



Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Weinberg 2, 06120 Halle (Saale)

Abschlußbericht zum BMBF-Vorhaben 13N7986

Thema des Vorhabens:

Verbundprojekt: Qualifikation des Heißprägens für große Flächen
mit nm-Auflösung (Nano-Heißprägen)

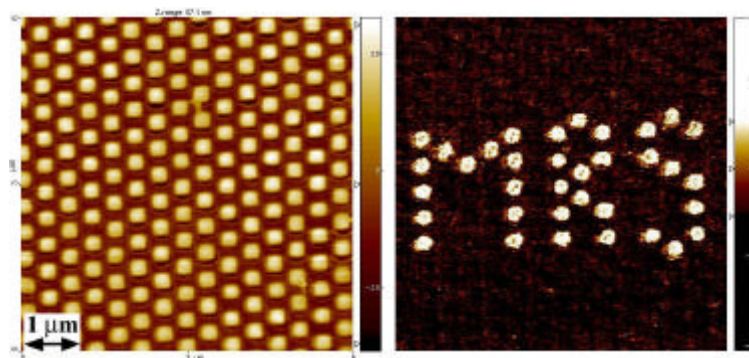
Teilvorhaben: **Nanoimprint-Lithographie für
oxidische Funktionsmaterialien**

Laufzeit: 1.3.2001 bis 30.4.2003

Projektleiter: Priv.-Doz. Dr. Dietrich Hesse

Mitarbeiter: Dr. Catalin Harnagea
Dr. Marin Alexe
Frau Nicole Kurowsky

In Zusammenarbeit mit: Dr. Jörg Schilling
Dipl.-Phys. Jinsub Choi
Dr. Ralph B. Wehrspohn
Dr. Viorel Dragoi
Dr. Wilfried Erfurth
Dr. Manfred Reiche
Dipl.-Ing. Nils Roos (Universität Wuppertal)
Dr. Karl Pfeiffer (*micro resist technology* GmbH)



Die Bearbeitung des Projekts erfolgte in der Abteilung Gösele des MPI Halle.

Inhalt

- 1. Einleitung und zusammengefaßte Zielstellung des Vorhabens**
- 2. Schaffung der apparativen und methodischen Voraussetzungen**
 - 2.1. Laborpresse
 - 2.2. Rasterkraftmikroskop
 - 2.3. Piezoresponse-Modul
- 3. Herstellung von Imprint-Stempeln**
 - 3.1. Stempel aus makroporösem Silicium
 - 3.2. Anodisch hergestellte Al_2O_3 -Stempel
 - 3.3. Lithographisch hergestellte SiO_2 -Stempel
- 4. Herstellung und Eigenschaften von Referenzproben**
 - 4.1. Herstellung mittels direkten Elektronenstrahlschreibens
 - 4.2. Physikalische Eigenschaften
- 5. Precursorschicht**
 - 5.1. Ausgangslösung und Typ der chemischen Abscheidung
 - 5.2. Abscheideregime, Schichtdicke und Trocknungsregime
 - 5.3. Unterstützungsschicht
- 6. Imprint-Schritt: Parametervariation und Optimierung**
 - 6.1. Mechanische Einflußgrößen: Substrat, Preßmatritze, Zwischenlage
 - 6.2. Druck und Zeitdauer des Imprint-Schritts, Nachbehandlung
 - 6.3. Haftproblem und Antihafschicht
 - 6.4. Vergleich der Stempelarten
- 7. Kristallisation und Bildung der ferroelektrischen Phase**
 - 7.1. Kristallisation
 - 7.2. Bildung der ferroelektrischen Phase
 - 7.3. Ferroelektrische Eigenschaften ganzer Arrays
- 8. Abschließende Bemerkungen, optimales Regime, Fazit**
 - 8.1. Musterübertragung, Detailtreue, Flächenübertrag, Reproduzierbarkeit
 - 8.2. Optimales Regime
 - 8.3. Fazit
- 9. Literatur**

1. Einleitung und zusammengefaßte Zielstellung des Vorhabens

Mesoskopische Strukturen aus oxidischen Funktionsmaterialien gewinnen für eine Reihe von Anwendungen im Hochtechnologiebereich zunehmend an Bedeutung. Dementsprechend werden international immer mehr Versuche unternommen, solche Strukturen herzustellen, ihre physikalischen Eigenschaften zu untersuchen und mögliche Grenzen der Miniaturisierung im Hinblick auf den Verlust der Funktionalität durch Size-Effekte u.ä. zu erkunden. Periodische Anordnungen (im weiteren „Arrays“ genannt) mesoskopisch kleiner Körper mit Abmessungen z.B. von der Größenordnung $100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$ (im weiteren „Nanostrukturen“ genannt) werden dabei eine besonders wichtige Rolle spielen. So werden z.B. Arrays ferroelektrischer Nanostrukturen benötigt, wenn das Konzept eines nichtflüchtigen ferroelektrischen Arbeitsspeichers hoher Speicherdichte (Gbit-density NV-FRAM) in die Silicium-Mikroelektronik integriert werden soll [1-3]. Unabhängig davon, welche konkrete Funktion ein Array aus einem oxidischen Funktionsmaterial ausführen soll und um welches konkrete Material es sich handelt, werden eine Reihe von Problemen bei der kostengünstigen Herstellung solcher Arrays auftreten, welche allen oxidischen Funktionsmaterialien gemeinsam sind. Im vorliegenden Vorhaben werden diese Probleme am Beispiel des ferroelektrischen oxidischen Funktionsmaterials $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) untersucht. PZT ist eines der am besten untersuchten ferroelektrischen Oxide und gilt als einer der aussichtsreichen Kandidaten für ferroelektrische Speicher.

Einzelne ferroelektrische Nanostrukturen oder Arrays aus diesen lassen sich zuverlässig mit Hilfe aufwendiger elektronen- und ionenstrahlgestützter Methoden herstellen (Electron Beam Direct Writing [4], Focussed Ion Beam Etching [5]). Diese Methoden sind jedoch für eine industrielle Massenfertigung nicht geeignet. Für den Bereich mesoskopischer Strukturen der Mikroelektronik aus Si-Materialien (z.B. aus Si, SiO_2 oder Si_3N_4) sind in letzter Zeit kostengünstige Prägeverfahren, wie die Nanoimprint-Lithographie (NIL) [6-8], entwickelt worden, die grundsätzlich in der Lage sein sollten, für bestimmte Anwendungen die wesentlich aufwendigeren elektronen-, ionen- und röntgenstrahlgestützten Verfahren abzulösen. Mit dem vorliegenden Vorhaben ist das Ziel verfolgt worden, zum ersten Male die Grundgedanken der NIL auf oxidische Funktionsmaterialien anzuwenden, dabei auftretende Probleme zu erkunden und nach Möglichkeit einer Lösung zuzuführen, sowie ferroelektrische Arrays aus Nanostrukturen herzustellen und deren physikalische Eigenschaften zu untersuchen. Das Vorhaben ist im Rahmen eines Verbundprojekts zur Qualifikation des Nano-Heißprägens bearbeitet worden, dessen Federführung in Händen von Frau Prof. H.-Chr. Scheer (Universität Wuppertal) lag.

2. Schaffung der apparativen und methodischen Voraussetzungen

Neben den in der Arbeitsgruppe bzw. Abteilung bereits vorhandenen umfangreichen apparativen und methodischen Voraussetzungen war die Neuanschaffung einer für den Imprint-Schritt einsetzbaren, hinreichend präzisen Laborpresse (auf Kosten des MPI), eines Rasterkraftmikroskops (AFM, auf Kosten des Vorhabens) zur Darstellung von Struktur und Morphologie der Nanostrukturen und eines Piezoresponse-Moduls (auf Kosten des MPI) zur Untersuchung der Funktionalität der hergestellten Nanostrukturen erforderlich. Wie im ersten Zwischenbericht detailliert dargestellt, wurden diese Geräte in den ersten Monaten der Laufzeit beschafft, installiert und in Betrieb genommen. Zur Erzielung der spezifizierten Leistungsparameter des Rasterkraftmikroskops, insbesondere der vertikalen und lateralen Auflö-

sung) war es erforderlich, das Gerät auf einem schwingungsgedämpften Tisch zu installieren, der auf Kosten des MPI zusätzlich beschafft wurde. Im einzelnen wurden beschafft und aufgebaut:

2.1. Laborpresse

Es handelt sich um eine heizbare Zweisäulen-Laborpresse vom Typ PW 10 H des Herstellers Paul Otto Weber, mit säulengeführtem Arbeitstisch, Niedrigkraft-Zweitmanometer und gehärteten Druckplatten (Abb. 1).

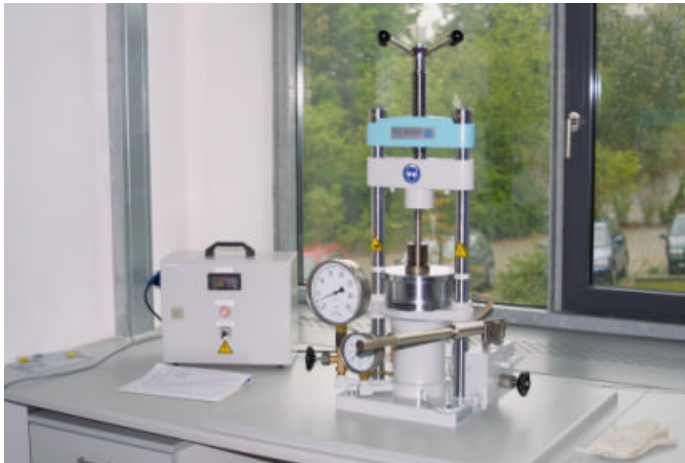


Abb. 1
Die heizbare Zweisäulen-Laborpresse.

