ätzprozesses nicht angegriffen wurden. Dies kann auf die bei sub- $\mu\text{m}$  Strukturen in lipophilen PMMA-Lack herrschende Oberflächenspannung der Flüssigkeiten zurückgeführt werden. Deshalb wurde in einem weiteren Prozessschritt versucht, diese mit Tensiden zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurde die Säure mit handelsüblicher Flüssigseife verdünnt, welche die Oberflächenspannung herabsetzt und die Benetzbarkeit von Oberflächen erhöht. Da weitere Prozessreihen mit unterschiedlicher Verdünnung ohne erfolgreiches Ergebnis blieben, wurde von weiteren Versuchen mit dem nasschemischen Rückätzprozess, und damit auch von der Verwendung von Cr als Ätzmaske, Abstand genommen.

## **Aluminium**

Als alternatives Maskenmaterial wurde Al hinsichtlich des Ätzprozesses untersucht. Diese kann durch Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) geätzt werden, welches in einer hohen Verdünnung in dem Entwickler AZ MIF 726 vorhanden ist. Aufgrund der festgestellten Löslichkeit von PMMA in AZ MIF 726 wurde dieser nasschemische Prozess als nicht durchführbar erkannt.

### **4.3.4.3. Trockenchemisches Rückätzen**

Das trockenchemische Rückätzen der Metallschichten ist eine Alternative zum nasschemischen Rückätzen, wird aber durch folgende Aufgabenstellung eingeschränkt: Aufgrund der sehr hohen Ätzrate des Siliziumsubstrates mit  $\text{SF}_6$  sollte für den Strukturübertragungsprozess  $\text{SiCl}_4$  als Ätzgas verwendet werden. Damit die Verwendung einer Metallmaske vorteilhaft gegenüber der einer Lackmaske ist, muss die Ätzrate des Metalls, aufgrund der geringeren Schichtdicke, deutlich unter der Ätzrate des PMMA-Lackes liegen. Eine Untersuchung der Ätzraten von Al und Cr mit  $\text{SiCl}_4$  als Ätzgas weist mit Ätzraten von 6-8 nm/min eine unzureichende Ätzresistenz der Metalle bei der Verwendung als Hartmaske für den angeführten Prozess auf.

### **4.3.4.4. Zusammenfassung**

Die Strukturübertragung mit einer Metallmaske hat sich bei den durchgeführten Experimenten als nicht durchführbar herausgestellt. Das nasschemische Rückätzen

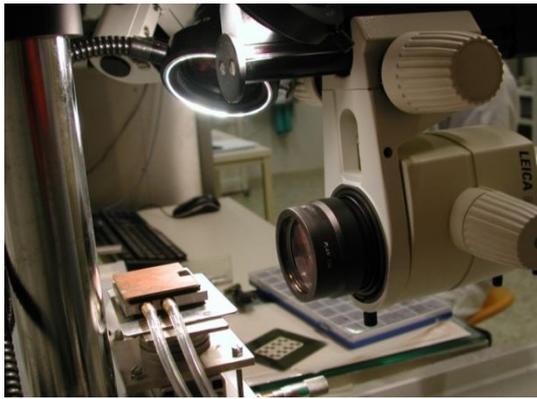
war aufgrund der Strukturen im Nanometerbereich generell nicht ausführbar. Ein trockenchemisches Rückätzen scheiterte an der geringen Selektivität der vorhandenen Ätzgasen. Das wahrscheinlich größte Verbesserungspotential liegt bei der Beschichtung der Probe mit EBL-Lacken unterschiedlicher Sensitivität, um durch Fertigung von Strukturen wie aus Abbildung 4.20 und einer nachfolgenden Metallabscheidung einen erweiterten Lift-Off-Prozess durchzuführen.

Obwohl die Herstellung einer passenden Hartmaske mit den verfügbaren technischen Mitteln nicht möglich war, können die mit EBL prozessierten Muster mit dem bereits in Kapitel 4.3.2.5 vorgestellten Ätzprozess unter Verwendung einer Lackmaske in das Substrat übertragen werden. Damit kann die Herstellung eines Masterstempels mit nm-Features erfolgreich abgeschlossen werden. Vor dem eigentlichen Imprintprozess erfolgt in dem nachfolgenden Kapitel eine notwendige Konditionierung des Masterstempels mit einer Antihafschicht. Diese ist notwendig, damit eine rückstandsfreie Trennung von Masterstempel und Abformung nach dem Stempelprozess durchgeführt werden kann.

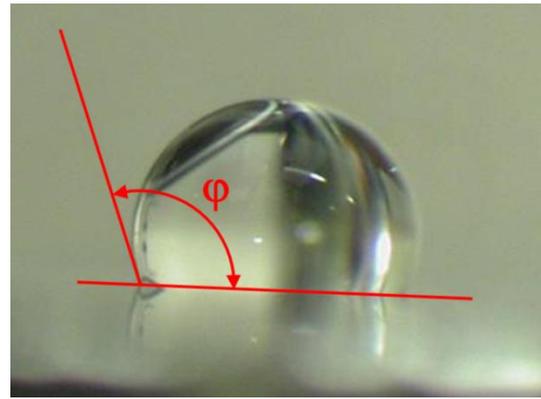
## 4.4. Antihafschicht

Die Trennung von Masterstempel und Abformung ist ein kritischer Schritt in der Prozessierung von NIL. Durch den direkten mechanischen Kontakt beider Komponenten ist eine Defektanfälligkeit durch vom Imprintmaterial im Masterstempel zurückbleibende Partikel zu erwarten. Um diese Defektwahrscheinlichkeit zu minimieren, ist eine Vorbehandlung des Masterstempels notwendig. Zur Reduktion der Adhäsion wird zwischen der Herstellung des Masterstempels und dem Abformprozess eine Antihafschicht (engl. *anti-sticking layer*, ASL) aufgebracht. Diese dient zur Reduktion der Oberflächenenergie des Materials. Die Beschichtung mit ASL ist auf verschiedene Arten durchführbar. Es sollen unterschiedliche Möglichkeiten verglichen werden, die alle die Wechselwirkung des Si-Substrates mit anderen Stoffen minimieren.

Eine Methode die Adhäsion einer bestimmten Probe zu messen wurde schon 1805 von Thomas Young vorgestellt [81]. Dieser bestimmte die Adhäsion durch die Messung des Kontaktwinkels zwischen einem Wassertropfen und der Probenoberfläche. Hierzu wird ein Wassertropfen auf die Probe aufgebracht und diese mit einem waagrecht ausgerichteten Mikroskop aufgenommen (vgl. Aufbau aus Abbildung 4.21 (a)). Der Kontaktwinkel ist durch den Winkel, den eine Tangente des Wassertropfens zur Oberfläche einnimmt, bestimmt (vgl. Schema aus Abbildung 4.21 (b)). Je größer der Kontaktwinkel zwischen dem Wassertropfen und der



(a) Aufbau einer Kontaktwinkelmessung



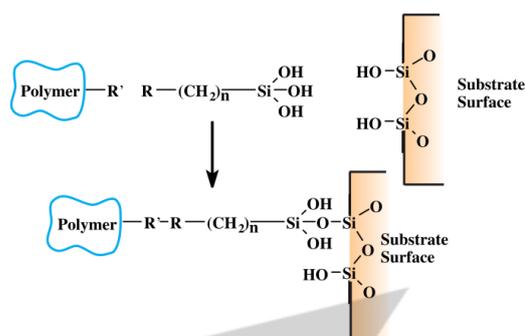
(b) Schema einer Kontaktwinkelmessung

Abbildung 4.21: Aufbau und Schema einer Kontaktwinkelmessung.

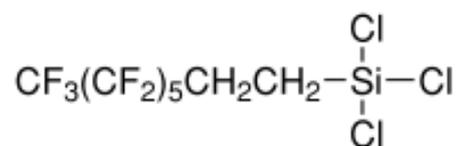
Oberfläche ist, umso geringer ist die Oberflächenenergie und ebenso die Adhäsionskraft. Somit ist das Ziel der Oberflächenmodifikation die Erreichung eines maximalen Kontaktwinkels.

Eine Methode der Minimierung der Oberflächenenergie ist die Beschichtung des Siliziumsubstrates mit einem geeigneten hydrophoben Polymer. Die Verbindung zwischen dem anorganischen Silizium und dem organischen Polymer wird durch ein sogenanntes Kopplungsmittel hergestellt. Der molekulare Aufbau des Kopplungsmittels besteht aus einem Siliziumatom, das (i) zum einen mit einer hydrolysierbaren Gruppe verbunden ist, die sich reaktiv an die Siliziumoberfläche bindet, und (ii) zum anderen mit einer Alkylgruppe, die die Verbindung zur organofunktionalen Gruppe bildet (siehe Abbildung 4.22(a)). [44]

Ein von vielen Arbeitsgruppen [43], [83], [84] verwendeter ASL wird durch das Aufbringen von Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (F13-TCS, siehe Abbildung 4.22 (b)) gebildet, welches über die drei Chlorenden eine gute Bindung zur Siliziumoberfläche bildet und ein Teflon-artiges terminales Ende aufweist. Dieses ist gegenüber neuen Bindungsmöglichkeiten chemisch inert und weist damit optimale Eigenschaften als ASL auf. Alternativen zu F13-TCS bilden strukturell ähnliche Moleküle mit unterschiedlich langer Polymerkette oder anderer hydrolysierbarer



(a) Isoliertes und verbundenes Kopplungsmittel [44]



(b) Strukturformel für F13-TCS [82]

Abbildung 4.22: Schema für die Anbindung eines Kopplungsmittels an Si und Gruppenformel für F13-TCS.

Verbindungsgruppe.

Für die Beurteilung der Effektivität von F13-TCS sollte dieses mit einer Substanz aus einer anderen Verbindungsgruppe verglichen werden. Hierzu wurde Triethoxy(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (F13-TES) gewählt, da angenommen wurde, dass sich dieses mit seiner Ethylgruppe gut an die mit Hydroxy-Gruppen gesättigte Siliziumoberfläche binden sollte.

Für die Beschichtung der Probe mit dem ASL wird die aufzutragende Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel (F13-TCS: Perfluorhexan, F13-TES: Toluol) gelöst. Anschließend wird die Probe für eine vorbestimmte Einwirkdauer in das Bad getaucht. Während dieser Zeit kann sich das Kopplungsmittel an die Oberfläche binden, ein Überschuss wird anschließend durch eine Spülung in Aceton und Isopropanol entfernt.

Die Messung des Kontaktwinkels erfolgt nach Abbildung 4.21 (a) mit einem waagrecht auf die Probe gerichteten Mikroskop. Von Interesse ist die notwendige Einwirkdauer für die Erreichung eines maximalen Kontaktwinkels.

In Abbildung 4.23 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung für beide Substanzen aufgezeigt. Die Proben wurden aus dem gleichen Wafer entnommen und beziehen sich auf die gleiche Referenzprobe ohne Oberflächenmodifikation. Wie zu erkennen ist, weisen die Proben, die mit F13-TES beschichtet wurden, keine Vergrößerung des Kontaktwinkels auf. Möglicherweise verhinderte das verwendete Toluol selbst eine Benetzung des Substrates, dieser Effekt wurde aber nicht näher untersucht. Die Benetzung mit F13-TCS wurde bei unterschiedlicher Lösungsmittelverdünnung gemessen, wobei keine schnellere Bildung des ASL gemessen werden konnte. Beide Versuchsreihen wiesen nach 45 s einen Kontaktwinkel von ungefähr 110 ° auf, welcher sich auch nach einer längeren Einwirkdauer von bis zu 20 min nicht weiter veränderte.

Die Beschichtung des Siliziumsubstrates mit einem ASL konnte mit F13-TCS erfolgreich durchgeführt werden. Eine alternative Beschichtungsmethode bestünde in der Bedampfung aus der Gasphase, welche möglicherweise auch mit F13-TES zu einem erfolgreichen Ergebnis führen könnte. Dieser Versuch wurde aufgrund des komplexen Aufbaus nicht durchgeführt.

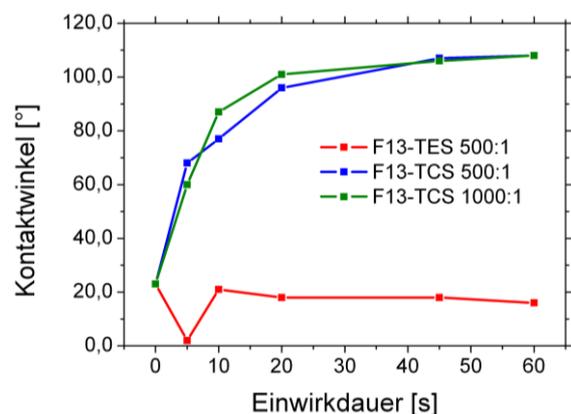


Abbildung 4.23: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung nach Einwirkung von F13-TCS und F13-TES.

## 4.5. Imprintprozess

Nach der erfolgten Beschichtung des Masters mit ASL wird der eigentliche Stempelprozess durchgeführt, der eventuell wiederholt ausgeführt wird. Hierzu werden in den folgenden Kapiteln unterschiedliche Stempelmateriale verglichen und der Stempelprozess genauer untersucht.

### 4.5.1. Imprintprozess mit Ormostamp

Das erste zu untersuchende Stempelmaterial ist das Material „Ormostamp“ der Firma *micro resist technology GmbH*, welches ein anorganisch-organisches Hybridmaterialsystem ist. Das flüssige Ausgangsmaterial wird durch UV-Licht zu einem transparenten und sehr stabilen Abdruck ausgehärtet. Ormostamp eignet sich als Arbeitsstempel, mit dem wiederum neue Abdrücke in andere Stempelmateriale abgeformt werden können. Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, deren Ziel die Untersuchung der kleinsten übertragbaren Strukturen mit Ormostamp war.

Als Vorlage wurde die in Kapitel 4.3.2.4 vorgestellte Balkenmatrix verwendet, da ein großer Bereich an Strukturbreiten von diesem Design abgedeckt wird. Die Prozessparameter werden aus den Prozessrichtlinien des Herstellers übernommen und gegebenenfalls angepasst. Als Prägegerät wird der Mask Aligner MJB3 verwendet, der das für das Härten notwendige UV-Licht bereitstellt und über die z-Achse des Gerätes einen ausreichenden, aber minder definierten, Anpressdruck zwischen Master und Substrat ermöglicht.

Am Anfang der Prozessfolge (siehe Tabelle 4.15) steht die gründliche Reinigung des Glassubstrates durch O<sub>2</sub>-Veraschen und anschließendes Spülen in Aceton und Isopropanol. Für eine nachfolgende gute Haftung des Ormostamps auf Glas wird dieses vorab mit einem auf das Stempelmaterial angepasste Haftmittel „Ormoprime“ (*micro resist technology GmbH*) beschichtet, durch Schleuderbeschichtung aufgebracht und ausgeheizt. Anschließend wird auf die Haftschrift durch Schleuderbeschichtung Ormostamp auf das Glassubstrat mit einer resultierenden

1	<b>O<sub>2</sub>-Veraschen</b>	10 min @ 300 W
	<b>Ormoprime</b>	60s @ 4000 RPM
	<b>Hardbake</b>	5 min @ 150 °C
2	<b>Ormostamp</b>	30 s @ 3000 RPM
	<b>Softbake</b>	2 min @ 80 °C
	<b>UVL MJB3</b>	1,5 min
	<b>Hardbake</b>	10 min @ 130 °C

Tabelle 4.15: Prozessparameter eines Imprintprozesses mit Ormostamp.

Schichtdicke von 9-11  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Da das ausgehärtete Stempelmateriale keine Möglichkeit einer weiteren Strukturierung z. B. mit Säure bietet, konnte die tatsächliche Schichtdicke nicht nachgewiesen werden. Um die Homogenität des Ormostamp-Films und die Adhäsion zum Substrat zu erhöhen, wird dieses einem Softbackschrift unterzogen.

Anschließend wird das Substrat mit einem Tropfen Fotolack auf einem Glaswafer befestigt, der in die Maskenhalterung des MJB3 eingesetzt wird. Dabei liegt der Master am Probenteller auf. Dadurch kann das UV-Licht ungehindert durch alle Schichten bis zum Ormostamp durchdringen. Der Master wird durch den Hebemechanismus des Probentellers in Kontakt mit der auf dem Substrat aufgetragenen Ormostamp-Schicht gebracht, wobei das Mikroskop des MJB3 eine Sichtkontrolle der Position ermöglicht. Die bei einer Wellenlänge von 365 nm zum Aushärten benötigte Lichtdosis von  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  wird von der Quecksilberdampfampe des MJB3 mit einer Intensität von  $12 \text{ mW/cm}^2$  innerhalb von 1,5 min erreicht. Für eine Erhöhung der Stabilität wird die Einheit von Master und Substrat einem weiteren Backschritt unterzogen, nach welchem Master und Substrat mechanisch voneinander getrennt werden. Aufgrund der schon angesprochenen Stabilität des ausgehärteten Materials wurde der Arbeitsplatz mit Aluminiumfolie ausgekleidet.

Der entstandene Abdruck wurde, ebenso wie der Master vor der Abformung, mit einem AFM vermessen und beide Aufnahmen miteinander verglichen (siehe Abbildung 4.24). Wie aus beiden Bildern zu erkennen ist, wurde die gesamte Struktur des Masters inklusiver aller Artefakte abgeformt. Die Auflösung der übertragbaren Strukturen ist somit in erster Linie durch die verwendete Vorlage begrenzt, wobei Strukturen in der Größenordnung von 20 nm problemlos mit dem eben gezeigten Prozess übertragen werden können. Die Strukturen des Abdrucks weisen eine um 15 % niedrigere Höhe als die Vorlage auf, da das Imprintmaterial während des Aushärtens einer Schrumpfung unterliegt. Eine Untersuchung der veränderten Strukturbreite ist mit dem AFM aufgrund des angesprochenen Flankenfehlers nicht möglich (siehe Kapitel 2.8.3). Eine detaillierte Analyse der Struktur ist in Kapitel 4.5.4 angeführt.

Weitere Erfahrungen während des Prozesses betreffen die Schwierigkeiten der mechanischen Trennung des Masters vom Imprint. Da der verwendete MJB3 kein spezielles NIL-System ist, musste diese Trennung manuell durchgeführt werden. Dieses manuelle Ablösen hatte relativ häufig eine Beschädigung oder Zerstörung der Vorlage zur Folge. Durch Prozessoptimierung hat sich gezeigt, dass durch eine 45°-Versetzung von Master und Substrat gleicher Größe das Risiko der Zerstörung des Masters deutlich minimiert wird. Eine zerstörungsfreie Trennung ist möglich, da die Ecken beider Proben für eine Kraftanwendung während des manuellen Ablöses

freigelegt sind. Im Verhältnis dazu zerbricht ein großflächig aufliegender Master, der von einem großen Substrat gehoben werden muss, deutlich öfter. Eine Optimierung des Prozesses zeigt, dass die Trennung gleich nach dem Backschritt zu empfehlen ist, da das noch erhitzte Imprintmaterial das Ablösen erleichtert.

Weiteres Potential zu Verbesserungen des Prozesses ist hauptsächlich durch die Verwendung eines dezidierten NIL-Systems (Hersteller z. B. *SÜSS MicroTec AG* oder *EV Group GmbH*) gegeben, das eine Einstellung von Anpress-, Ablösedruck und Abformdauer ermöglicht. Eine Abformung unter definierten Druck erlaubt das kontrollierte Erreichen einer gewünschten Restschichtdicke. Die Abformung findet in einem solchen System in einem Vakuum statt, wodurch die anschließende Schrumpfung des Imprintmaterials reduziert wird. Ebenfalls wird die Anwendung von vertikaler Ausrichtung von Master und Substratoberfläche ermöglicht, wodurch Strukturen parallel zu Substratoberfläche abgeformt werden können. Ein solches System war während dieser Arbeit nicht verfügbar.

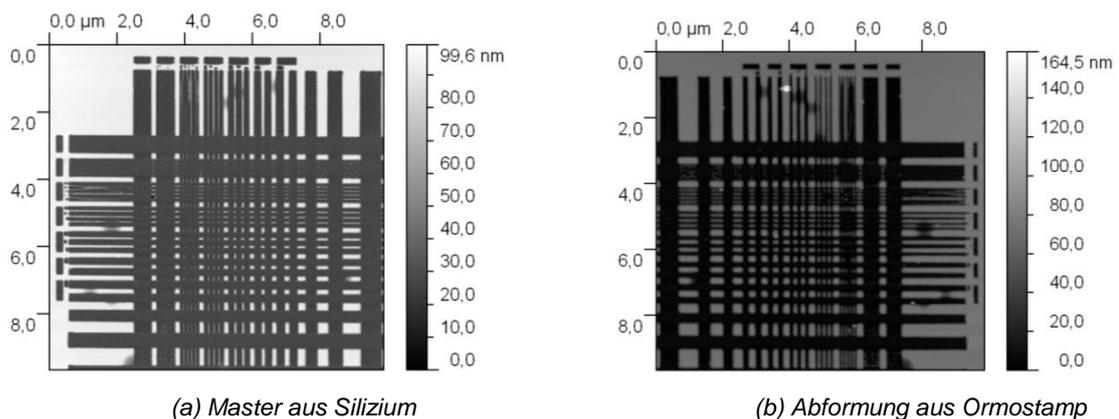


Abbildung 4.24: AFM-Abbildung eines Masters und der Abformung aus Ormostamp.

#### 4.5.2. Imprintprozess mit PDMS

Als Vergleich zu dem im vorigen Kapitel vorgestellten Hybridmaterialsystem wird soll hier die Anwendung von NIL durch Heißprägen untersucht werden. Das Ziel des Versuchs ist analog zu dem in Kapitel 4.5.1, das Potential von PDMS hinsichtlich der größtmöglichen Auflösung abzuschätzen.

Verwendet wurde das Silikon-Copolymer Sylgard 184, welches von der Firma *Dow Corning GmbH* produziert wird. Es ist ein PDMS und in einem 2-Komponentensystem als Basis und Härtemittel erhältlich. Im Unterschied zu Heißprägeprozessen mit Thermoplasten wird das Copolymer Sylgard vor der Abformung nicht aufgeheizt, da das zunächst flüssige Material erst unter Hitzeeinwirkung aushärtet. Dennoch wird dieses Material in dieser Arbeit den Heißprägeverfahren zugeordnet. Die abzubildende

Vorlage ist eine in Silizium geätzte Balkenmatrix, welche mit F13-TCS als ASL beschichtet ist und ein breites Spektrum an Strukturbreiten aufweist. Im Gegensatz zur NIL mit Ormostamp als Imprintmaterial ist der Prozess keine

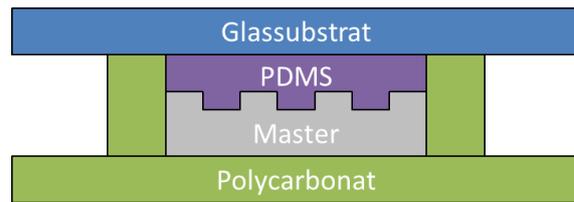
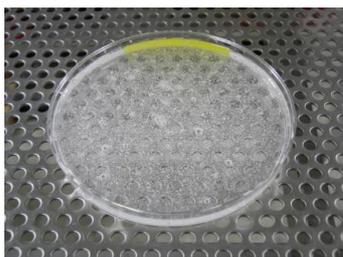


Abbildung 4.25: Schema von NIL mit PDMS.

Prägung in dem Sinn, dass der Master in eine auf einem Substrat aufgebraute Schicht gepresst wird, sondern der Master dient als Gußform und wird mit dem anfangs flüssigen PDMS ausgegossen. In Abbildung 4.25 ist der schematische Aufbau der Abformung dargestellt. Der Master wird auf einer Trägerplatte mit Umrandung (beides aus Polycarbonat) platziert und darauf ein kleines Volumen (wenige ml je nach Probengröße) PDMS aufgetropft. Als Träger für das PDMS nach dem Imprint dient ein Glasobjektträger, welcher schon vor dem Aushärten auf den Aufbau gelegt wird und dadurch während des Aushärtens fest mit dem Stempel verbunden wird.

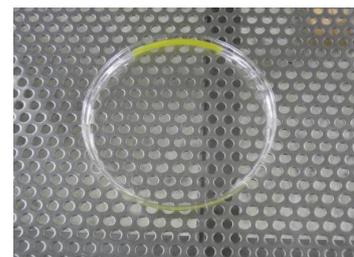
Das Komponentensystem Sylgard wird im Verhältnis 10 : 1 (Basis : Härter) angerührt, wodurch aufgrund der hohen Viskosität eine große Anzahl an Luftblasen in dem Polymer eingeschlossen werden. Diese lassen sich, wie in Abbildung 4.26 gezeigt wird, durch einen in einer Vakuumkammer erzeugten Unterdruck aus dem PDMS entfernen. Diese eingeschlossenen Luftblasen bilden zunächst einen dicken Schaumbelag auf dem Sylgard (siehe Abbildung 4.26 (b)). Wird die Kammer wieder belüftet, so platzen die Schaumblasen durch die rasche Druckänderung auf. Dieser Prozess wurde einige Male durchgeführt, um annähernd alle Luftblasen aus dem PDMS herauszulösen (siehe Abbildung 4.26 (c)). Ist das Sylgard von Lufteinschlüssen annähernd befreit, so kann dieses für die weitere Anwendung in eine Spritze aufgezogen werden. Der Masterstempel aus feinstrukturiertem Silizium wird auf einer Platte aus Polycarbonat positioniert, welches einerseits eine ausreichende thermische Stabilität aufweist und von dem sich zum anderen das PDMS nach dem Aushärten gut ablösen lässt. Eine Umrandung für den Master wird ebenfalls aus Polycarbonat gefertigt und um diesen positioniert, damit das Sylgard vor dem Verfestigen nicht



(a) Sylgard mit Lufteinschlüssen



(b) In Vakuumkammer



(c) von Lufteinschlüssen befreit

Abbildung 4.26: Vorbereitung des angerührten Sylgards um Lufteinschlüsse zu beseitigen.

verrinnt. Anschließend wird die Gußform bis an die Oberkante der Umrandung mit Sylgard ausgefüllt und ein in  $O_2$ -Plasma gereinigter Glasobjektträger darauf platziert. Die gesamte Anordnung wird in einem vorgeheizten Umluftofen zur Reaktion gebracht und mindestens 40 min bei 100 °C gehärtet. Nach dieser Backzeit werden die einzelnen Komponenten vorsichtig voneinander getrennt und der Stempel von überstehenden Randerhöhungen mit einem Skalpell befreit.

Der herausgearbeitete Stempel kann anschließend im AFM vermessen werden (siehe Abbildung 4.27). Eine weitere Nachtemperierung im Heißluftofen oder eine verlängerte Wartezeit trägt zur Stabilisierung des Materials bei und verbessert somit das Ergebnis der Messung. Prinzipiell liefert die Vermessung des sehr elastischen Materials PDMS mit AFM, aufgrund der hohen Flexibilität des Materials, ein relativ ungenaues Ergebnis. Deutlich zu erkennen ist dies an einer Differenz zwischen der in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gemessenen Zeile beim Abrastern, welche im optimalen Fall verschwindend gering sein sollte. Wie aus Abbildung 4.27 ersichtlich, liefert die Messung bei optimierter Wahl der Messparameter dennoch ein aussagekräftiges Ergebnis, welches für eine Beurteilung der Übertragungsqualität bei der NIL ausreichend ist. Es konnten in PDMS, ebenso wie bei der Lithografie mit Ormostamp, die dünnsten mit EBL geschriebenen Linien inklusive markanter Artefakte abgebildet werden. Eine weitere Untersuchung der Prozessergebnisse ist im Kapitel 4.5.5 angeführt.