2.2. Rasterkraftmikroskop

Es wurde das Rasterkraftmikroskop (SFM; AFM) vom Typ AutoProbe CP Research System des Herstellers Thermomicroscopes, in Deutschland vertrieben von der Fa. Atos, beschafft, installiert und in Betrieb genommen (Abb. 2a).



Abb. 2a
Das aufgebaute Rasterkraftmikroskop (AFM).

2.3. Piezoresponsemodul

Aus zugekauften Komponenten wurde ein Piezoresponse-Modul zusammengestellt und an das Rasterkraftmikroskop angeschlossen, dessen Hauptkomponente ein phasenempfindlicher Gleichrichter (Lock-in Amplifier) vom Typ EG&G 7260 ist. Die angewendete Meßfrequenz lag bei 16,3 kHz, die Amplitude der an die AFM-Spitze angelegten Wechselspannung zur

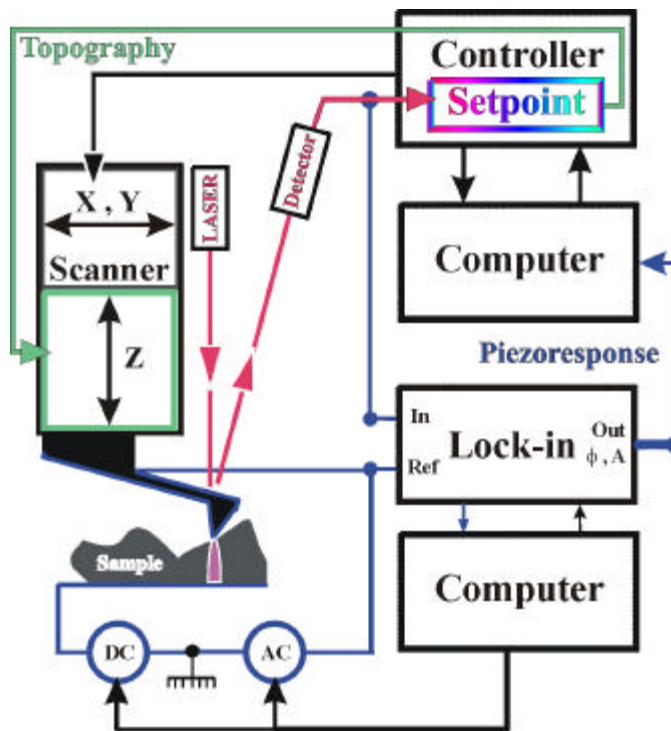


Abb. 2b
 Schema des erstellten
 Piezoresponse-Moduls am
 AFM.

Erzeugung der piezoelektrischen Schwingungen bei 2 bis 3 V. Als AFM-Spitzen wurden W_2C -beschichtete Spitzen vom Typ CSC11B der Fa. Micromash verwendet. (W_2C ist ein mechanisch harter Halbleiter). Die Cantilever hatten eine Federkonstante von 6 N/m und eine Resonanzfrequenz von 132 kHz. Die nötige Bias-Spannung wurde einer Spannungsquelle vom Typ Keithley 2400 entnommen.

Abb. 2b zeigt ein Schema des erstellten Piezoresponse-Moduls am AFM. Für die Piezoresponse-Abbildung wird eine kleine Wechselspannung zwischen der leitfähigen AFM-Spitze und der unteren Elektrode der Probe angelegt, und die so – über den inversen piezoelektrischen Effekt – induzierten mechanischen Schwingungen der Probe werden über den Detektor des AFM nachgewiesen. Da die Amplitude dieser Schwingungen sehr klein ist, wird zu deren Nachweis ein phasenempfindlicher Gleichrichter (Lock-in amplifier) eingesetzt.

Als Wechselspannungsquelle wurde der interne Oszillator des phasenempfindlichen Gleichrichters benutzt. Die Wahl der Amplitude und der Frequenz dieser Wechselspannung hängt von den spezifischen experimentellen Bedingungen ab. Einerseits sollte für ein „zerstörungsfreies“ Testregime die Amplitude der Wechselspannung so klein wie möglich sein, insbesondere da diese Spannung kein Umschalten der ferroelektrischen Probe hervorrufen soll. Daher muß die Amplitude auf jeden Fall unter der Koerzitiv-Spannung liegen. Andererseits sollte die Amplitude nicht zu klein sein, um ein einigermaßen sinnvolles Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Die Frequenz der Wechselspannung muß fern aller störenden Oszillationen, die im System auftauchen könnten, gewählt werden, z.B. fern der Resonanzfrequenz des Cantilevers.

Der phasenempfindliche Gleichrichter, die Wechselspannungsquelle und die Gleichspannungsquelle wurden alle durch einen PC über eine IEEE 488-Schnittstelle gesteuert, wobei die dazu nötigen Programme mit Hilfe der Software „Testpoint“ selbst entwickelt wurden.

Die erzielbare laterale Auflösung hängt direkt mit dem Radius der AFM-Spitze zusammen und konnte zu 10 bis 20 nm für weiche Cantilever und zu 30 bis 50 nm für harte Cantilever abgeschätzt werden.

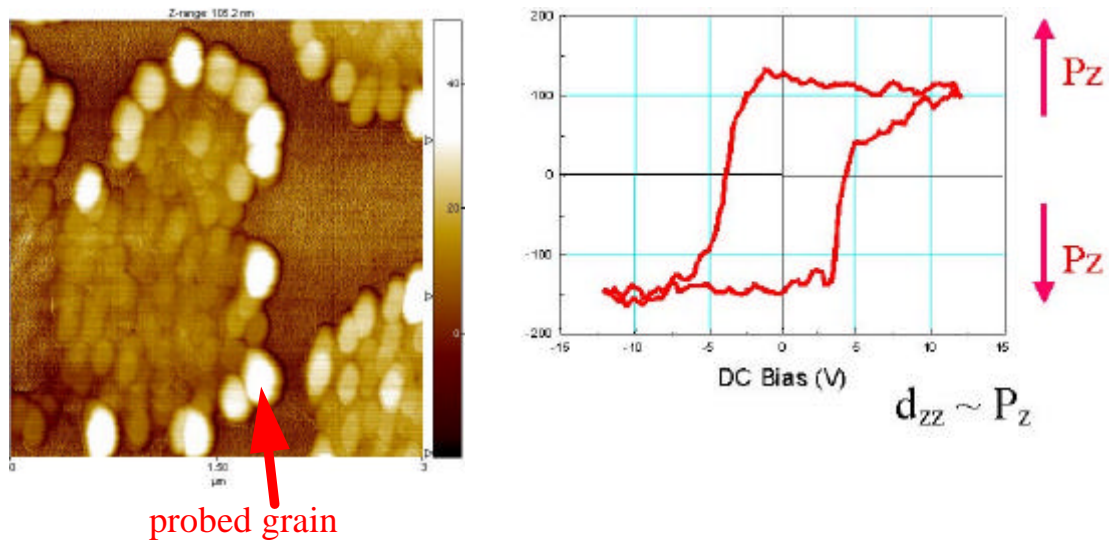


Abb. 3

Topographie-Abbildung (links, Bildfläche 3 x 3 μm) und piezoelektrische Hysteresekurve (rechts) des im linken Teilbild markierten Kornes einer polykristallinen PZT-Schicht, die auch noch Bereiche einer Pyrochlorphase enthält. P_Z – Normalkomponente der remanenten ferroelektrischen Polarisation. d_{ZZ} – Piezoelektrischer Koeffizient in Richtung der Schichtnormalen.

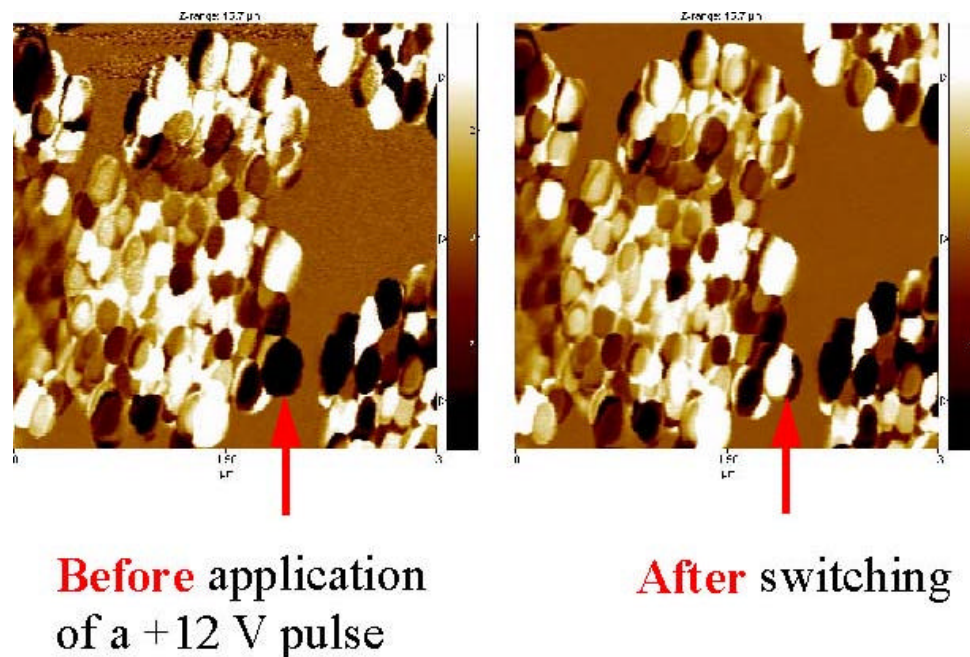


Abb. 4

Zwei Piezoresponse-Abbildungen des in Abb. 3 gezeigten Probenbereichs. Das markierte Korn wurde durch einen 12-V-Puls teilweise umgeschaltet.

Die Leistungsparameter des mit dem Piezoresponse-Modul versehenen AFM wurden zunächst an nicht-strukturierten polykristallinen PZT-Schichten mit kleinen Korn- und

Domänengrößen von der Größenordnung 200 nm demonstriert (Abb. 3 und 4). „PZT“ bezeichnet in diesem Bericht die Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ für MOD-Schichten und $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ für Sol-Gel-Schichten, d.h. Zusammensetzungen auf der tetragonalen Seite der morphotropen Phasengrenze, hinreichend weit von derselben entfernt. Abb. 3 zeigt im linken Teilbild (Bildfläche $3 \times 3 \mu\text{m}$) die Topographie-Abbildung einer polykristallinen PZT-Schicht, welche aus ca. 200 nm großen PZT-Körnern besteht, aber auch noch (mittelbraun abgebildete) größere nichtferroelektrische Pyrochlor-Bereiche enthält. Im rechten Teilbild zeigt die Abbildung eine an dem im linken Teilbild markierten Korn aufgenommene piezoelektrische Hysteresekurve.

Abb. 4 zeigt zwei Piezoresponse-Abbildungen desselben Probenbereiches wie in Abb. 3, eine aufgenommen vor dem Umschalten des markierten Kornes, die andere nach dem Umschalten. Weiße und schwarze Gebiete besitzen eine positive bzw. negative Normalkomponente der ferroelektrischen Polarisierung, während die Polarisierung in Gebieten der ferroelektrischen Phase, die in unterschiedlichen Braun-Tönen abgebildet sind (im Schwarz-Weiß-Druck: Grau-Töne) mehr oder weniger horizontal ausgerichtet ist bzw. in der (homogen braun erscheinenden) Pyrochlor-Phase keine Polarisierung vorliegt. Nach dem Umschalten besteht das markierte Korn aus zwei ferroelektrischen Domänen (eine weiß, eine schwarz abgebildet), die von einer 180° -Domänenwand getrennt sind. Die schwarz abgebildete kleinere dieser beiden Domänen ist nur ca. 60 nm breit. Die Fähigkeiten des aufgebauten SFMs und des Piezoresponse-Moduls sind damit hinlänglich demonstriert.

3. Herstellung von Imprint-Stempeln

Es wurden die folgenden vier Arten von Imprint-Stempeln hergestellt und getestet bzw. benutzt:

- (A) Durch anodisches Ätzen in HF hergestellte Stempel aus makroporösem Silicium mit geordneten Arrays von Löchern mit Durchmessern zwischen $0.4 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$, mit einer Tiefe von 10 bis $100 \mu\text{m}$, hergestellt nach der in [9] beschriebenen Methode in der Arbeitsgruppe Wehrspohn des MPI Halle durch Dr. J. Schilling;
- (B) Anodisch hergestellte Al_2O_3 -Stempel mit geordneten Arrays von Löchern mit Durchmessern zwischen 50 und 470 nm , mit einer Tiefe von ca. $100 \mu\text{m}$, hergestellt nach der in [9,10] beschriebenen Methode in der Arbeitsgruppe Wehrspohn des MPI Halle durch Dipl.-Phys. J. Choi;
- (C) Mittels der optischen Lithographie unter Anwendung eines Positivresists hergestellte SiO_2 -Stempel mit Vertiefungen, deren laterale Abmessungen ca. $2 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ und deren Tiefen ca. 400 nm betragen, hergestellt durch Dr. V. Dragoi und Dr. M. Reiche am MPI Halle;
- (D) Mittels der Elektronenstrahlithographie unter Anwendung verschiedener Negativresiste hergestellte SiO_2 -Stempel mit Vertiefungen, deren laterale Abmessungen zwischen 100 nm und $1 \mu\text{m}$ und deren Tiefe bei wenigen hundert nm lagen, hergestellt durch Dr. W. Erfurth und Dr. M. Reiche am MPI Halle.

Jede dieser Stempelarten hatte bestimmte Vor- und Nachteile im Hinblick auf die Herstellung von ferroelektrischen Nanostrukturen, wie im weiteren, insbesondere unter 6.4., beschrieben.

3.1. Stempel aus makroporösem Silicium

Diese Stempel vom Typ (A) werden durch anodisches Ätzen von n-dotierten Si-Wafern in HF unter definierter Biasspannung und Rückseitenbeleuchtung hergestellt [9]. Die zumeist in einer regelmäßigen hexagonalen Anordnung vorliegenden Löcher, welche Durchmesser zwischen 0,4 und 2 μm aufweisen, können für das vorliegende Vorhaben mit einer beliebigen Tiefe bis zu ca. 100 μm hergestellt werden. Diese Stempel, deren Herstellung kostengünstig war und die in ausreichender Menge zur Verfügung standen, waren grundsätzlich gut dafür geeignet, in Serien von vielen Versuchen die Versuchsparameter zu variieren und optimale Imprint-Bedingungen zu finden. Aufgrund des kleinsten Lochdurchmessers von ca. 0,4 μm eigneten sie sich aber nicht zur Herstellung von Strukturen mit lateralen Abmessungen deutlich unterhalb von ca. 250 bis 300 nm. Abb. 5 zeigt rasterelektronenmikroskopische (SEM) Abbildungen eines unbenutzten Stempels mit einem Lochdurchmesser von 2,5 μm (links) und eines bereits benutzten Stempels mit einem Lochdurchmesser von 1,4 μm (rechts). In etlichen Löchern des benutzten Stempels sind Reste des Precursorfilms haften geblieben, weshalb diese Löcher im Bild kleiner erscheinen als andere Löcher.

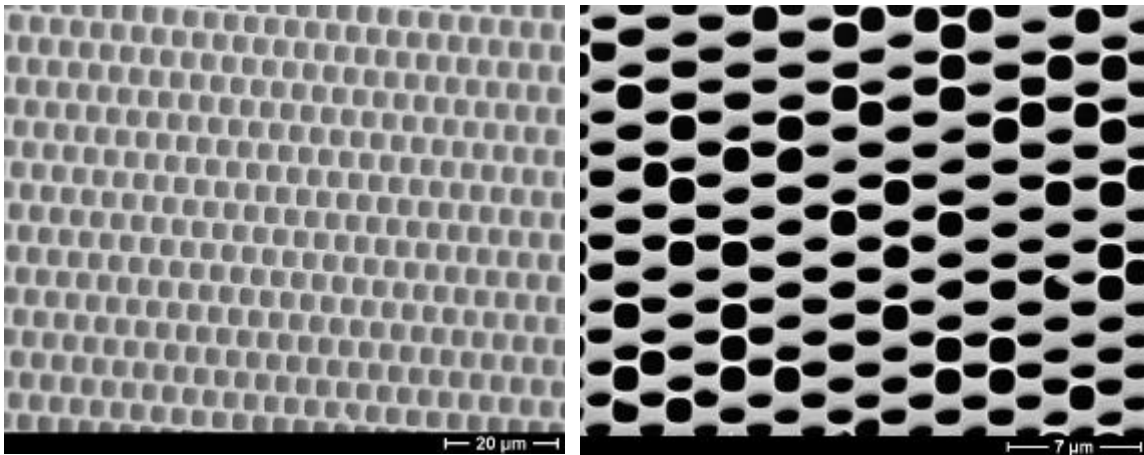


Abb. 5

SEM-Abbildungen zweier Stempel aus makroporösem Silicium mit Lochdurchmessern von 2,5 μm (links) bzw. 1,4 μm (rechts). Der rechte Stempel ist nach der Benutzung gezeigt.