Die Abformung eines Masters mit PDMS ist ein einfaches Verfahren für die Übertragung kleinster Strukturen im Nanometerbereich. Jedoch wirkt sich die lange Härtedauer nachteilig auf die Anwendung von NIL im industriellen Bereich aus. Diese kann durch eine Maximierung der verwendeten Härtetemperatur drastisch reduziert werden. Im Folgenden soll eine weitere Charakterisierung der unterschiedlichen

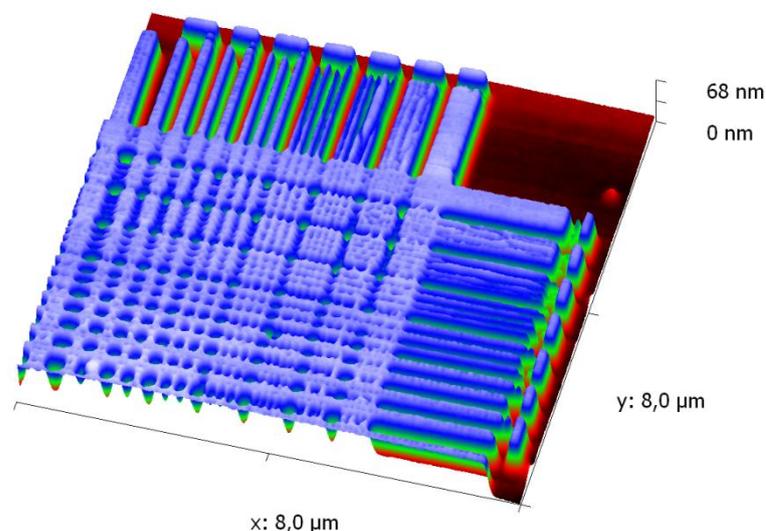


Abbildung 4.27: AFM-Abbildung der Abformung einer Balkenmatrix in PDMS.

Stempelmethoden aus den Erfahrungen der unterschiedlichen NIL-Experimente gezogen werden.

### 4.5.3. Vergleich Ormostamp und Sylgard

Die Resultate aus den vorangegangenen Stempelexperimenten mit Ormostamp und Sylgard sollen hier verglichen werden. Diese Gegenüberstellung wird in (i) die Eigenheiten der Prozesse im Speziellen und (ii) die Verwendung der Materialien im Allgemeinen gegliedert.

#### **4.5.3.1. Vergleich der Prozesse**

Der häufigste angeführte Nachteil der langen Härtedauer von Hot-Embossing-Prozessen erweist sich in der Praxis als weniger drastisch als angenommen, da der Belichtungsdauer von Ormostamp (1,5 min) selbst ein prozessrelevanter Backschritt von 10 min angeschlossen werden muss. Erlaubt der Hot-Embossing-Prozess hohe Temperaturen, so kann die verwendete Härtezeit von 30 min bei Temperaturen über 150 °C auf unter 10 min reduziert werden. Die während der Prozesse beobachtete größere Haftung zwischen Master und Ormostamp ist aufgrund des höheren Beschädigungsrisikos beim Ablösen des Masters als großer Nachteil anzusehen. Eine Prozessoptimierung hinsichtlich des verwendeten ASL konnte eine Verbesserung erzielen.

Die Trennung des Masters von Sylgard wird durch dessen Flexibilität begünstigt, wodurch dem Master eine höhere Lebensdauer gegeben ist. Für eine nachträgliche Vermessung des Imprints im AFM wirkt sich das flexible Material jedoch nachteilig aus. Deswegen ist den gemessenen Bildern ein größerer Abbildungsfehler anzurechnen.

Ebenfalls erwähnenswert sind die deutlich unterschiedlichen Produktkosten. Während Ormostamp als hoch spezialisierter Werkstoff produziert wird, ist PDMS ein sehr allgemein ausgerichteter Stoff, welcher in unterschiedlichen Prozessgebieten Anwendung findet (z. B. Vergießen von Bauteilen). Sylgard kann damit zu einem deutlich günstigeren Preis angeschafft werden.

#### **4.5.3.2. Vergleich der Materialien**

Aufgrund der verschiedenen Materialeigenschaften unterscheiden sich die Anwendungsgebiete der beiden Imprintmaterialien deutlich voneinander. Ormostamp ist wegen seiner hohen mechanischen Stabilität sehr gut für die Herstellung von Arbeitsstempeln geeignet. Abformungen von Ormostamp können für weitere UV-NIL-Prozesse verwendet werden. PDMS wiederum eignet sich aufgrund der hohen Elastizität als Arbeitsstempel für Micro-contact-printing ( $\mu$ CP). Beide Werkstoffe

können darüber hinaus für eine Vielzahl an weiteren Anwendungen eingesetzt werden. In Kapitel 4.6 wird die Verwendung von Sylgard für die Erzeugung von Mikrofluidikkanälen vorgestellt, welche durch die Übertragung einer in Silizium geätzten Struktur erzeugt werden.

Das ursprünglich vorgestellte Konzept von NIL (siehe Kapitel 2.7) mit der Strukturübertragung der gestempelten Struktur in das unter dem Imprintmaterial liegende Substrat kann weder mit Ormostamp noch mit Sylgard durchgeführt werden. Beide Materialien sind für Ätzprozess (z. B. RIE) nicht geeignet, da sie ausgesprochen ätzresistent sind. Ein möglicher Werkstoff für dieses Konzept wäre das organische Material „UVCur“ der Firma *micro resist technology GmbH*, welches durch O<sub>2</sub>-Plasma isotrop und rückstandsfrei geätzt werden kann. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit der vertikalen Ausrichtung des Masters auf die Substratoberfläche, welche für eine gleichmäßige Strukturübertragung in das Substrat unbedingt notwendig ist, wurde von dieser Prozessierungsvariante mit UVCur abgesehen.

Die Ergebnisse der Prägeexperimente wurden in den vorangegangenen Kapiteln rein qualitativ beurteilt, weswegen in den folgenden eine quantitative Methode zur Beurteilung des Erfolges einer Abformung untersucht werden soll.

#### 4.5.4. Verifikation des Prozesseserfolges

Der Erfolg einer Strukturübertragung mit NIL wird gewöhnlich durch Zählung von Defektdichten oder von gut abgeformten Strukturen abgeschätzt. Obwohl dieses Verfahren eine quantitative Aussage über den Prozesseserfolg liefert, fließen viele Aspekte der Abformungsgüte der übertragenen Strukturen nicht in eine simple zahlenmäßige Evaluation mit ein. Aus diesem Grund soll die Möglichkeit einer qualitativen Einschätzung der Strukturübertragung mithilfe des Vergleiches von AFM-Messungen untersucht werden. Dazu werden Methoden betrachtet, die es ermöglichen, die Ähnlichkeit zweier AFM-Bilder in Form eines Wertes darzustellen. Dies sollte die Beurteilung einer gesamten Imprintserie gestatten.

Ausgegangen wird von den AFM-Messungen des Masters und eines Imprints, welche in Form von zweidimensionalen Matrizen der Höhenverläufe vorliegen. Die Datenmatrix des Masters wird für die Datenauswertung horizontal gespiegelt und invertiert, um sie den Daten der Abformungen anzupassen. Diese Matrizen können ebenso als zweidimensionale Funktionen interpretiert werden, welche es zu vergleichen gilt. Zwei analytische Methoden wurden bestimmt, welche eine qualitative Beurteilung des Prozessergebnisses ermöglichen:

#### 4.5.4.1. Kreuzkorrelation

Die Kreuzkorrelationsfunktion zweier Signale dient zur Beschreibung der Ähnlichkeit der Signale. Vergleichbar mit der Anwendung der Kreuzkorrelation in der Signalanalyse kann diese auf die AFM-Messungen angewendet werden, die als zweidimensionale Signale interpretiert werden. Die Kreuzkorrelation der reellwertigen Matrizen A (Dimension  $M_a \times N_a$ ) und B (Dimension  $M_b \times N_b$ ) wird folgendermaßen berechnet:

$$C(i, j) = \sum_{m=0}^{(M_a-1)} \sum_{n=0}^{(N_a-1)} A(m, n) \cdot B(m + i, n + j) \quad (4.4)$$

mit  $-M_b < i < M_a$  und  $-N_b < j < N_a$ .

Das Ergebnis selbst ist eine Matrix mit der Dimension  $(M_a+M_b-1) \times (N_a+N_b-1)$ . Die Kreuzkorrelation weist ein Maximum an der Position auf, an der die Verschiebung der beiden Bilder am geringsten und somit die größte Ähnlichkeit zwischen Stempel und Abdruck gegeben ist. Der Wert der Kreuzkorrelation in einem Punkt  $(i, j)$  wird durch die Summe der elementweisen Multiplikationen der Werte der Matrix mit denen der um  $i/j$ -verschobenen Matrix B berechnet. Bezogen auf das Maximum der Autokorrelation des Stempels kann vom Maximalwert der Kreuzkorrelation folgende Aussage über den Erfolg der Strukturübertragung getroffen werden: Je geringer die Differenz der beiden Werte, umso ähnlicher sind Master und Imprint. Ein Nachteil dieser Methode tritt beim Vorkommen von Strukturüberhöhungen des Imprints auf, was durch Randüberhöhungen häufig vorkommt. Diese führen aufgrund der Multiplikation mit dem Master zu einer Erhöhung des Maximalwertes und können dadurch andere Fehler, die den Maximalwert reduzieren, kompensieren. Somit fließen diese Fehler nicht in das Endresultat ein und verfälschen das Ergebnis.

#### 4.5.4.2. Differenzwertbildung

Eine andere Methode ist durch die Anwendung der Differenzwertbildung gegeben. Ähnlich wie bei der Kreuzkorrelation wird eine Überlagerungsmatrix gebildet, wobei diese nicht die Summe von elementweisen Multiplikationen, sondern von deren absoluten Differenzen beinhaltet. Die Differenzwertbildung der reellwertigen Matrizen A (Dimension  $M_a \times N_a$ ) und B (Dimension  $M_b \times N_b$ ) kann folgendermaßen berechnet werden:

$$D(i, j) = \sum_{m=0}^{(M_a-1)} \sum_{n=0}^{(N_a-1)} \text{abs}(A(m, n) - B(m + i, n + j)) \quad (4.5)$$

mit  $-Mb < i < Ma$  und  $-Nb < j < Na$ , wobei das Ergebnis selbst eine Matrix mit der Dimension  $(Ma+Mb-1) \times (Na+Nb-1)$  ist. Die entstandene Matrix weist das Minimum an der Stelle auf, an der die Summe der Höhendifferenzen von Master und Imprint am geringsten und dadurch die größte Ähnlichkeit zwischen den beiden gegeben ist. Der Minimalwert wird durch die Summe der absoluten Differenzen gebildet, wodurch sowohl negative als auch positive Abweichungen zu einer Erhöhung des Wertes führen.

Im direkten Vergleich wird erwartet, dass sich die Differenzwertbildung gegenüber der Kreuzkorrelation als geeignetere Methode erweist. Der Grund dafür ist, dass sich bei der Differenzwertbildung asymmetrische Fehler nicht aufheben, sondern gleichermaßen zu einer Verschlechterung des Ergebnisses (Erhöhung des Minimalwertes) führen. Ebenso nimmt die Rechendauer weniger Zeit in Anspruch, da Differenzen schneller als Multiplikationen gebildet werden können und für die vollständige Berechnung zweier  $1024 \times 1024$  Matrizen ungefähr  $10^{12}$  Rechenschritte notwendig sind. Dies ist jedoch nicht notwendig, da durch sinnvolles Abwägen die Berechnung der Überlagerungsmatrix auf einen geringen Bereich eingegrenzt werden kann.

Neben dem direkten Vergleich der analytischen Methoden ist auf den Messfehler der eigentlichen AFM-Messung hinzuweisen. Die erhaltenen Höhenwerte müssen vom Benutzer basislinienkorrigiert werden. Dies ist notwendig, da ein oftmals nichtlinearer Messfehler in beiden Dimensionen in das Messergebnis eingeht, was zu einer Verzerrung des Ergebnisses führt. Weiters fließt der in Kapitel 2.8 vorgestellte Flankenfehler je nach gemessener Struktur unterschiedlich in das Ergebnis der Methoden ein. Um die Anwendbarkeit der Methoden zu prüfen, sollten diese im nachfolgenden Kapitel auf einer Imprintserie angewendet werden.

#### 4.5.5. Serie von Imprints mit Sylgard

Die im vorigen Kapitel vorgestellten analytischen Beurteilungsmethoden für den Prozesserfolg eines NIL-Prozesses sollten auf eine selbst durchgeführte Imprintserie angewandt und verglichen werden. Zu diesem Zweck wurde eine kurze Imprintserie durchgeführt, danach Stempel und Imprint mit dem AFM vermessen.

Als abzubildender Master wird eine Balkenmatrix nach Kapitel 4.3.2.4 verwendet, welche die Wiederfindung der gleichen Position auf unterschiedlichen Imprints für die AFM-Messung vereinfacht. Als Imprintmaterial wird Sylgard verwendet, da die Gefahr der Zerstörung des Masters geringer ist als bei Ormostamp. Die verwendeten Prozessparameter sind die aus Kapitel 4.5.2 übernommenen Werte für einen Heißpräge-Prozess mit Sylgard, der für die Herstellung von sechs Abformungen verwendet wurde. Nach erfolgter Strukturübertragung auf mehrere Imprints werden

diese mit AFM vermessen und anschließend mit den, vor den Abformungen aufgenommenen, Messwerten des Masters vergleichen. Die Berechnung der Kreuzkorrelation und Differenzwertbildung erfolgte in MATLAB, dessen Programmcode in Anhang E angeführt ist.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 dargestellt und zeigen die Verläufe der Imprintserie als (a) Maximalwert der Kreuzkorrelation und als (b) Minimalwert der Differenzwertbildung. Der Verlauf der Kreuzkorrelationsfolge weist als Imprint „Nummer 0“ den Maximalwert der Autokorrelationsmatrix auf, welcher als Bezugspunkt für die anderen Werte gilt. Dieser erste Wert fehlt in der Differenzwertfolge, da der Differenzwert mit dem Stempel selber den Wert „0“ ergibt und im semilogarithmischen Maßstab nicht darstellbar ist. Beide Verläufe weisen eine Tendenz zu einer Verschlechterung des Prozessergebnisses auf, welche jedoch in beiden Fällen nicht monoton ist.