3.2. Anodisch hergestellte Al_2O_3 -Stempel

Diese Stempel vom Typ (B) wurden aus einer besonders ebenen, gereinigten Aluminiumplatte hergestellt, indem die Oberfläche dieser Platte auf definierte Weise anodisch oxydiert wurde, so daß am Ende regelmäßige Lochanordnungen mit einem Lochdurchmesser zwischen 50 und 470 nm in einer Al_2O_3 -Schicht auf der Aluminiumplatte vorlagen. Hierzu wurde die in Aceton und einer HF- HNO_3 -HCl- H_2O -Mischung gereinigte Oberfläche einer Aluminiumplatte zuerst einem dreistündigen Ausheilen bei 400 $^\circ\text{C}$ in Stickstoffatmosphäre unterworfen und sodann in einer Mischung aus 25 Volumenteil HClO_4 und 75 Volumenteil $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ elektropoliert. Anschließend wurde unter bestimmten Strom-, Spannungs- und Temperaturbedingungen eine anodische Oxidation in einem Elektrolyten vorgenommen, der entweder aus einer Oxal-, Schwefel- oder Phosphorsäurelösung besteht. Hierbei entstand bei richtiger Wahl der Parameter auf der Aluminiumoberfläche eine anodische Al_2O_3 -Schicht, welche ein

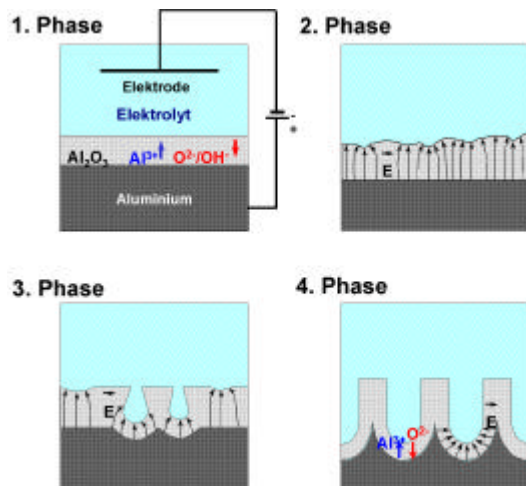
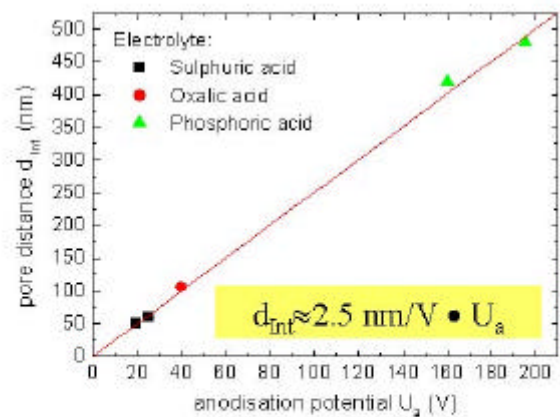
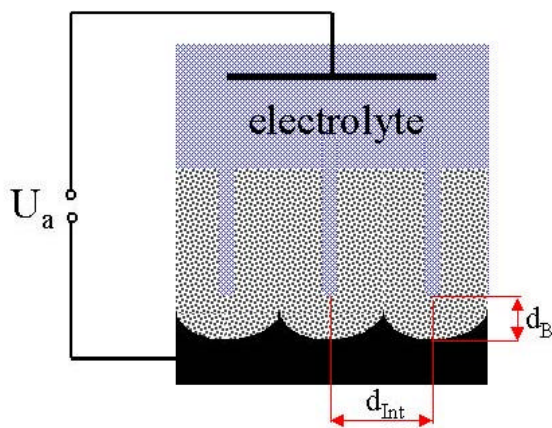


Abb. 6

Prinzip der Herstellung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Stempel durch anodische Oxidation von Aluminiumsubstraten.



Thickness of the barrier layer:

$$d_B \approx 1.2 \text{ nm/V} \cdot U_a$$

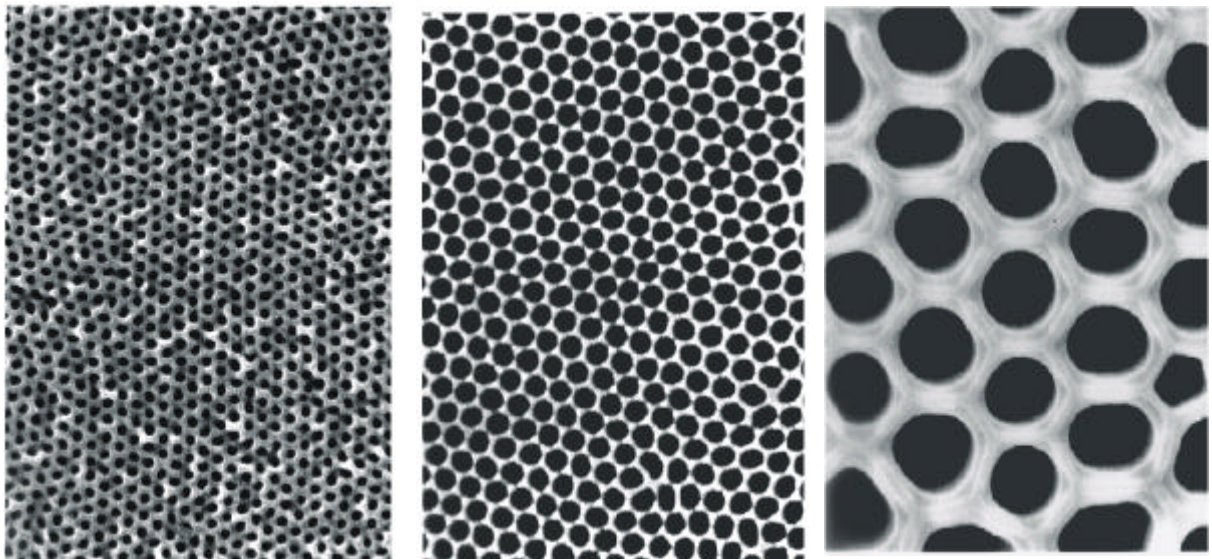


Abb. 7

Schematische Darstellung der Porendimensionen (links oben), welche durch Wahl des Ätzmittels (wie rechts oben gezeigt) definiert eingestellt werden können. Unten: Drei Beispiele für anodisch hergestellte Al_2O_3 -Stempel mit Interporenabständen von 60 nm, 100 nm und 420 nm.

(mehr oder weniger) regelmäßiges, hexagonales Muster aus tiefen Löchern gleichen Durchmessers enthält, wobei der Lochdurchmesser je nach Wahl der Bedingungen zwischen ca. 50 nm und ca. 400 nm einstellbar ist [9,10]. Abb. 6 verdeutlicht das Prinzip.

Abb. 7 zeigt, wie durch Wahl des Ätzmittels definierte Porendimensionen (Porenabstände von 60 nm, 100 nm, 420 nm und 470 nm) eingestellt werden können. Abb. 8 zeigt als Beispiel die SEM-Abbildungen zweier $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Stempel mit Löchern des Durchmessers 100 nm bzw. 50 nm, ersteren vor und letzteren nach dem Einsatz im Imprint-Schritt. Beim benutzten Stempel haften wulstförmige Reste der strukturierten Precursorschicht am Stempel (siehe auch unter 6.4).

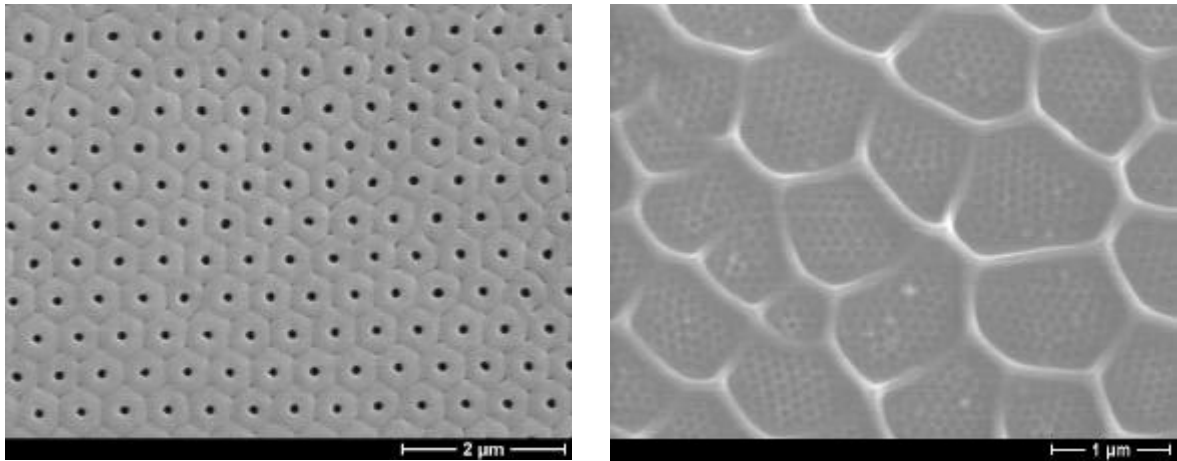


Abb. 8

SEM-Abbildungen zweier anodisch hergestellter Al_2O_3 -Stempel mit einem Lochdurchmesser von 110 nm bzw. 50 nm (vor bzw. nach dem Imprint-Einsatz). Wulstartige Reste der Precursor-Schicht haften am rechts abgebildeten, benutzten Stempel.

3.3. Lithographisch hergestellte SiO_2 -Stempel

Für den Strukturgrößenbereich von ca. 100 nm bis wenigen μm wurden SiO_2/Si -Imprint-Stempel in Einzelanfertigung mit lithographischen Methoden im Reinraumbereich des MPI hergestellt. Dazu wurden die Si-Wafer oxydiert, so daß sie von einer 150 nm dicken Oxidschicht bedeckt waren. Auf diese Si-Oxidschicht wurde der Photo- bzw. Elektronenresist abgeschieden. Zunächst wurden Versuche mit einem Positiv-Photoresist auf PMMA-Basis, dann solche mit Negativ-Elektronenresisten unternommen.