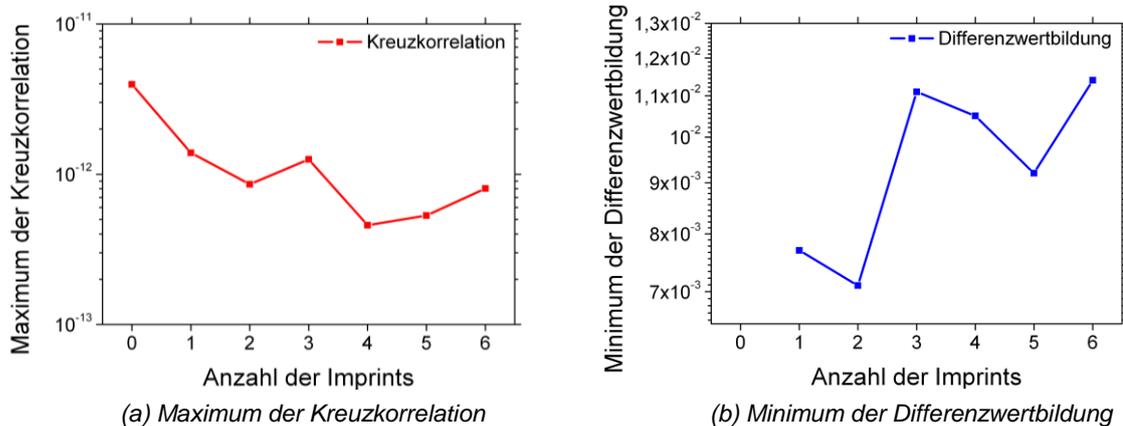


Abbildung 4.28: Analytische Auswertung einer Stempelserie mit Sylgard mit  
(a) Kreuzkorrelation und (b) Differenzwertbildung.

Die Verläufe der Werte liefern unterschiedliche Rückschlüsse auf die Qualität der zugehörigen Abformungen. Beispielhaft ist der Imprint „Nummer 3“ zu erwähnen, welcher laut Kreuzkorrelationsmethode ein besseres Prozessergebnis als der vorhergehende Imprint liefert. Gemäß Differenzwertmethode weist diese Abformung jedoch eine deutlich größere Abweichung zu der Vorlage auf. Wie im Kapitel 4.5.4 beschrieben, kann dies durch eine Strukturüberhöhung des Imprints im Verhältnis zum Master auftreten, wodurch das Maximum der Kreuzkorrelation erhöht und ein anderer Fehler kompensiert wird. Bei beiden Methoden ist jedoch die Tendenz zu einer Verschlechterung des Prozessergebnisses mit fortschreitender Anzahl der durchgeführten Imprints zu erkennen.

Zu beachten ist jedoch die Fehleranfälligkeit der Messmethode. Zusätzlich zu den im letzten Kapitel angesprochenen Fehlerquellen durch die notwendige Basislinienkorrektur der Messdaten durch den Benutzer und die asymmetrischen

Flankenfehler, die durch das Messprinzip von AFM bedingt sind, kommt noch das Wechseln der AFM-Spitzen. Durch den in der Praxis auftretenden Materialverschleiß und das Verschmutzen der AFM-Spitze während des Messvorganges ist es unvermeidlich, diese nach kurzer Messzeit zu wechseln. Da AFM-Spitzen bereits herstellungsbedingt leicht geometrische Unterschiede aufweisen, werden diese in den gemessenen Daten mit abgebildet und vermindern die Genauigkeit der Qualitätsanalyse.

Darüber hinaus beträgt die reine Messdauer für eine AFM-Abbildung mit 1024 x 1024 Pixel ungefähr eine halbe Stunde, welche zusätzlich durch das Probenwechseln, neu Ausrichten des Scankopfes und Einstellen des AFMs verlängert wird. Das Aufnehmen einer Messreihe mit AFM ist somit ein zu langsamer Prozess, der nicht neben einer industriellen NIL-Fertigung mit hohem Abformdurchsatz mitlaufen kann. Einzelne AFM-Messungen können jedoch verwendet werden, um in der Entwicklungs- oder Forschungsphase Rückschlüsse auf das Prozessergebnis zu liefern.

Nach der Untersuchung der einzelnen Prozessschritte eines NIL-Ablaufes sollen diese auf einem integrierten Prozessablauf angewendet werden. Mit den zuvor beschriebenen Prozessschritten soll exemplarisch die NIL-Herstellung eines funktionsfähigen Mikrofluidikmischers demonstriert werden.

## 4.6. Imprint von Mikrofluidikkanälen

### 4.6.1. Einleitung

Die Mikrofluidik umfasst Fluidikbauteile und –methoden, die Strukturgrößen unterhalb der Millimeterskala aufweisen. Die Minimierung der verwendeten Flüssigkeitsmenge ermöglicht effiziente Anwendungen im Bereich der Bio- und Medizintechnik, aber ebenso in der Sensortechnik. Für die Entwicklung von Mikrofluidikdesigns ist zu beachten, dass sich Flüssigkeiten in Kanälen mit Dimensionen im  $\mu\text{m}$ -Bereich anders verhalten als in makroskopischen Designs. Aus diesem Grund mussten für die Mikrofluidik viele funktionale Elemente (Mischer, Pumpe, ...) neu entwickelt werden. Für den Nachweis der praktischen Umsetzung von NIL im Bereich der Mikrofluidik wurde eine Mischerstruktur für zwei Flüssigkeiten gefertigt, die mit den in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Methoden hergestellt wurde.

In makroskopischen Systemen findet die Durchmischung durch turbulente Strömungen statt. Mit zunehmender Verkleinerung des Kanaldurchmessers wird die Ausbildung von Turbulenzen verhindert und es erfolgt ein Übergang zu laminarer

Strömung. Die Abschätzung des vorherrschenden Strömungsverhaltens in abgeschlossenen Räumen ist durch die Reynolds-Zahl gegeben. Diese berechnet sich aus:

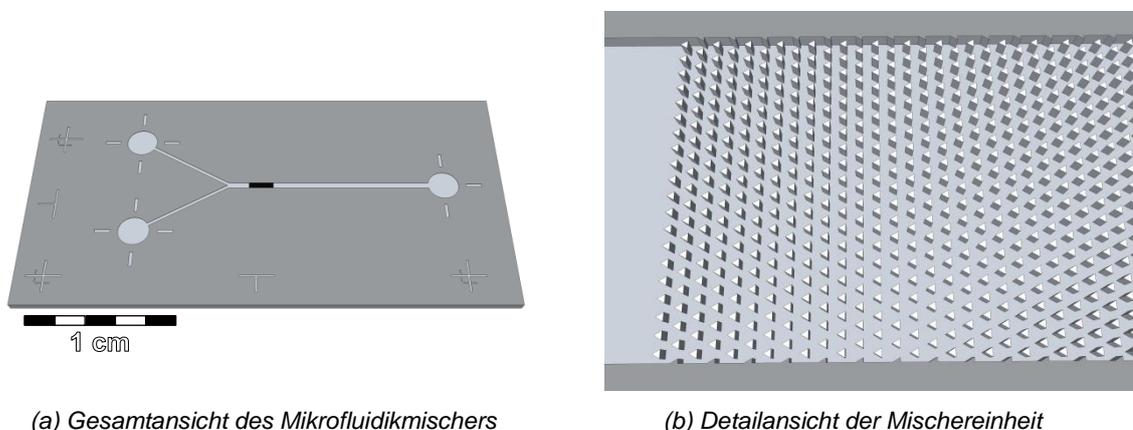
$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \quad (4.6)$$

mit der Dichte  $\rho$ , der Strömungsgeschwindigkeit  $v$ , der charakteristischen Länge  $d$  und der charakteristischen dynamischen Viskosität  $\eta$ . Die charakteristische Länge ist im Fall von röhrenartigen Kanälen der Kanaldurchmesser. Man unterscheidet zwischen drei Strömungsverhalten:

- $Re < 2300$ : Laminare Strömung
- $Re \approx 2300$ : Übergangsbereich der Strömungsverhalten
- $Re > 2300$ : Turbulente Strömung

Turbulentes Verhalten weist eine Flüssigkeit nur dann auf, wenn die Reynolds-Zahl deutlich über einem Wert von 2300 liegt. Um diesen zu überschreiten, sind bei Kanälen mit 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser bereits Strömungsgeschwindigkeiten von über 23 m/s vonnöten, die in Mikrofluidikkanälen nur sehr schwer erreicht werden können. Da es durch die Ausbildung von laminarer Strömung zu keiner turbulenten Durchmischung kommt, sondern diese nur durch Diffusion stattfindet, muss die Vermischung zweier wässriger Flüssigkeiten durch geeignete Strukturen unterstützt werden. Eine Aufteilung in kleine, nebeneinander fließende Ströme ist deshalb vorteilhaft und wurde in [85] und [86] bereits nachgewiesen.

Für das Design des Mischers wurde der in Abbildung 4.29 gezeigte Aufbau gewählt. Die Zuleitung der zwei Flüssigkeiten erfolgt jeweils getrennt durch 200  $\mu\text{m}$  breite Kanäle, die in einem Winkel von 60° zusammentreffen und in einem 400  $\mu\text{m}$  breiten Kanal gemeinsam weitergeführt werden. Nach kurzer Flussstrecke treffen die Flüssigkeiten auf eine Anordnung von gleichseitigen Dreiecken mit einer Seitenlänge von 10  $\mu\text{m}$ , die gegen die Flussrichtung ausgerichtet sind. Diese kaskadenförmigen



(a) Gesamtansicht des Mikrofluidikmischers

(b) Detailansicht der Mischereinheit

Abbildung 4.29: (a) Gesamtansicht und (b) Detailausschnitt des schematischen Designs des Mikrofluidikmischers.

Strukturen sollten zu einer stufenweisen Auftrennung der laminaren Ströme und der Vermischung der beiden Flüssigkeiten führen.

Die Kanäle und Strukturen des Mischers wurden mit Sylgard abgeformt und mit einem Glassubstrat abgedeckt, sodass

sich ein geschlossener Kanal ergibt (siehe Abbildung 4.30). Die Zu- und Ableitung erfolgte durch in das Deckglas vorgebohrte Löcher ( $\varnothing$  0,8 mm). Die Vorlage der Kanäle wurde als invertiertes Design der in Abbildung 4.29 gezeigten Struktur zur weiteren Abformung als Master in Silizium prozessiert. Dabei kamen die in Kapitel 4.3 untersuchten Herstellungstechniken zum Einsatz.

Die Lithografie der Kanäle und Mischstrukturen wurde mit einem Mix-And-Match-Prozess durchgeführt, der die Techniken von UVL und EBL miteinander vereint. Der EBL-Lack AR-N7500-18 der Firma *ALLRESIST GmbH* kann mit UVL belichtet und vor dem Entwicklungsschritt mit EBL noch weiter feinstrukturiert werden. Dies ermöglichte eine rasche Belichtung von großflächigen Kanalstrukturen und in kleinen Bereichen die hoch aufgelösten mit EBL belichteten Mischerstrukturen. Zu diesem Zweck war eine Vorstrukturierung mit Positionsmarkierungen notwendig, an welchen die UVL und EBL ausgerichtet wurden.

#### 4.6.2. Herstellung des Masters

Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte für die Fertigung des Masters beschrieben, die in Tabelle 4.16 zusammengefasst sind. Der Prozessablauf ist in einzelne Prozessgruppen nach Bereichen wie folgt gegliedert:

1. Fotolithografie der Positionsmarkierungen
2. Sputterabscheidung von Chrom für Positionsmarkierungen mit Lift-Off
3. Belackern mit Mix-And-Match-Lack und UVL der Kanalstrukturen
4. EBL der Mischerstrukturen und Entwickeln
5. Sputterabscheidung von Chrom für Hartmaske mit Lift-Off

„Prozessgruppe 1“ umfasst die Arbeitsschritte für die Lithografie der Positionsmarkierungen, die mit dem Umkehrlack AZ 5214 und den in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Prozessparametern durchgeführt wurden. Als erste Fotomaske wurde der in Abbildung 4.31 (a) dargestellte Ausschnitt der entworfenen Maske verwendet, wodurch die Positionskreuze vom Fotolack befreit werden.

In „Prozessgruppe 2“ folgte die Beschichtung der freigelegten Strukturen durch einen Sputterprozess mit Chrom und anschließendem Lift-Off in Aceton im

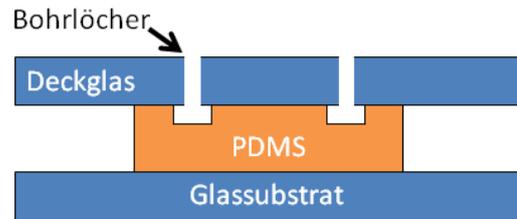


Abbildung 4.30: Schematischer Querschnitt durch die Struktur des Mikrofluidik-Mischers.

Ultraschallbad. Die erzeugten Chrom-Strukturen sind Positionsmarkierungen für die Lithografie und dienen ausschließlich als Kontrastmaterial zum Silizium während nachfolgender UVL und EBL. Für spätere Ätzprozesse hatten sie keine Relevanz.

Nach erfolgter Herstellung der Positionsmarker folgte in „Prozessgruppe 3“ die Beschichtung der Probe mit dem Mix-And-Match-Lack AR-N7500-18. Der Lack wird als 400 nm dicke Schicht aufgetragen und anschließend erfolgt die Belichtung durch UVL mit der Maske für die Mikrofluidikkanäle und der scheibenförmigen Bereiche für die Zu- und Ableitungen. Abbildung 4.31 (b) zeigt das Negativbild der verwendeten Maske mit 200 µm breiten Zu- und 400 µm breiten Ableitungen. Der Lack verhält sich nach diesem Schema unter UVL als Negativresist, wodurch der Lack im Bereich der belichteten Kanäle löslich wird.

Anschließend an die UVL-Belichtung wurde die belichtete Probe in

1	<b>O<sub>2</sub>-Veraschen</b>	10 min @ 300 W
	<b>Ausheizen</b>	5 min @ 170 °C
	<b>Belacken AZ 5214</b>	35 s @ 4000 RPM
	<b>Prebake</b>	60 s @ 100 °C
	<b>Belichten MJB3</b>	3,5 s
	<b>Umkehrbacken</b>	60 s @ 120 °C
	<b>Umkehrbelichten</b>	13,5 s
	<b>Entwickeln MIF726</b>	70 s
2	<b>Cr-Sputtern</b>	4x 60 s @ 100 W
	<b>Ultraschallbad</b>	5 min @ Stufe 3
3	<b>Ausheizen</b>	5 min @ 170 °C
	<b>Belacken AR-N7500-18</b>	35s @ 4000 RPM
	<b>Prebake</b>	60 s @ 85 °C
	<b>Belichten MJB3</b>	8 s
4	<b>Extraktionsspannung</b>	30 kV
	<b>Arbeitsabstand</b>	7 mm
	<b>Apertur</b>	30 µm
	<b>Elektronenstrom</b>	323,82pA
	<b>Write Field</b>	500 µm
	<b>Belichtungsdosis</b>	60 µC/cm <sup>2</sup>
	<b>Schrittweite</b>	100 nm
	<b>Postbake</b>	2 min @ 85 °C
	<b>Entwickler Verdünnung</b>	4 : 5
	<b>Entwicklungsdauer</b>	90 s
5	<b>Cr-Sputtern</b>	4x 60 s @ 100 W
	<b>Ultraschallbad</b>	5 min @ Stufe 3

Tabelle 4.16: UVL- und EBL-Prozessparameter für die Belichtung der Mischerstruktur.

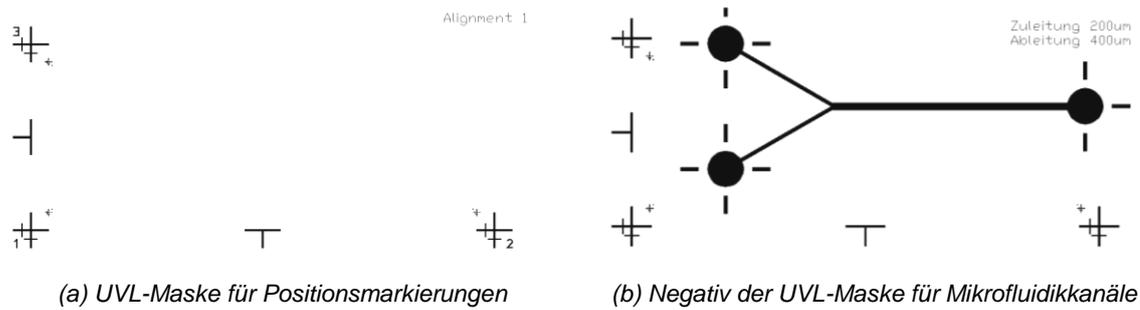


Abbildung 4.31: UVL-Masken (Vergrößert im Maßstab 2,5 : 1) für (a) Positionierungsmarkierungen und (b) Mikrofluidikkanäle.

„Prozessgruppe 4“ mit EBL weiter prozessiert. Die Prozessparameter leiten sich aus den in Kapitel 4.3 erarbeiteten und optimierten Prozessen ab, wobei unter Einwirkung des Elektronenstrahles durch UVL belichtete Bereiche wieder unlöslich werden. Auf diese Weise wurden in die belichteten Kanäle Mischerstrukturen nach Abbildung 4.32 geschrieben. Nach erfolgter Belichtung erfolgte die Entwicklung des auf Novolak basierenden Lackes in dem, schon für AZ 5214 Lack verwendeten, mit Wasser verdünnten Entwickler AZ MIF 726.

Die fertig lithografierte Probe wurde in der abschließenden „Prozessgruppe 5“ mit einer Metallmaske für die anschließende Strukturübertragung durch RIE beschichtet. Diese wurde in einem Lift-Off-Prozess durch Sputterabscheidung von Chrom und anschließendem Lift-Off im Ultraschallbad hergestellt.

Die Kanäle sollten mit ungefähr 50 µm Kanaltiefe einen ausreichenden Flussquerschnitt erreichen, um eine geplante Flussgeschwindigkeit von 1 mm/s zu erreichen ohne zu hohen Druck anlegen zu müssen. Um mit RIE die Strukturen mit hohem Aspektverhältnis möglichst anisotrop so tief ätzen, wurde auf einen Cryo-Prozess an der RIE zurückgegriffen. Dieser Ätzprozess wurde bereits in einer abgeschlossenen Diplomarbeit des Institutes beschrieben [87]. Die Parameter des Cryo-Prozesses sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst. Die Ätzrate des Prozesses wurde durch eine Testreihe bestimmt und ist ebenfalls in Tabelle 4.17 angegeben. Die

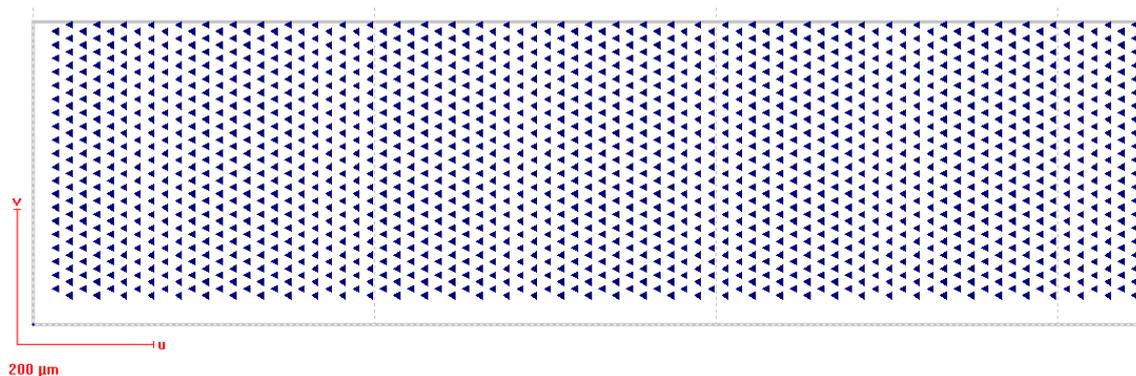


Abbildung 4.32: Design für die EBL-Erzeugung von Mischerstrukturen.

belichtete Probe wurde für den Cryo-Prozess mit Fotolack auf einen Trägerwafer aus Silizium geklebt, der eine ausreichende Wärmeabfuhr der während des Ätzens entstehenden Prozesswärme ermöglichte. Für die nachfolgende Abformung wurden mehrere Master mit unterschiedlicher Strukturtiefe (40 – 80  $\mu\text{m}$ ) gefertigt.

<b>Startdruck</b>	35 mTorr	<b>RF-Leistung</b>	25 W
<b>Prozessdruck</b>	10 mTorr	<b>ICP-Leistung</b>	240 W
<b>SF<sub>6</sub>-Fluss</b>	50 sccm	<b>Temperatur</b>	-118 °C
<b>O<sub>2</sub>-Fluss</b>	10 sccm	<b>Erreichte Ätzrate</b>	<b>2,25 <math>\mu\text{m}/\text{min}</math></b>

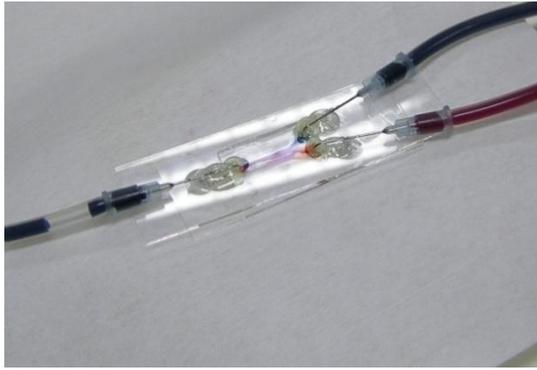
*Tabelle 4.17: Cryo-RIE-Parameter und erreichte Ätzrate für anisotropes Ätzen.*

#### 4.6.3. Übertragung der Kanäle in Sylgard und Einkapselung

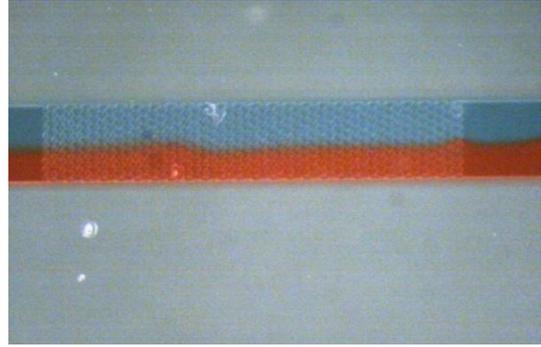
Mit dem in Kapitel 4.6.2 beschriebenen Prozess wurde ein Master hergestellt, der für die vielfache NIL-Abformung zu Verfügung stand. Vor der Abformung mit Sylgard wurde der Master mit der in Kapitel 4.4 untersuchten Antihafschicht F13-TCS beschichtet. Die Abformung in Sylgard erfolgte nach dem in Kapitel 4.5.2 vorgestellten Schema und lieferte einen Block aus Sylgard auf einem Glasobjektträger mit noch offenen Kanälen. Eine zweiter Glasobjektträger wurde als obere Abdeckung der Kanäle mit Öffnungen für Zu- und Ableitungen der Flüssigkeiten vorbereitet. Dazu wurden an den dafür vorgesehenen Zu- und Ableitungspunkten des Glasobjektträgers Löcher gebohrt und mit Spritzenkanülen bestückt, die flüssigkeitsdicht mit Epoxidharzkleber mit dem Substrat verklebt wurden. Um für eine ausreichende Haftung zwischen Stempel und Deckglas zu sorgen, wurde der Glasobjektträger für 10 Sekunden einem O<sub>2</sub>-Plasma im Verascher ausgesetzt, wodurch die Adhäsion von Sylgard zu Glas erhöht wurde. Anschließend wurden Stempel und Deckglas aufeinander ausgerichtet und in Kontakt gebracht. Dabei reichte die durch das Plasma erhöhte Adhäsion des Sylgard aus, um eine stabile, permanente Verbindung zwischen Stempel und Deckglas herzustellen. Fallweise Lufteinschlüsse zwischen Deckglas und Stempel konnten durch die Erzeugung eines Unterdrucks an den Spritzenkanülen entfernt werden. Durch diesen Fertigungsprozess konnte ein geschlossenes Mikrokanalsystem mit Anschlüssen für makroskopische Zu- und Abflüsse hergestellt werden.

#### 4.6.4. Aufbau und Ergebnisse

Die Zuleitung der zwei Flüssigkeiten erfolgte individuell über je einen Silikonschlauch, der an einen flüssigkeitsgefüllten offenen Behälter angeschlossen war (siehe Abbildung 4.33 (a)). Dieser wurde mit gefärbtem deionisiertem Wasser gefüllt und bewirkte durch hydrostatischen Druck den Fluss der Flüssigkeit. Durch Regulation



(a) Aufbau des Mikrofluidiksystems mit Zu- und Ableitungen

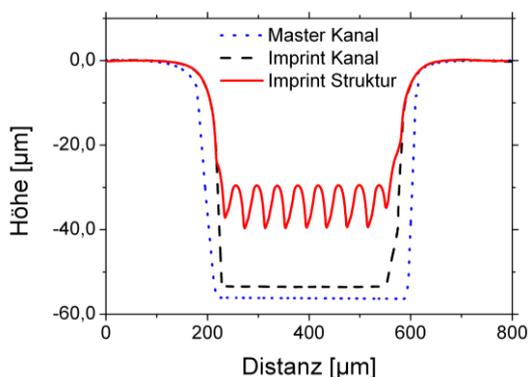


(b) Mikroskopbild des mit EBL strukturierten Mischbereiches

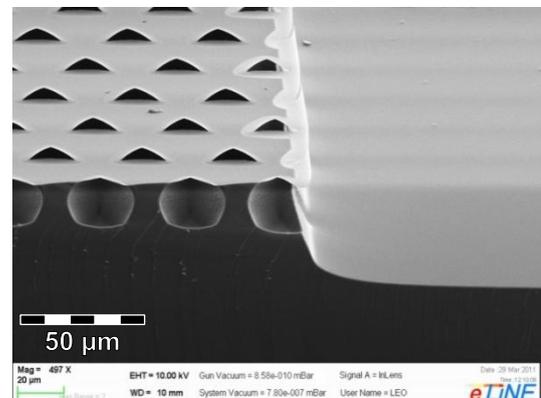
Abbildung 4.33: (a) Aufbau und (b) Ergebnis des Mikrofluidikmischers.

der Flüssigkeitsstände wurde die Fließgeschwindigkeit beider Zuleitungen festgelegt, die im Versuch innerhalb der 50  $\mu\text{m}$  tiefen Kanäle bei ungefähr 1 mm/s lag. Die Flüssigkeiten zeigten im Bereich der Mischstrukturen keine Änderung des Flusses und wiesen keine Tendenz auf, sich zu vermischen. Analoge Ergebnisse wurden mit anderen Proben erzielt, welche eine unterschiedliche Kanaltiefe von 40 und 80  $\mu\text{m}$  aufwiesen.

Der beobachtete Einfluss der Mischerstruktur war unerwarteterweise vernachlässigbar gering. Deshalb wurden die hergestellten Strukturen einer genaueren Analyse unterzogen. Eine Untersuchung der Stempel mit dem DEKTAK Profilometer lieferte das in Abbildung 4.34 (a) gezeigte Ergebnis. Dargestellt werden die Kanaltiefe des Masters und des Stempels und die Höhe der Mischstrukturen. Erkennbar ist einerseits die unkritische Schrumpfung ( $\sim 1\%$ ) des Stempelkanals im Verhältnis zum Master, zum anderen zeigt die Analyse eine nicht ausreichende Höhe der Mischstrukturen um die Deckglasplatte zu berühren. Dadurch konnten die durch den Kanal fließenden Flüssigkeiten von den Strukturen nur leicht beeinflusst über diese hinwegfließen, ohne in ihrem laminaren Fluss gestört zu werden. Dieses Phänomen



(a) Höhenprofil mit Dektak quer durch den Stempel im Bereich der Mischerstrukturen



(b) Querschnitt des Bereiches der Mischerstrukturen des Masters mit SEM

Abbildung 4.34: Untersuchung des Mikrofluidikstempels mit Dektak und des Masters mit SEM.

erklärte sich aus der SEM-Bild des Querschnittes eines Masters aus Abbildung 4.34 (b). Wie im abgebildeten Querschnitt deutlich zu erkennen ist, konnte nur ungefähr die halbe Ätztiefe der Mischstrukturen im Verhältnis zu der restlichen Oberfläche erzielt werden. Diese Abweichung der Ätzrate ist auf unterschiedliche geometrische Prozesseinflüsse der Struktur während des Ätzvorganges zurückzuführen. Während im Bereich der weitläufig zu ätzenden Fläche Prozesseinflüsse wie Redeposition, Zufuhr des Ätzgases und Abtransport der Ätzprodukte eine geringere Rolle spielen, fallen diese beim Ätzen von dichten oder kleinen Strukturen deutlicher ins Gewicht. Dieses Phänomen wurde bei der Entwicklung des Prozesses nicht berücksichtigt und führte zu einem unbefriedigenden Endergebnis. Eine Lösungsvariante um diesen Effekt zu beheben wäre die Anwendung von zwei separaten Ätzprozessen mit unterschiedlichen Ätzmasken für Kanäle und Mischerstrukturen.