3.3.1. Positiv-Resist

Hier wurden Si-Wafer mit Hilfe von Standardverfahren der optischen Lithographie mit vorbestimmten SiO_2 -Strukturen von lateralen Abmessungen im Bereich $> 2 \mu\text{m}$ versehen. Außerdem waren einige $2 \times 2 \text{ mm}^2$ große Bereiche auf den Wafern für die Herstellung von Strukturen mit lateralen Abmessungen im Bereich 100 nm... $2 \mu\text{m}$ reserviert, welche später mit der Elektronenstrahlithographie hergestellt werden sollten. Die für die optische Lithographie verwendeten Chrom-Masken wurden nach unseren Entwürfen auswärts gegen Bezahlung gefertigt.

Abb. 9a zeigt einen Überblick über einen Maskenentwurf, der aus unterschiedlichen Teilbereichen „a“, „b“ und „c“ besteht, welche jeweils $10 \times 10 \text{ mm}^2$ groß sind, und Abb. 9b zeigt eine lichtmikroskopische Abbildung eines gemäß Abb. 9a strukturierten Wafers. Abb. 10 zeigt als Beispiel die Struktur des Teilbereiches „a“, welcher aus Unterbereichen mit quadratischen Strukturen der Abmessungen $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ und $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ besteht und in der Mitte ein $2 \times 2 \text{ mm}^2$ großes quadratisches Feld freiläßt. Letzteres war für den ursprünglich beabsichtigten späteren Elektronenstrahlolithographie-Schritt reserviert. Abb. 11 und 12 zeigen SEM-Abbildungen fertiger Stempel nach dem reaktiven Ionenätzen (RIE). Die geätzten Strukturen sind etwa 400 nm tief. In Abb. 11 ist die Grenze zwischen dem Feld mit $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ -Strukturen (links) und dem mit $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Strukturen (rechts) gezeigt. Abb. 12 zeigt links die Grenze zwischen dem Feld mit $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Strukturen (oben) und dem mit $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Strukturen (unten), rechts ein vergrößerter Ausschnitt aus dem Feld mit $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Strukturen. Es wird deutlich, daß an den $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Strukturen starke Verrundungseffekte auftreten.

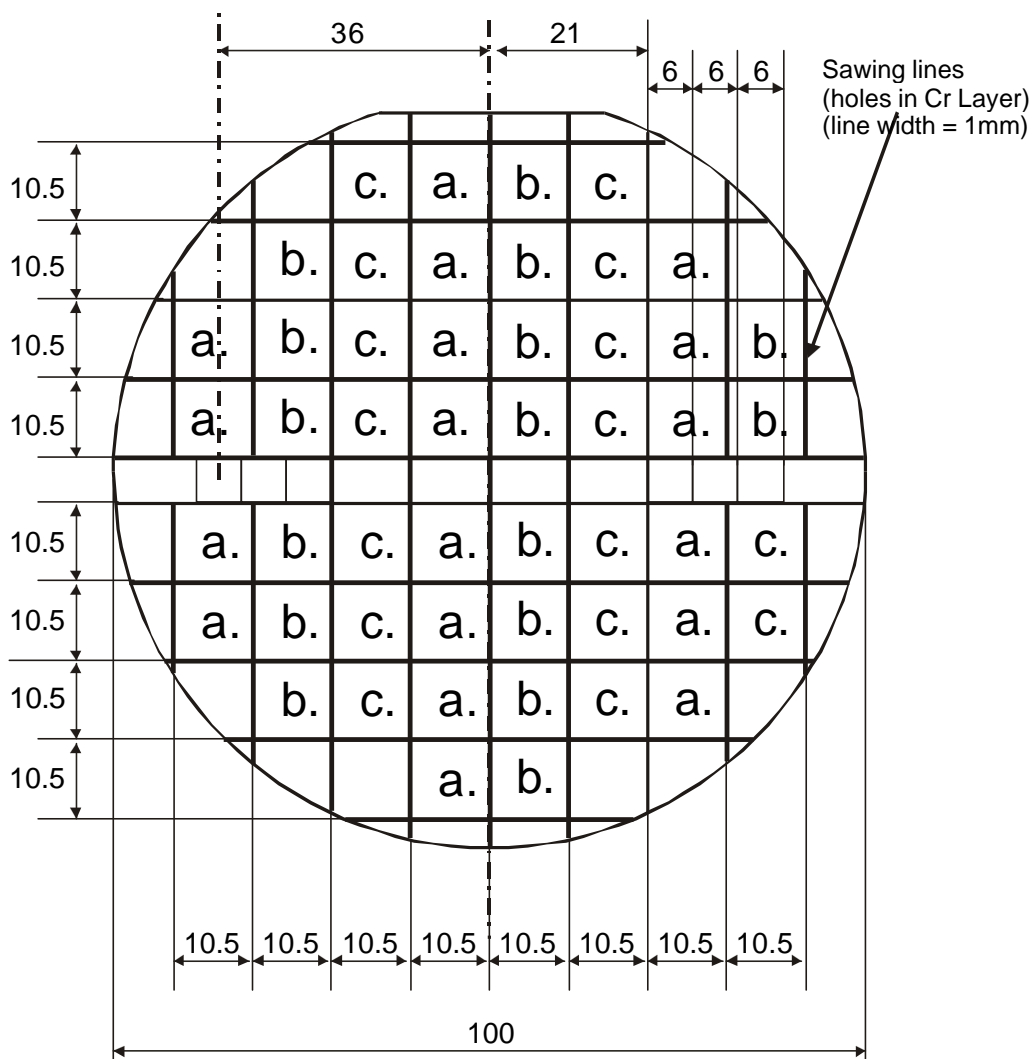


Abb. 9a

Übersicht über den Maskenentwurf zur Fertigung lithographisch hergestellter SiO_2 -Stempel. Zu Details siehe Abb. 10.

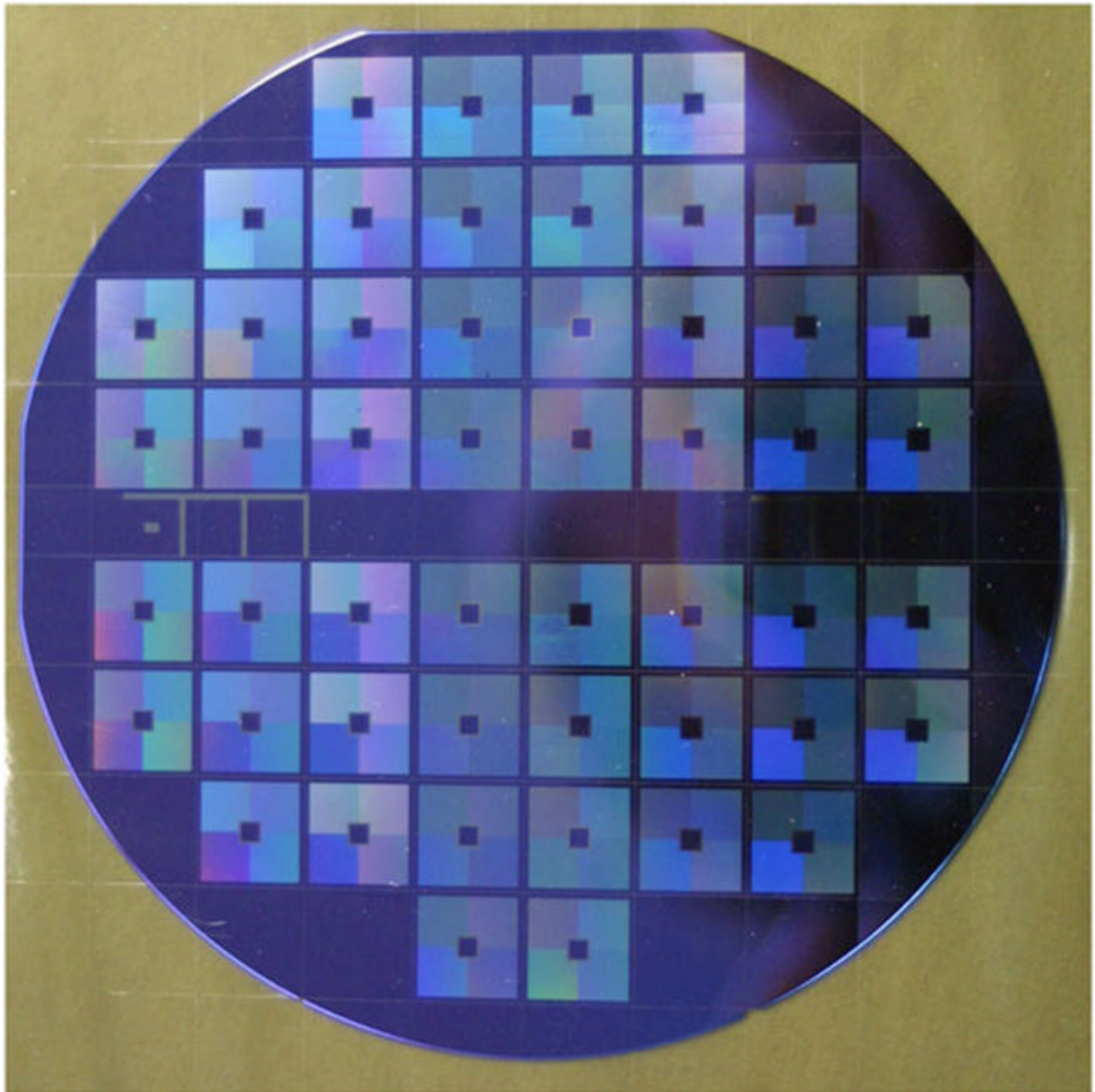


Abb. 9b

Lichtmikroskopische Abbildung eines mit der Maske gemäß Abb. 9a strukturierten Wafers.

Diese Stempel wurden erfolgreich für Imprint-Versuche eingesetzt, insbesondere zur Prüfung der Präzision der Musterübertragung und bei Versuchen zur Wirkung der Antihafschicht. Dabei wurden ferroelektrische Strukturen im μm -Bereich hergestellt (Details s. unter Pkt. 6). Aufgrund der beim Einsatz von Positiv-Elektronenstrahlresisten sehr langen Belichtungszeiten für flächige Strukturen, die sich daraus ergeben, daß die zu ätzenden Bereiche, d.h. die Vertiefungen des fertigen Stempels (in Abb. 12 die dunkel abgebildeten Bereiche), belichtet werden müssen, und ferner wegen der hierbei inkaufzunehmenden relativ breiten Stege (in Abb. 12 die hell abgebildeten Bereiche), die beim Imprintschritt die Verdrängung relativ großer Mengen der Precursorschicht erfordern (was zu Problemen führt), ist dieser Weg zugunsten der Verwendung von Negativ-Resisten dann jedoch aufgegeben worden. Es wurden daher auch keine weiteren Versuche zur Optimierung der Form der Stempelkanten ausgeführt.

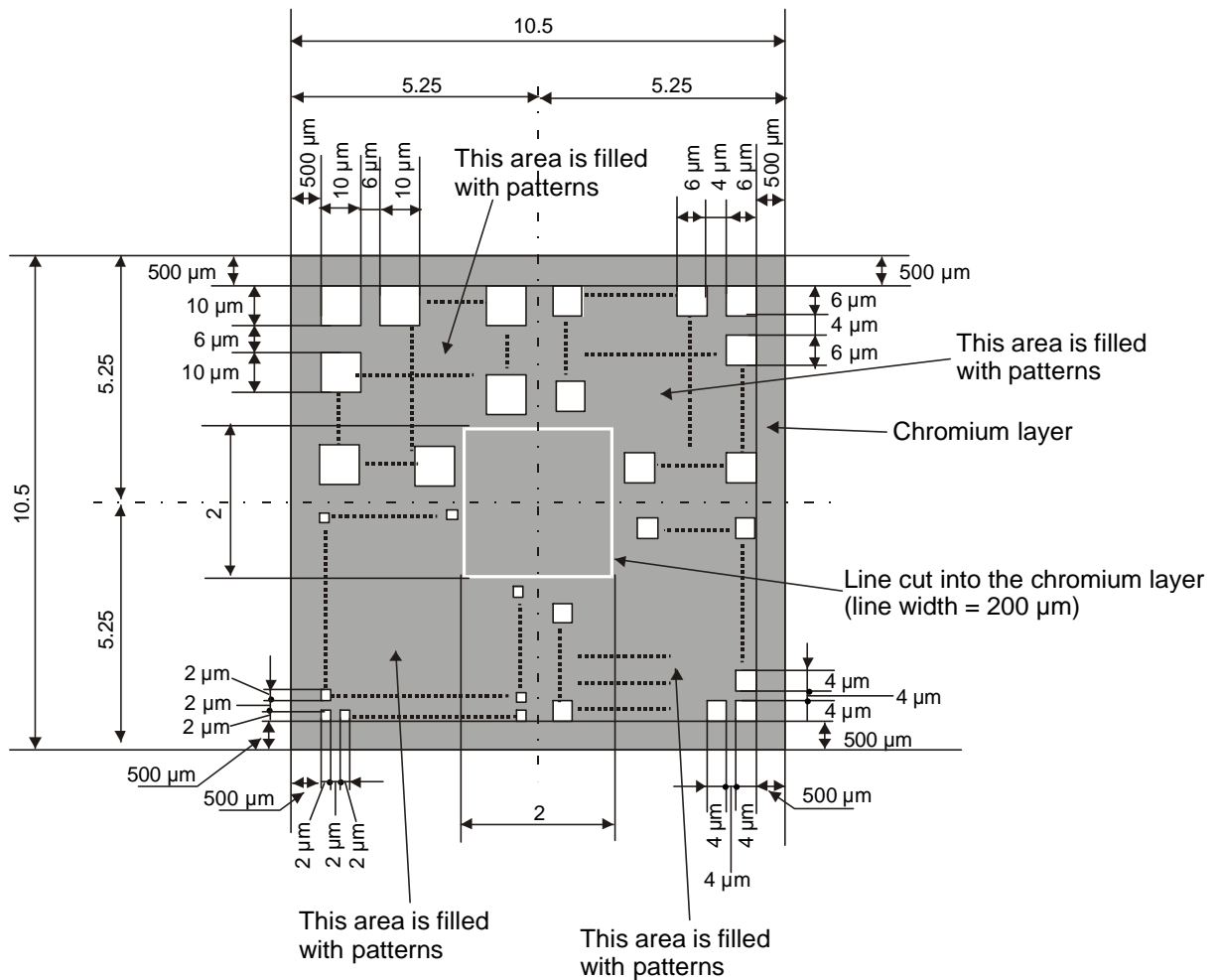


Abb. 10

Struktur der Maske im Bereich „a“ der Übersichtsabbildung (Abb. 9a).

3.3.2. Negativ-Resist

Wie bereits erwähnt, führen Stempel von der Art desjenigen in Abb. 12 zur Notwendigkeit der Verdrängung größerer Teile der Precursor-Schicht beim Imprintschritt. Verwendet man jedoch Imprint-Stempel, die nicht aus einer Anordnung von Löchern und breiten Stegen zwischen diesen bestehen, wie die Stempel in Abb. 12, sondern aus linienförmigen oder gekreuzten schmalen Wandstrukturen (d.h. schmalen Stegen), so kann man erwarten, daß geringere Probleme mit der nötigen Verdrängung des Materials der Precursorschicht beim Imprint-Schritt auftreten, vgl. [11]. Da in diesem Falle die Stege schmal sind und einen relativ kleinen Teil der Gesamtfläche ausmachen, würde die Verwendung von Positiv-Resisten, bei denen die zu ätzenden Bereiche belichtet werden müssen, zu sehr langen Belichtungszeiten führen. Wegen der Proximity-Effekte der Elektronenstrahlbelichtung wäre außerdem die zu erzielende Stegbreite nach unten begrenzt. Daher macht sich für Stempel dieser Art die Verwendung von Negativ-Resisten erforderlich, bei denen nur die beim Ätzen stehenbleibenden, schmalen Bereiche belichtet werden. In diesem Falle sind dann auch nur relativ kurze Elektronen-Belichtungszeiten erforderlich, was ein weiterer Vorteil ist.

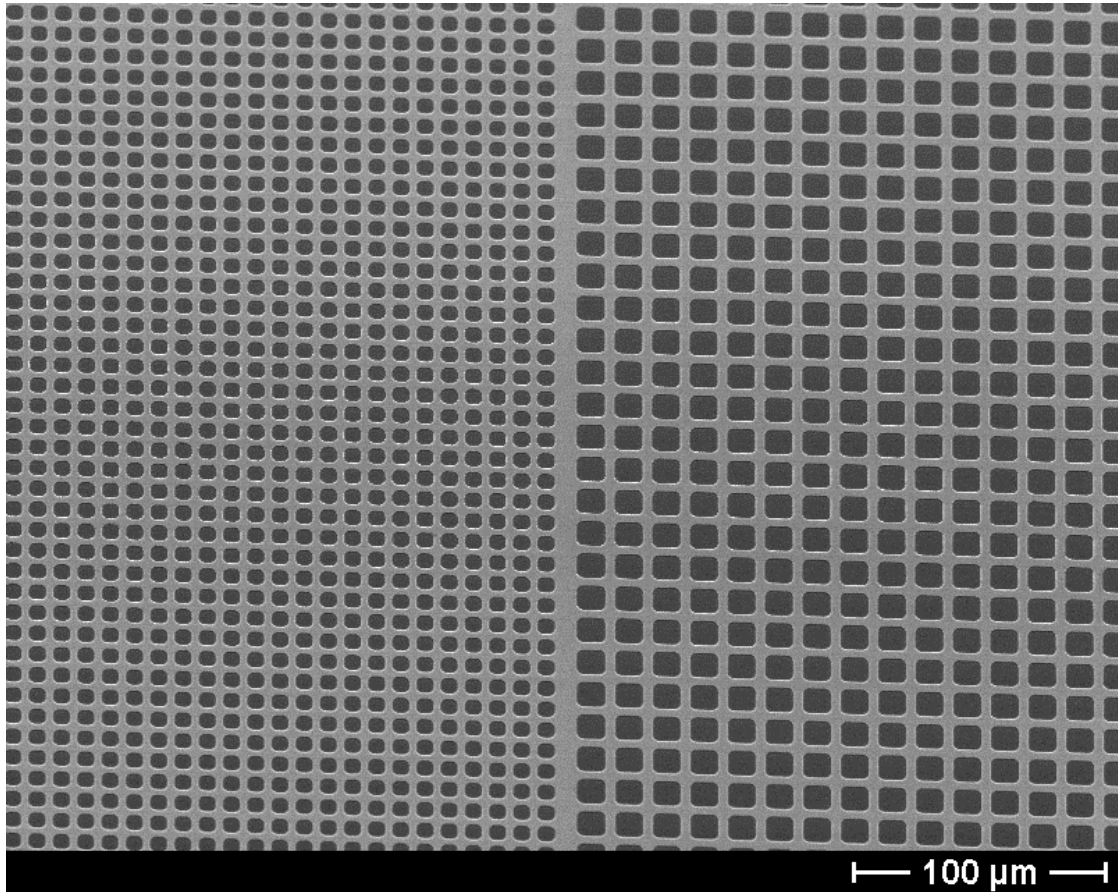


Abb.11

SEM-Abbildung eines fertig geätzten, lithographisch mittels Positiv-Resist hergestellten SiO₂/Si-Stempels. Links ein Bereich mit 6 x 6 µm²-Strukturen und rechts einer mit 10 x 10 µm²-Strukturen.