Eine weitere Auffälligkeit der gemessenen SEM-Abbildungen ist eine deutliche Unterätzung der Strukturen, welche in den SEM-Bildern in Abbildung 4.35 herausgemessen wurde. Diese weist mit einer Unterätzung von einem Drittel der Ätztiefe eine deutliche Anisotropie des Ätzprozesses auf.

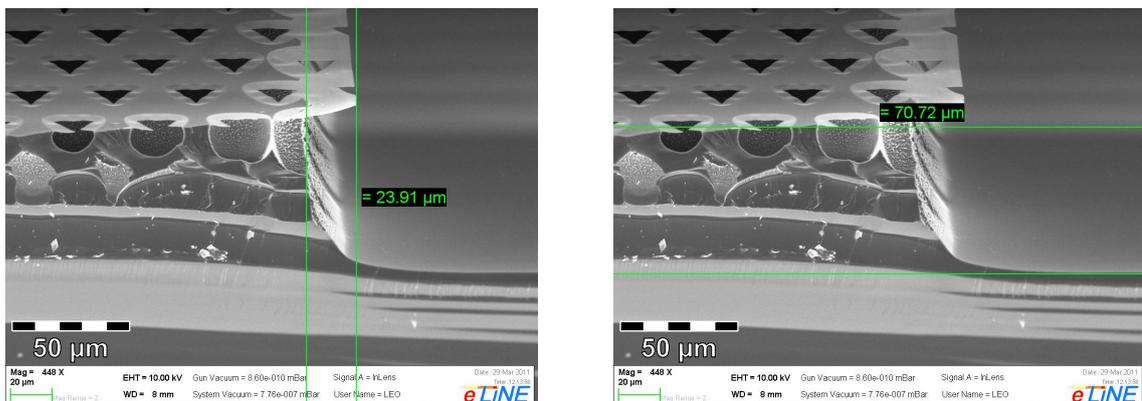


Abbildung 4.35: SEM-Abbildungen der unterätzten Mischstrukturen.

#### 4.6.5. Interpretation

Die Anwendung des Mix-And-Match-Prozesses ermöglichte für den gesamten Fertigungsablauf eine Reduktion der benötigten Arbeitsschritte. Die lithografische Strukturierung belegt die erfolgreiche Kombination von UVL und EBL. Jedoch war die Strukturübertragung mit RIE durch die geometrieabhängigen unterschiedlichen Ätzraten in den verschiedenen Strukturbereichen nicht zielführend. Eine mögliche Lösung des aufgetretenen Problems wäre die getrennte Ätzung der Kanäle und der Mischerstrukturen. Des Weiteren ist eine Optimierung des Ätzprozesses hinsichtlich der Reduzierung der Unterätzung, insbesondere bei den Mischerstrukturen, notwendig.

Die Strukturübertragung des Silizium-Masters in Sylgard hat mithilfe des ASL auch bei mehrmaliger Anwendung sehr gut funktioniert. Die Mischstrukturen wurden in der bestehenden Tiefe vollständig übertragen und hätten zu einem erfolgreichen Ergebnis führen können.

Große Probleme verursachte im Anfangsstadium der Entwicklung die Haftung zwischen Stempel und Deckglas. Zunächst wurde über Spritzen mit manuell angelegtem Druck die Flüssigkeit in den Mischer gespritzt, was einen enormen Druckanstieg zur Folge hatte. Die Anwendung einer Zwischenschicht mit Sylgard, die nach dem Aushärten der Kanäle zwischen Stempel und Deckglas aufgebracht wurde, führte zu unzureichenden Ergebnissen. Erst die Abwandlung des experimentellen Aufbaus und die Flüssigkeitszufuhr mit hydrostatischem Druck reduzierte den in den Kanälen wirkenden Druck auf ein ausreichendes Maß.

Das nicht erfolgreiche Endergebnis, das ein Resultat des nicht optimierten Fertigungsprozesses ist, soll nicht vom großen Potential der Strukturübertragung mit NIL ablenken. Der gefertigte Master kann in kurzer Zeit annähernd beliebig oft detailgetreu abgeformt werden. Eine tiefere Beschäftigung mit dem großen Feld der Mikrofluidik bringt Einblicke in die Strömungslehre und kann zu alternativen Designs führen, die das in diesem Versuch aufgetretene Problem umgehen würden.

## 5. Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, den Fertigungsprozess einer NIL-Abformung mit Herstellung eines Masters mit Elektronenstrahlithografie (EBL) zu untersuchen und einzelne Prozessaspekte der Fertigung zu analysieren. Die aus der Arbeit gewonnenen Erfahrungen werden im Folgenden zusammengefasst.

Die Herstellung eines Masters mit EBL und reaktiven Ionenätzen (RIE) weist, wie in dieser Arbeit demonstriert, großes Potential für die Herstellung von 20 nm Strukturen auf. Neben den untersuchten Einflüssen der Prozessparameter (u.a. Fokuseinstellung, Astigmatismuskorrektur) ist der korrekte Entwurf eines Belichtungsdesigns (inklusive Korrektur des Proximity-Effektes) ein kritischer Schritt im Fertigungsprozess eines Masters.

Die Analyse unterschiedlicher EBL-Designs (Punkt-, Balkenmatrix) ermöglichte Einblicke in den Zusammenhang zwischen Strukturgröße und Prozessparametern. Die Definition der Prozessparameter einer Fertigung muss in Abstimmung an das Design erfolgen und für jeden Zwischenschritt einzeln optimiert werden. Als wichtigste Parameter hinsichtlich einer Verbesserung der Auflösung wurden eine hohe Extraktionsspannung der Elektronen (30 kV), eine geringe Schichtdicke des EBL-Lackes (< 70 nm), eine optimale Fokussierung des Strahles und eine hohe Entwicklerverdünnung (1 : 3) erkannt.

Die Strukturübertragung des lithografisch erzeugten Musters in den Master mit RIE wurde für verschiedene Ätzmasken, im Hinblick auf die Fertigung von Strukturen unter 50 nm, untersucht. Das beste Resultat wurde durch die Verwendung von Lackmasken, wobei die Ausdehnung der zu ätzenden Bereiche das Prozessergebnis aufgrund der unterschiedlichen Ätzraten beeinflusste.

Es wurde eine Möglichkeit der Oberflächenbehandlung vorgestellt, um eine mit Lackresten kontaminierte und damit unbrauchbar gewordenen Master durch Plasma-Veraschung für weitere Prozessschritte aufzubereiten und so wieder verwendbar zu machen.

Die Abformung des Masters mit NIL wurde für ultraviolette Nanoimprintlithografie (UV-NIL) mit Ormostamp und für eine Variante von Heißprägen mit Sylgard untersucht. Dieser Prozess hat auch ohne spezielles NIL-Gerät sehr gute Erfolge geliefert. Ein anschließendes Zurückätzen des Stempelmaterials in das Substrat ohne vertikale Ausrichtung von Master und Substrat durch die Unterstützung eines Imprinters war

jedoch nicht möglich. Das geordnete Testmodell für die Untersuchung des Rückätzens konnte während der Projektlaufzeit nicht beschafft werden.

Die Beurteilung des Stempelergebnisses wurde durch analytischen Vergleich von AFM-Aufnahmen durchgeführt, wobei die Differenzwertbildung der ebenfalls untersuchten Kreuzkorrelation vorzuziehen ist. Die Zweckdienlichkeit dieser Methoden wurde anhand einer Imprintreihe nachgewiesen. Die Nachteile der Messungen mit AFM sind (i) die lange Dauer der einzelnen Aufnahmen und (ii) der nicht vermeidbare Flankenfehler aufgrund der Geometrie der Messspitze, welcher jedoch für symmetrische Strukturen zum Teil korrigiert werden kann.

Abschließend wurde die Anwendung des NIL-Prinzips für die Fertigung von Mikrofluidikbauteilen vorgestellt, indem ein Mischer für zwei Flüssigkeiten hergestellt wurde. Im Zuge der Prozessierung wurde das Mix-And-Match-Konzept für EBL angewendet, welches eine großflächige Belichtung einer Probe durch UVL und einzelnen Feinstrukturierungen durch EBL in wenigen Prozessschritten ermöglichte. Die Fertigung der Kanäle war durch NIL zu realisieren, jedoch war die Optimierung des Fertigungsprozesses der Diffusorstrukturen zu zeitintensiv. Es konnte durch Beispielstrukturen nachgewiesen werden, dass mit der relativ einfachen Methode der NIL und einem vorgefertigten Master, sehr rasch und ohne zusätzliche Ätzprozesse oder Waferbonden eine Vielzahl an Bauteilen durch Abformung gefertigt werden kann.

Die Ergebnisse der Arbeit haben aufgezeigt, dass NIL eine sehr leistungsfähige Methode zur Abformung von Strukturen ist, da in einem Prozessschritt sowohl sehr kleine als auch größere Strukturen zeitgleich abgeformt werden können. Das Potential und die Entwicklung von NIL versprechen eine große Bedeutung für die zukünftige Halbleitertechnologie und ebenso für andere Bereiche, wie z. B. die Sensorik.

# A. Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Electronics*, vol. 38, no. 8, 1965.
- [2] M. Switkes, R. R. Kunz, M. Rothschild, and R. F. Sinta, "Extending optics to 50 nm and beyond with immersion lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 21, no. 6, pp. 2794-2799, 2003.
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors. (22.03.2011) 2009 Edition. [Online]. <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>
- [4] International Technology Roadmap for Semiconductors. (22.03.2011) 2010 Update. [Online]. <http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/Home2010.htm>
- [5] R. F. Pease, "To charge or not to charge: 50 years of lithographic choices," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 28, no. 6, November 2010.
- [6] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," *Appl. Phys. Lett*, vol. 67, no. 21, pp. 3114-3116, 1995.
- [7] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, 2nd ed. Moskau, Russland: Elsevier, 1987.
- [8] M.L. Williams, R.F. Landel, and J.D. Ferry, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, pp. 3701-3707, 1955.
- [9] Malvern Instruments. (19.05.2011) Optimizing Rheology to Increase Dispersion, Colloidal and Emulsion Stability. [Online]. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleId=5543>
- [10] MicroChemicals GmbH. (3.5.2011) Image Reversal Photoresist, AZ 5214E. [Online]. [http://www.microchemicals.de/fotoresist/fotoresist\\_image\\_reversal\\_resists\\_de.html](http://www.microchemicals.de/fotoresist/fotoresist_image_reversal_resists_de.html)
- [11] micro resist technology GmbH, OrmoStamp, 19.05.2011, EG-Sicherheitsdatenblatt.
- [12] Dow Corning. (19.05.2011) Sylgard® 184 Silicone elastomer kit. [Online]. <http://www.dowcorning.com/applications/search/products/Details.aspx?prod=01064291&type=PROD>
- [13] Allresist GmbH. (19.05.2011) AR\_P631\_679. [Online]. [http://www.allresist.de/wMedia/pdf/wDeutsch/produkte\\_ebeamresist/AR\\_P631\\_679.pdf](http://www.allresist.de/wMedia/pdf/wDeutsch/produkte_ebeamresist/AR_P631_679.pdf)
- [14] J. R. Sheats and B. W. Smith, *MICROLITHOGRAPHY, Science and Technology*, MARCEL DEKKER INC., Ed. New York, USA, 1998.
- [15] Heinz D. Wanzenboeck et al., "Nanoimprint lithography stamp modification utilizing focused ion beams," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 27, no. 6, pp. 2679-2685, 2009.
- [16] W. Daumann. (31.3.2011) InP-Kurzkanal-Heterostruktur-Feldeffekttransistoren mit elektronenstrahldefinierten Gate-Kontakten. [Online]. <http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-5056/inhalt.htm>
- [17] G. Singh et al., "Hydrogen silsesquioxane (HSQ): A perfect negative tone resist for developing nanostructure patterns on a silicon platform," *Proceedings of SPIE*

- *The International Society for Optical Engineering*, p. 792715, 2011.
- [18] Wikipedia. (16.05.2011) Polymethylmethacrylat. [Online].  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Polymethylmethacrylat>
- [19] D. R. Robello. (16.05.2011) Chem 421: Introduction to Polymer Chemistry. [Online]. <http://chem.chem.rochester.edu/~chem421/polymod2.htm>
- [20] H. Kirchauer. (16.05.2011) Composition of DQN Resist. [Online].  
<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/kirchauer/node30.html>
- [21] S. Nordt, *Analytik von Novolak-Epoxidharzen für die Resistentwicklung in der Mikrosystemtechnik*. Darmstadt: Dissertation, 2010.
- [22] Allresist GmbH. (16.05.2011) AR-N 7500, 7520. [Online].  
<http://www.allresist.de/wDeutsch/produkte/EBeamResists/0040.php>
- [23] C. S. Wu, Y. Makiuchi, and C. D. Chen, "High-energy Electron Beam Lithography for Nanoscale Fabrication," in *Lithography*, Intech, Ed., 2010, ch. 13, pp. 241-266.
- [24] V. Sidorkin, A. van Run, A. van Langen-Suurling, A. Grigorescu, and E. van der Drift, "Towards 2-10 nm electron-beam lithography: A quantitative approach," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 805-809, 2008.
- [25] D. R. S. Cumming, S. Thoms, S. P. Beaumont, and J. M. R. Weaver, "Fabrication of 3 nm wires using 100 keV electron beam lithography and poly(methyl methacrylate) resist," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 3, pp. 322-324, 1996.
- [26] A. Schleunitz and H. Schiff, "Fabrication of 3D patterns with vertical and sloped sidewalls by grayscale electron-beam lithography and thermal annealing," *Microelectronic Engineering*, 2011, doi:10.1016/j.mee.2010.12.046.
- [27] G. Piaszenski et al., "3D structures for UV-NIL template fabrication with grayscale e-beam lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 945-948, 2007.
- [28] MEMS & Nanotechnology Exchange. (27.05.2011) Etching Processes. [Online].  
<http://www.memsnet.org/mems/processes/etch.html>
- [29] K. H. Kim, S. C. Kim, K. Y. Park, and S. S. Yang, "DRIE fabrication of notch-free silicon structures using a novel silicon-on-patterned metal and glass wafer," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 21, 2011.
- [30] T. Tillocher et al., "Silicon cryo-etching of deep holes," *Microelectronik Engineering*, vol. 84, pp. 1120-1123, 2007.
- [31] Oxford Instruments GmbH. (16.05.2011) RIE Reaktives Ionenätzen. [Online].  
[http://www.oxfordplasma.de/technols/rie\\_d.htm](http://www.oxfordplasma.de/technols/rie_d.htm)
- [32] Crystec Technology Trading GmbH. (16.05.2011) Kathodenzerstäubung. [Online].  
<http://www.crystec.com/jwasputd.htm>
- [33] Wikipedia. (08.05.2011) Sputtern. [Online]. <http://de.wikipedia.org/wiki/Sputtern>
- [34] A. Pépin and Y. Chen, "Soft lithography and imprint-based techniques for microfluidics and biological analysis," in *ALTERNATIVE LITHOGRAPHY*, Kluwer Academic Publishers, Ed. Wuppertal, Deutschland, 2002, ch. 17, pp. 390-398.
- [35] I. Elloumi-Hannachi, M. Maeda, M. Yamato, and T. Okano, "Portable microcontact printing device for cell culture," *Biomaterials*, vol. 31, pp. 8974-8979, 2010.
- [36] M. Mühlberger et al., "A Moiré method for high accuracy alignment in nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 925-927, 2007.