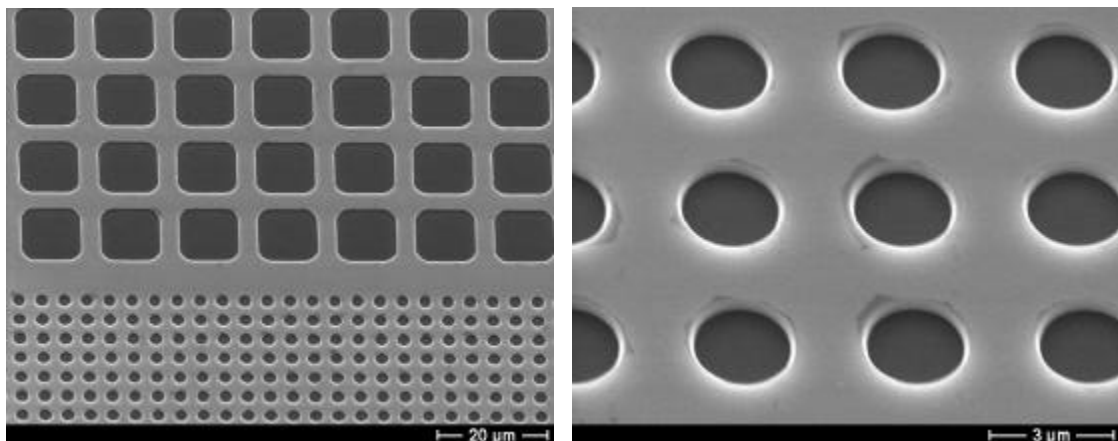


Abb. 12

SEM-Abbildungen eines fertig geätzten, lithographisch mittels Positiv-Resist hergestellten SiO₂/Si-Stempels. Links ist die Grenze zwischen dem Feld mit 10 x 10 µm²-Strukturen (oben) und dem mit 2 x 2 µm²-Strukturen (unten) abgebildet, rechts ein vergrößerter Ausschnitt aus dem Feld mit 2 x 2 µm²-Strukturen.

Es wurden daher Versuche zur Stempelherstellung mit zwei verschiedenen Chargen eines Negativ-Resists auf PMMA-Basis des Projektpartners *microresist technology* GmbH ausgeführt, und zwar mit den Produkten

- (a) ma-N 2403, Charge Nr. 2403 28901 vom April 2002;
- (b) ma-N 2403, Charge Nr. 2403 15502 vom November 2002.

Die beiden Chargen hatten ähnliche, aber nicht identische Eigenschaften. Energie und Dosis des belichtenden Elektronenstrahls wurden variiert, um optimale Bedingungen zu finden. Nach dem Entwickeln wurden die eigentlichen Stempel durch reaktives Ionenätzen (RIE) hergestellt.

Abbildung 13 zeigt drei Beispiele für optimal belichtete und entwickelte Negativresiste vom Typ (a) auf Silicium-Substrat vor dem Ätzen. Das Muster besteht aus quadratischen Bereichen, die geätzt werden sollen (im Bild dunkel), welche von schmalen, nicht zu ätzenden Stegen (im Bild hell) getrennt sind. In den beiden oberen Bildern sind die Ätzfenster $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ groß, im Bild unten links $200 \times 200 \text{ nm}^2$, im Bild unten rechts $125 \times 125 \text{ nm}^2$. Die Elektronenbelichtung erfolgte in diesem Falle bei einer Energie von 20 kV und einer Dosis von $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (oben), $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (unten links) und $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (unten rechts).

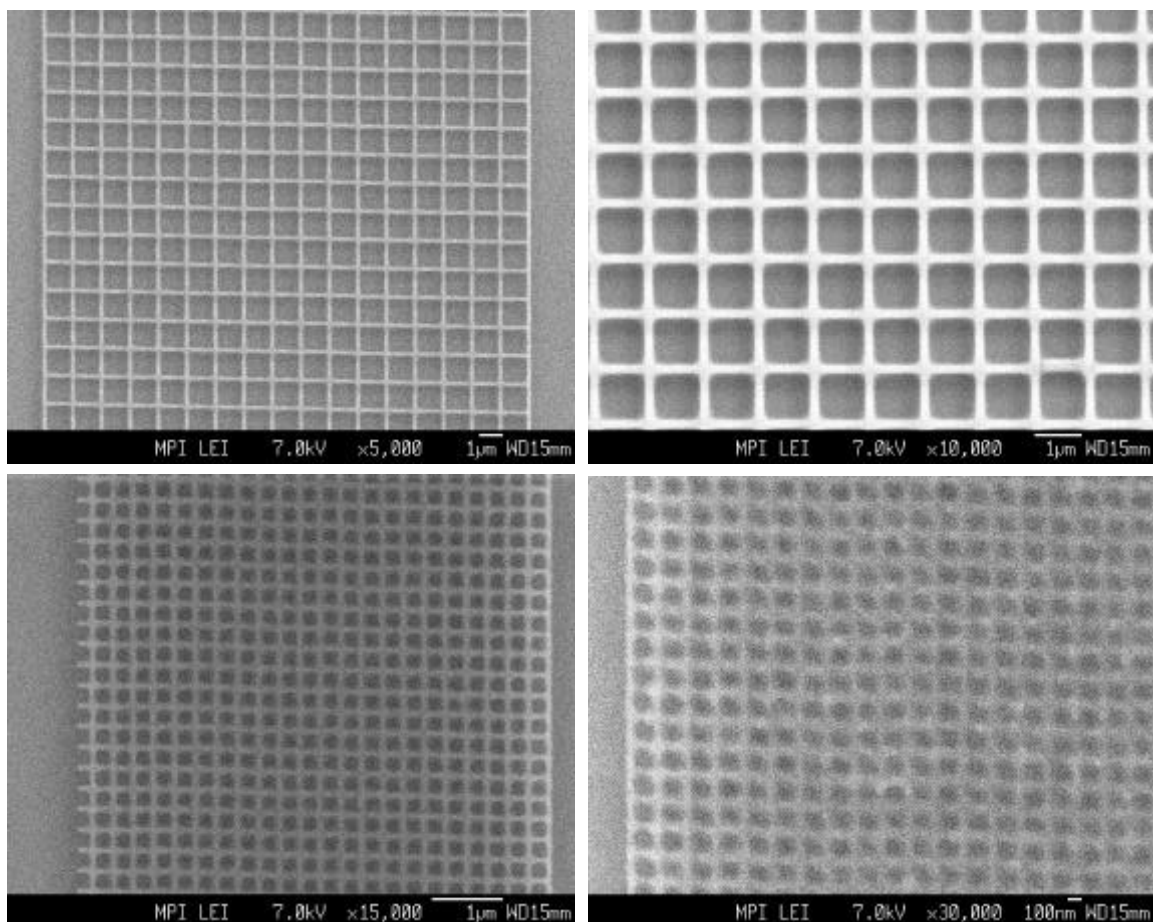


Abb. 13

SEM-Abbildungen dreier mit der Elektronenstrahlolithographie unter Verwendung des Negativresists vom Typ (a) hergestellter Resiststrukturen auf Si-Substrat. Größe der Ätzfenster oben: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$; unten links $200 \times 200 \text{ nm}^2$; unten rechts $125 \times 125 \mu\text{m}^2$.

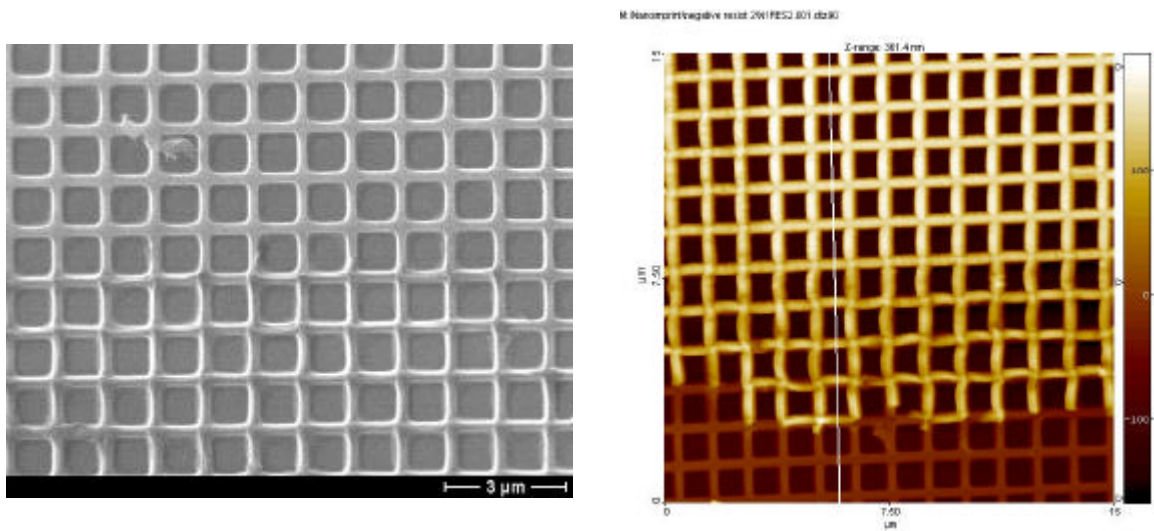


Abb. 14

SEM- (links) und AFM-Abbildung (rechts) eines fertig geätzten Stempels mit Resten des Resists auf den erhabenen Stellen. Resist vom Typ (a).