- [37] M. Worgull et al., "Hot embossing of high performance polymers," in *2010 Symposium on Design Test Integration and Packaging of MEMS/MOEMS*, Seville, 2010, pp. 272-277.
- [38] J. C. Lee, I. C. Leu, K. L. Lai, and M. H. Hon, "Hot embossing by Joule heating," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 26, no. 1, pp. 260-263, 2008.
- [39] P. Choi, P.-F. Fu, and L. J. Guo, "Siloxane copolymers for nanoimprint lithography," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, pp. 65-70, 2007.
- [40] T. Haatainen, T. Mäkelä, J. Ahopelto, and Y. Kawaguchi, "Imprinted polymer stamps for UV-NIL," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, pp. 2293-2296, 2009.
- [41] micro resist technology GmbH. (15.05.2011) Transparente Nanostempel. [Online]. [http://www.microresist.de/projekte/transp\\_nanostempel\\_auswertung\\_de.htm](http://www.microresist.de/projekte/transp_nanostempel_auswertung_de.htm)
- [42] AMO GmbH. (15.05.2011) Nanoimprint. [Online]. <http://www.amo.de/?id=592&L=1>
- [43] M. Mühlberger et al., "UV-NIL with working stamps made from Ormostamp," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, pp. 691-693, 2009.
- [44] B. Arkles. (13.11.2009) Silane Coupling Agents. [Online]. <http://www.gelest.com/showpdf.asp?name=couplingagents&path=/brochures/>
- [45] M. Zelsmann et al., "Degradation and surfactant-aided regeneration of fluorinated anti-sticking mold treatments in UV nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 5-8, pp. 1029-1032, 2010.
- [46] K.-S. Kim, J.-H. Kang, D.-G. Choi, and K.-W. Kim, "Characterization of adhesion property between fused silica and thermoplastic polymer film in thermal nanoimprint lithography using a novel pull-off test," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 6, pp. 855-860, 2011.
- [47] Lei Chen, Xuegong Deng, Jian Wang, Ken Takahashi, and Feng Liu, "Defect control in nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, no. 6, pp. 2933-2938, 2005.
- [48] L. Chen, X. Deng, J. Wang, K. Takahashi, and F. Liu, "Defect control in nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, no. 6, pp. 2933-2938, 2005.
- [49] C. Peroz et al., "Step and repeat UV nanoimprint lithography on pre-spin coated resist film," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 44, November 2010.
- [50] Thomas Velten et al., "Roll-to-Roll Hot Embossing of Microstructures," *Microsystem Technologies*, pp. 1-9, 2010.
- [51] R. Ji et al., "Uv enhanced substrate conformal imprint lithography (SCIL) technique for photonic crystal patterning in LED manufacturing," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 5-8, pp. 963-967, 2010.
- [52] Lars Henrik Daehli Skjolding, Genis Turon Teixidor, Jenny Emnéus, and Lars Montelius, "Negative UV-NIL (NUV-NIL) - A mix-and-match NIL and UV strategy for realisation of nano- and micrometre structures," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no. 4-6, pp. 654-656, 2009.
- [53] Xing Cheng and L. Jay Guo, "A combined-nanoimprint-and-photolithography patterning technique," *Microelectronic Engineering*, vol. 71, pp. 277-282, 2004.
- [54] Stephen Y. Chou, "Nanoimprint Technology," in *ALTERNATIVE LITHOGRAPHY - Unleashing the Potentials of Nanotechnology*, Clivia M. Sotomayor Torres, Ed. Wuppertal, Germany: Kluwer Academic Publisher, 2002, ch. 2, pp. 19-28.

- [55] Maan M. Alkaisi and Khairudin Mohamed, "Three-Dimensional Patterning using Ultraviolet Nanoimprint Lithography," in *Lithography*. Olajnica, Kroatien: Intech, 2010, ch. 28, pp. 571-596.
- [56] INA - Uni Kassel. (15.05.2011) Höchstauflösende 3D NanoImprint Stempel. [Online]. [http://www.te.ina-kassel.de/index.php/nanoimprint\\_stempel.html](http://www.te.ina-kassel.de/index.php/nanoimprint_stempel.html)
- [57] H.-Y. Nie. (16.05.2011) Scanning Probe Microscopy. [Online]. <http://publish.uwo.ca/~hnie/spmman.html>
- [58] AFM new Origins Blog. (16.05.2011) Atomic Force Microscope. [Online]. <http://www.afmuniversity.org/blog/2007/06/21/what-is-an-atomic-force-microscope/>
- [59] SFB668 - Universität Hamburg. (06.05.2011) Magnetismus vom Einzelatom zur Nanostruktur. [Online]. <http://www.nanoscience.de/sfb668/aktuelles/presse/2008-05-27.html>
- [60] C. H. Ahn et al., "Scanning Probe Microscopy," in *Handbook of Nanotechnology*. Ohio, USA: Springer-Verlag, 2004, ch. 11, pp. 325-370.
- [61] J. Martinet et al., "Length control and sharpening of atomic force microscope carbon nanotube tips assisted by an electron beam," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 2493-2496, 2005.
- [62] Monmouth Scientific. (16.05.2011) Sonorex Digital 10P. [Online]. <http://www.monmouthscientific.co.uk/sonorex-digitec>
- [63] Acrös Organics, Aceton CAS 67-64-1, 16.05.2011, Material Safety Data Sheet.
- [64] SÜSS MicroTec GmbH. (16.05.2011) Manual Mask Aligner - MJB3. [Online]. [http://www.sussreman.com/products/mask\\_aligner/mjb3](http://www.sussreman.com/products/mask_aligner/mjb3)
- [65] Raith GmbH. (22.03.2011) [Online]. <http://www.raith.com>
- [66] Carl Zeiss AG. (22.03.2011) [Online]. <http://www.zeiss.de>
- [67] Oxford Instruments GmbH. (29.4.2011) ICP - Inductively Coupled Plasma. [Online]. <http://www.oxinst.com/products/etching-deposition-growth/processes-techniques/plasma-etch/icp/Pages/icp.aspx>
- [68] Oxford Instruments GmbH. (16.05.2011) PlasmaPro System100. [Online]. <http://www.oxinst.com/products/etching-deposition-growth/tools/tools/system-100/Pages/system-100.aspx>
- [69] ZMNS Wien. (16.05.2011) Sputter system. [Online]. <http://zmns.tuwien.ac.at/cleanroom/c21.htm>
- [70] NANOSENSORS. (18.05.2011) PPP-NCHR AFM Probe. [Online]. <http://www.nanosensors.com/PPP-NCHR.htm>
- [71] Veeco. (18.05.2011) The New NanoScope V Controller. [Online]. [http://micra.com.mx/files/DS73-NanoScope5\\_03216.rf2.pdf](http://micra.com.mx/files/DS73-NanoScope5_03216.rf2.pdf)
- [72] Veeco. (16.05.2011) Veeco, Process Equipment Solutions & Technology. [Online]. <http://www.veeco.com/>
- [73] Veeco, Dektak 6M Manual, 2002, Version 8.30.005.
- [74] L. Chen, X. Deng, J. Wang, K. Takahashi, and F. Liu, "Defect control in nano-imprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, no. 6, pp. 2933-2938, 2005.
- [75] MicroChemicals GmbH. [Online]. <http://www.microchemicals.de/haftvermittler.html>

- [76] MicroChemicals. (31.3.2011) Interactive Support from MicroChemicals GmbH. [Online]. [http://www.fotolack.eu/fotolack\\_1411.html](http://www.fotolack.eu/fotolack_1411.html)
- [77] S.Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang, "Sub-10 nm imprint lithography and applications," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 15, no. 6, pp. 2897-2904, 1997.
- [78] A. Cattoni, E. Cambril, D. Decanini, G. Faini, and A.M. Haghiri-Gosnet, "Soft UV-NIL at 20 nm scale using flexible bi-layer stamp casted on HSQ master mold," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, pp. 1015-1018, 2010.
- [79] G. Paszenski et al., "3D structures for UV-NIL template fabrication with greyscale e-beam lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 945-948, 2007.
- [80] M. D. Henry, S. Walavalkar, A. Homyk, and A. Scherer, "Alumina etch masks for fabrication of high-aspect-ratio silicon micropillars and nanopillars," *Nanotechnology*, vol. 20, 2009.
- [81] T. Young, "An Essay on Cohesion of Fluids," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, pp. 65-87, 1805.
- [82] Sigma-Aldrich. (7.4.2011) 448931 Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane 97%. [Online]. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=de-&N4=448931|ALDRICH&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC#](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=de-&N4=448931|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC#)
- [83] K. Kim, A. Altun, D. Choi, and J. Jeong, "A 4-in.-based single-step UV-NIL tool using a low vacuum environment and additive air pressure," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 2304-2308, 2008.
- [84] M. Beck et al., "Improving Stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 61-62, pp. 441-448, 2002.
- [85] L. Chen et al., "Evaluation of passive mixing behaviors in a pillar obstruction poly(dimethylsiloxane) microfluidic mixer using fluorescence microscopy," *Microfluid Nanofluid*, vol. 7, pp. 267-273, 2009.
- [86] A.A.S. Bhagat, E.T.K. Peterson, and I. Papautsky, "A passive planar micromixer with obstructions for mixing at low Reynolds numbers," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, pp. 1017-1024, 2007.
- [87] K. Dominizi, Untersuchung von Biokompatibilität und Zelladhäsion an mikrostrukturierten Materialien der Halbleitertechnologie, 2006, Diplomarbeit TU Wien.
- [88] Jurriaan Huskens, Maik Liebau, and David N. Reinhoudt, "Molecules for Microcontact Printing," in *ALTERNATIVE LITHOGRAPHY - Unleashing the Potentials of Nanotechnology*, Clivia M. Sotomayor Torres, Ed. Wuppertal, Germany: Kluwer Academic Publishers, 2002, ch. 9, pp. 205-222.
- [89] P. Cosseddu and A. Bonfiglio, "Influence of device geometry in the electrical behavior of all organic ambipolar field effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, 2010.
- [90] Wei Lin et al., "Hot-Embossing of Microstructures on Large Area of Polymers," *Key Engineering Materials*, vol. 447-448, pp. 483-487, September 2010.
- [91] Se Hyun Ahn and I. Jay Guo, "Large-Area Roll-to-Roll and Roll-to-Plate Nanoimprint Lithography," *ACS Nano*, vol. 3, no. 8, pp. 2304-2310, 2009.

# B. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Unterschiedliche Lithografieverfahren als potentielle Zukunftstechnologien nach der „International Technology Roadmap for Semiconductors“ [3]. .....	2
Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Prozessabfolge eines NIL-Prozesses. ..	3
Abbildung 2.1: Übersicht der Prozessstadien eines Imprintprozesses. ....	5
Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf des Zusammenhangs von Viskosität und Volumsanteil bei unterschiedlichen Verteilungen der Partikelgrößen [9]. .....	7
Abbildung 2.3: Schematischer Prozessablauf von Fotolithografie. ....	8
Abbildung 2.4: Vergleichende Abbildung des Profils eines Positiv- und Umkehrlackes für die Durchführung eines Lift-Off-Prozesses [10]. ....	9
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Belichtung mit einem Elektronenstrahl unter Berücksichtigung von Streuprozessen [16]. ....	10
Abbildung 2.6: Strukturformel von PMMA [18]. ....	11
Abbildung 2.7: Strukturformel von PMMA/MAA in (oben) Co-Polymerisation und (unten) Sensitivierung [16]. ....	12
Abbildung 2.8: Strukturformel von Novolak [19]. ....	12
Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau der Elektronensäule eines EBL-Systems [14]. ..	13
Abbildung 2.10: SEM-Abbildung von PMMA-Stufen unterschiedlicher Höhe hergestellt durch einen 3D-EBL-Prozesse [26]. ....	14
Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines RIE-Systems [28]. ....	16
Abbildung 2.12: Schematisch dargestelltes Prinzip von Sputterdeposition [32]. .....	17
Abbildung 2.13: Schematischer Ablauf einer Sputterabscheidung [33]. ....	18
Abbildung 2.14: Schematische Skizze des Prozessplanes für (links) Heißprägen und (rechts) UV-NIL. ....	20
Abbildung 2.15: Änderung des Moiré-Musters während dem Alignment [36]. ....	20
Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Hot-Embossing-Prozesses [37]. ....	21
Abbildung 2.17: Schema des Aufbaus für Hot Embossing mit Joule-Heizung [38]. ....	22
Abbildung 2.18: Temperaturverhalten amorpher und semikristalliner Polymere [37]. ....	23
Abbildung 2.19: Schematische Darstellung eines Imprintprozesses mit UV-NIL [40]. ..	23
Abbildung 2.20: Deformierung eines Wafers um einen Partikel [48]. ....	24
Abbildung 2.21: Schematische Illustration eines Imprintvorganges mit SCIL [51]. ....	25
Abbildung 2.22: SEM-Bild einer Imprintstruktur mit Fehlstelle bei einem SCIL-Prozess [51]. ....	26
Abbildung 2.23: Negativ UV-NIL Prozessablauf, Schema eines Mix-And-Match NIL-Prozesses [52]. ....	26
Abbildung 2.24: Schema eines CNP-Prozesses [53]. ....	27

Abbildung 2.25: SEM Aufnahme zweier mit NIL abgeformter T-gate mit 40 nm und 90 nm Breite [54].	28
Abbildung 2.26: Verlauf des Lennard-Jones Potential [57].	29
Abbildung 2.27: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines AFM [58].	30
Abbildung 2.28: AFM-Spitze mit montiertem CNT für die Messung von kleinsten Strukturen [61].	31
Abbildung 3.1: Übersicht der Arbeitspakete mit zugehörigen Prozessbereichen.	33
Abbildung 3.2: Maskendesign für die UVL-Belichtung von Mikrofluidik-Bauteilen (1:1).	37
Abbildung 3.3: Abbildung des (a) schematischen Aufbaus des eLiNE-Systems und (b) der Gemini-Säule.	39
Abbildung 3.4: Prinzip der (a) Punktbelichtung und (b) Felderaufteilung einer EBL-Struktur [65].	41
Abbildung 3.5: (a) Schematische Darstellung des ICP-Aufbaus einer Oxford Plasmalab 100 und (b) Foto der an der Rückseite der Plasmalab 100 angeschlossenen RIE-Kühlung mit flüssigen N <sub>2</sub> .	43
Abbildung 3.6: Fotografie der Sputteranlage VON ARDENNE LS 320 S.	44
Abbildung 4.1: Übersicht des Projektablaufplanes.	48
Abbildung 4.2: Exemplarische Darstellung verwendeter Silizium- und Glasproben.	49
Abbildung 4.3: Vergleich der Mikroskopaufnahmen zweier Proben mit UVL-strukturiertem Fotolack mit (a) unzureichender und (b) ausreichender Auflösung im Bereich von 4 µm Strukturbreite.	53
Abbildung 4.4: SEM-Bild von Restgasabscheidungen für die Einstellung des Fokus bei EBL.	55
Abbildung 4.5: SEM-Bild einer Probe mit schlecht abgeglichenen Astigmatismus.	56
Abbildung 4.6: AFM-Abbildung und Querschnitt einer nicht erfolgreichen Belichtung einer Punktmatrix.	57
Abbildung 4.7: Die von EBL zu schreibenden Strukturen: Punktmatrizen mit unterschiedlicher Belichtungs-dosis und mit Positionspfeilen.	59
Abbildung 4.8: AFM-Abbildung einer erfolgreich erzeugten Punktmatrix mit deutlich freigelegtem Substrat.	60
Abbildung 4.9: Querschnitt der AFM-Abbildung einer erfolgreich erzeugten Punktmatrix.	60
Abbildung 4.10: EBL-Layout einer Balkenmatrix mit skalierten Breiten und Abständen.	61
Abbildung 4.11: SEM-Abbildungen einer um 30° verkippten Balkenmatrix inklusive Ausschnitt.	63
Abbildung 4.12: Layout und SEM-Abbildung einer Balkenmatrix mit Proximity-Korrektur.	65
Abbildung 4.13: AFM-Abbildung einer Balkenmatrix aus Lackstrukturen auf Silizium mit eingezeichneten Höhenprofilen von Strukturen mit 60x60 nm <sup>2</sup> und 80x80 nm <sup>2</sup> Strukturbreite.	67
Abbildung 4.14: AFM-Bild einer Probe mit deutlich sichtbaren Lackresten.	68

## B. Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 4.15: Höhenprofil (a) und Höhenverteilung (b), ausgewertet aus mit AFM aufgenommenen Messwerten, einer mit Lackresten behafteten Probe. ....	69
Abbildung 4.16: Höhenprofil (a) und Höhenverteilung (b), ausgewertet aus mit AFM aufgenommenen Messwerte, der nachgereinigten Probe gemäß Tabelle 4.11. ....	70
Abbildung 4.17: AFM-Bild einer modifizierten Probe mit deutlich reduzierten Lackresten. ....	71
Abbildung 4.18: Berechnete Ätzzraten der nach Tabelle 4.14 definierten Prozessparameter. ....	74
Abbildung 4.19: SEM-Abbildung einer mit Ar-RIE prozessierten Punktmatrix. ....	75
Abbildung 4.20: SEM-Abbildung eines PMMA/LOR Mehrschichtsystems mit unterschiedlichen Entwicklungszeiten des LOR-Lackes [23]. ....	76
Abbildung 4.21: Aufbau und Schema einer Kontaktwinkelmessung. ....	79
Abbildung 4.22: Schema für die Anbindung eines Kopplungsmittels an Si und Gruppenformel für F13-TCS. ....	79
Abbildung 4.23: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung nach Einwirkung von F13-TCS und F13-TES. ....	80
Abbildung 4.24: AFM-Abbildung eines Masters und der Abformung aus Ormostamp. ....	83
Abbildung 4.25: Schema von NIL mit PDMS. ....	84
Abbildung 4.26: Vorbereitung des angerührten Sylgards um Lufteinschlüsse zu beseitigen. ....	84
Abbildung 4.27: AFM-Abbildung der Abformung einer Balkenmatrix in PDMS. ....	85
Abbildung 4.28: Analytische Auswertung einer Stempelserie mit Sylgard mit (a) Kreuzkorrelation und (b) Differenzwertbildung. ....	90
Abbildung 4.29: (a) Gesamtansicht und (b) Detailausschnitt des schematischen Designs des Mikrofluidikmischers. ....	92
Abbildung 4.30: Schematischer Querschnitt durch die Struktur des Mikrofluidikmischers. ....	93
Abbildung 4.31: UVL-Masken (Vergrößert im Maßstab 2,5 : 1) für (a) Positionierungsmarkierungen und (b) Mikrofluidikkanäle. ....	95
Abbildung 4.32: Design für die EBL-Erzeugung von Mischerstrukturen. ....	95
Abbildung 4.33: (a) Aufbau und (b) Ergebnis des Mikrofluidikmischers. ....	97
Abbildung 4.34: Untersuchung des Mikrofluidikstempels mit Dektak und des Masters mit SEM. ....	97
Abbildung 4.35: SEM-Abbildungen der unterätzten Mischstrukturen. ....	98

# C. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Auflistung der dynamischen Viskosität einiger in dieser Arbeit verwendeten Materialien [10], [11], [12], [13].....	7
Tabelle 3.1: Parameter der verwendeten Siliziumwafer.....	34
Tabelle 3.2: Auszug aus Spezifikationen des Sonorex Super 10P Ultraschallreiniger [62]. .....	35
Tabelle 3.3: Auszug der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Aceton [63]. .....	35
Tabelle 3.4: Auszug aus Technischen Daten des MJB3 Mask Aligners [64]. .....	37
Tabelle 3.5: Auszug aus den technischen Daten des Raith eLiNE-Systems.....	40
Tabelle 3.6: Spezifikationen des Oxford Plasmalab System 100 [68]. .....	43
Tabelle 3.7: Spezifikationen des Sputter Systems VON ARDENNE LS 320 S [69]. .....	44
Tabelle 3.8: Spezifikationen des Veeco Dimension 3100 mit Nanoscope V Controller [72]. .....	45
Tabelle 3.9: Spezifikationen des Veeco Dektak 6M Profiliometers [73]. .....	46
Tabelle 4.1: Parameter für die Präparation einer neuen Probe.....	50
Tabelle 4.2: Parameter für die Präparation einer wiederverwendeten Probe. ....	51
Tabelle 4.3: Parameter des für UVL ursprünglich verwendeten Prozessablaufes. ....	52
Tabelle 4.4: Parameter des für UVL optimierten Prozessablaufes.....	52
Tabelle 4.5: EBL-Ausgangsprozessparameter der „Versuchsreihe 1“ für Erzeugung der Punktmatrix.....	57
Tabelle 4.6: Optimierte EBL-Prozessparameter der „Versuchsreihe 2“ für die Belichtung einer Punktmatrix. ....	59
Tabelle 4.7: EBL-Prozessparameter der „Versuchsreihe 3“ für die Belichtung einer Balkenmatrix.....	63
Tabelle 4.8: Parameter der Proximity-Korrektur.....	65
Tabelle 4.9: Optimierte EBL-Prozessparameter der „Versuchsreihe 4“ für die Belichtung einer Balkenmatrix.....	67
Tabelle 4.10: EBL-Prozessparameter der erzeugten Struktur mit Lackresten.....	69
Tabelle 4.11: RIE-Prozessparameter zur Entfernung von Lackresten in Oxford Plasmalab 100.....	70
Tabelle 4.12: Vergleich der Näherungsparameter der Höhenverteilung der ursprünglichen und der modifizierten Probe. ....	71
Tabelle 4.13: Prozessparameter eines RIE-Prozesses mit SF <sub>6</sub> . ....	73
Tabelle 4.14: Prozessparameter unterschiedlicher RIE-Prozesses mit SiCl <sub>4</sub> . ....	73
Tabelle 4.15: Prozessparameter eines Imprintprozesses mit Ormostamp. ....	81
Tabelle 4.16: UVL- und EBL-Prozessparameter für die Belichtung der Mischerstruktur. ....	94
Tabelle 4.17: Cryo-RIE-Parameter und erreichte Ätzrate für anisotropes Ätzen. ....	96

# D. Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
μCP	micro-contact-printing
AFM	atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
ASL	anti-sticking layer, Antihafschicht
CNP	combined-nanoimprint-and-photolithography
EBL	electron beam lithography, Elektronenstrahlithografie
EHT	extremely high tension, Extraktionsspannung
EUVL	extreme ultraviolet lithography, Extreme ultraviolette Lithografie
F13-TCS	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane
F13-TES	Triethoxy(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan
FEBID	focused electron beam induced deposition, Elektronenstrahlabscheidung
FIB	focused ion beam, fokussierter Ionenstrahl
HMDS	Hexamethyldisiloxan
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
MEMS	micro-electro-mechanical Systems
ML2	Maskenlose Lithografie
NIL	Nanoimprintlithografie
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEEK	Polyetheretherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMMA/MAA	Polymethylmethacrylat-Methacrylsäure
RIE	reactive ion etching, reaktives Ionenätzen
SCIL	substrate conformal imprint lithography
SEM	scanning electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
SF <sub>6</sub>	Schwefelhexafluorid
SiCl <sub>4</sub>	Siliziumtetrachlorid
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
UVL	ultra violette lithografy, Fotolithografie
UV-NIL	Ultraviolet-Nanoimprintlithografie

# E. MATLAB-Programm

```
clear
modus = 'Diff';
% Korr_Graph (200x200 pxl)
% Korr_rot
% Korr
% Diff

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Suche Maximum und generiere 200x200 pxl Graph
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
if (strcmp(modus, 'Korr_Graph'))

stamp = importdata('stamp.txt'); % Lade Master
wstamp = importdata('wstamp.txt'); % Lade Imprint

correlation = xcorr2(stamp,wstamp);
maximum = max(max(correlation)) % Ausgabe von Maximum der xcorr
[index_x,index_y] = find(correlation==maximum); %Position des
Maximums

figure(1); % Bildausgabe der xcorr von 200x200 Pixel um Maximum
surf(correlation((index_x-100):(index_x+100),(index_y-
100):(index_y+100)));
shadingflat

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% TesteBilddrehung
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
elseif (strcmp(modus, 'Bilddrehung'))

stamp = importdata('stamp.txt'); % Lade Master
wstamp = importdata('wstamp.txt'); % Lade Imprint

correlation = xcorr2(stamp,wstamp);
maximum = max(max(correlation))

correlation_kl = xcorr2(stamp,imrotate(wstamp,-1,'crop'));
maximum_kl = max(max(correlation_kl))

correlation_gr = xcorr2(stamp,imrotate(wstamp,1,'crop'));
maximum_gr = max(max(correlation_gr))

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Bildreihe Kreuzkorrelation
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
elseif (strcmp(modus, 'Korr_rot'))

files = uigetfile('*.','MultiSelect','on'); % Lade Serieinkl.
Master
files = sort(files); % Sortierung ==> Master wird #1
stamp = importdata(char(files(1)));
% stamp = diff(stamp); % TesteDifferentialbild
i = 1;
maximum = [];
```

## E. MATLAB-Programm

---

```
index_x = [];
index_y = [];
while (i <= length(files))
    fprintf('DurchgangNummer: %d, %s\n', i, char(files(i)));
    wstamp = importdata(char(files(i)));           %Lade Stempel
    correlation = xcorr2(wstamp, diff(wstamp));    %Suche Maximum
    maximum(i) = max(max(correlation));
    [index_x(i), index_y(i)] = find(correlation==maximum(i));
%Mittelpunkt
    fprintf('\t Maximum an der Stelle x=%d, y=%d\n', index_x(i),
index_y(i));
        i = i+1;
    end
    maximum % Textausgabe der Maximumwerte
    figure; % Grafische Ausgabe der Maximumwerte
    semilogy(maximum);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Bildreihe Differenzwertbildung
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

elseif (strcmp(modus, 'Diff'))
    files = uigetfile('*..*', 'MultiSelect', 'on'); % Lade Serieinkl.
Master
    files = sort(files); % Sortierung ==> Master wird #1
    stamp = importdata(char(files(1)));
    stamp = stamp(100:900, 100:900); % Reduziere Größe des Masters
    i = 1;
    durchschnitt = [];
    while (i <= length(files))
        fprintf('DurchgangNummer: %d, %s\n', i, char(files(i)));
        wstamp = importdata(char(files(i))); % Lese Imprint
        hub_x = size(wstamp, 2) - size(stamp, 2); % Berechne maximalen
Versatz
        hub_y = size(wstamp, 1) - size(stamp, 1); % der Bilder
        for j = 1:hub_x
            fprintf('Matrix Shift j = %d \n', j);
            for k = 1:hub_y
                temp = wstamp(j:(j+800), k:(k+800));
                differenz = temp - stamp; % Berechne Differenzbild
                differenz = abs(differenz); % Absolutwertbildung
                temp2 = sum(sum(differenz)); % Aufsummieren
                if ((j == 1) && (k == 1)) % Speichere erstes Ergebnis
                    durchschnitt(i) = temp2;
                end
                if (durchschnitt(i) >= temp2)
                    durchschnitt(i) = temp2; % Neues Ergebnis kleiner
                end
            end
            i = i+1;
        end
        durchschnitt
    figure;
    plot(durchschnitt);
    semilogy(durchschnitt);

end
```