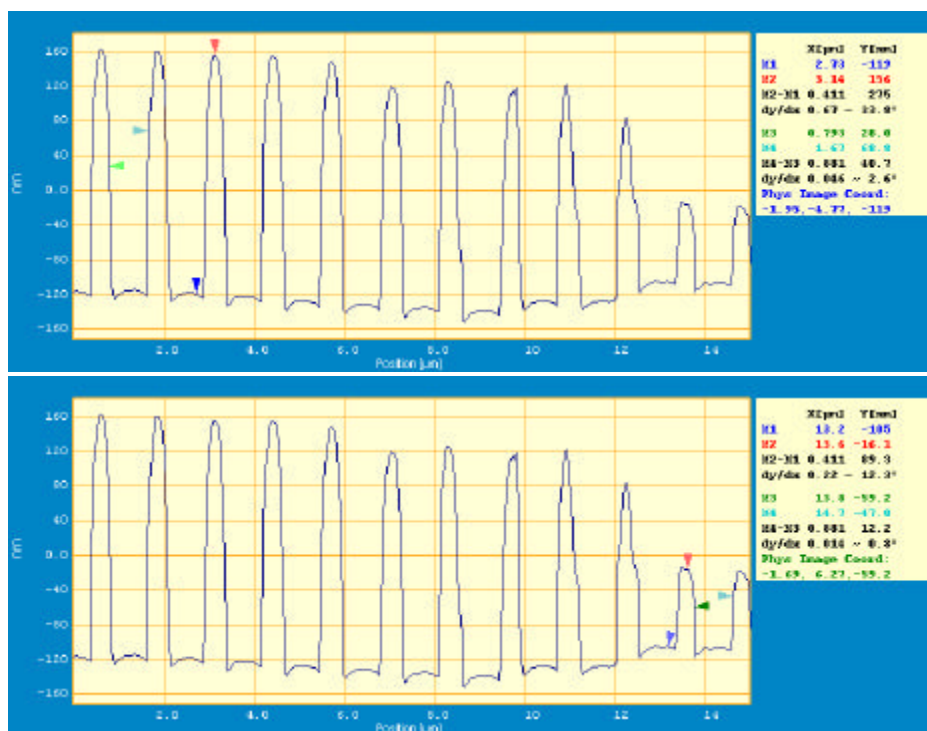


Abb. 15

Querschnittsprofil entlang der weißen Linie in Abb. 14 (rechts) und Bestimmung der Abmessungen der hellen Stege (oben) bzw. der dunkleren (unten). Resist vom Typ (a).

Abb. 14 (links) ist eine SEM-Abbildung der Struktur aus Abb. 13 (links oben) *nach* dem RIE-Ätzschritt, d.h. eine Abbildung des fertig geätzten Stempels, mit quadratischen Vertiefungen der lateralen Größe $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}^2$. Beim genauen Betrachten fällt auf, daß im Unterschied zum oberen Bereich der Abbildung die Stege im unteren Bereich erhöht erscheinen, was zur Vermutung führte, daß bereichsweise noch Reste des Resists auf den Stegen haften. Die nachfolgende AFM-Untersuchung in Abb. 14 (rechts) und Abb. 15 bestätigte diese Vermutung:

Die in der AFM-Abbildung hell erscheinenden Stege im oberen Bereich des Bildes sind deutlich höher, als die im unteren Bereich im Vergleich dazu deutlich dunkler erscheinenden Stege. Mit Hilfe der Linienprofile (Abb. 15) konnten die Höhe der helleren Stege zu 275 nm (Abb. 15 oben) und die der dunkleren Stege zu 89 nm angegeben werden. Mithin dürfte die Ätztiefe in diesem Beispiel ca. 90 nm betragen, während die Dicke des noch auf den Stegen verbliebenen Resists zu ca. 185 nm abgeschätzt werden kann.

Ein Beispiel für eine gar nicht gelungene Ätzung, in diesem Falle mit Strukturgrößen wie in Abb. 13 (rechts unten) gezeigt, ist in Abb. 16 wiedergegeben. Nur ein sehr kleiner Teil der Probe (rechts oben) ist richtig geätzt, ein größerer Teil scheint unvollständig geätzt, während im unteren Teil der noch anhaftende Resist eine Beurteilung der Ätzung in diesem Bereich nicht zulässt.

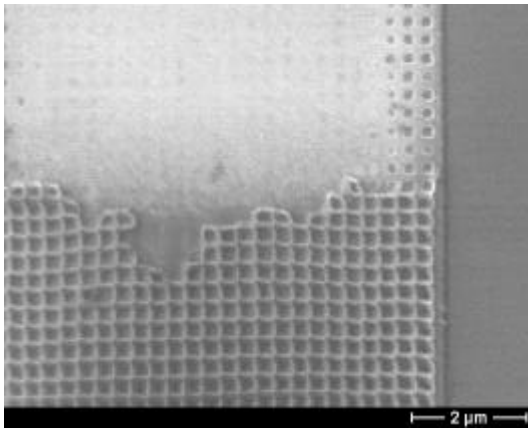


Abb. 16
Fehlgeätzter Stempel. Resist vom Typ (a).

Abb. 17 zeigt die lichtmikroskopische Abbildung eines Bereiches mit Strukturen der Größe $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ in einem belichteten und entwickelten Resist vom Typ (b). Die Herkunft der großen tropfenförmigen Inhomogenitäten am Rand ist noch unklar. Abb. 18 zeigt AFM-Abbildungen unterschiedlicher Bereiche dieser Probe mit verschiedenen Strukturbreiten, jeweils im Übergangsbereich zu den tropfenförmigen Inhomogenitäten am Rand. In gleicher Weise wie in Abb. 15 konnten für die drei in Abb. 18 gezeigten Strukturen die Resisthöhen zu 350 nm, 230 nm und 75 nm bestimmt werden. Die tropfenförmigen Inhomogenitäten sind ca. 250 nm hoch.



Abb. 17
Lichtoptische Abbildung eines Bereiches mit Strukturen der Größe $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ in einem belichteten und entwickelten Resist vom Typ (b).

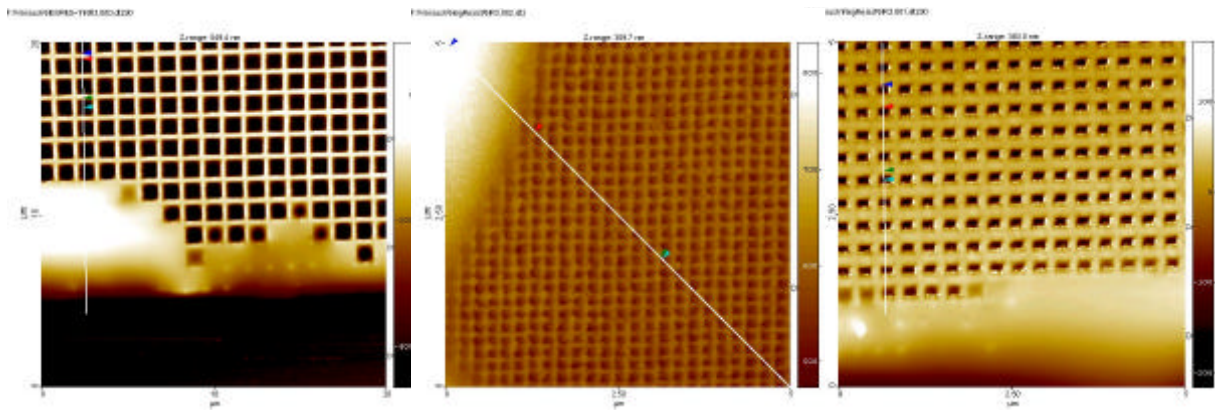


Abb. 18

Drei AFM-Abbildungen (unterschiedlichen Maßstabs) vom Randbereich der Probe, von der ein Ausschnitt in Abb. 17 gezeigt ist. Die Größe der Ätzfenster beträgt $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (links), $300 \times 300 \text{ nm}^2$ (mitte) und $200 \times 200 \text{ nm}^2$ (rechts). Die weißen Linien bezeichnen den Ort von Querschnittsprofilen analog Abb. 15, die für die hier vorliegenden drei Abbildungen nicht wiedergegeben sind.

Das Problem der tropfenförmigen Inhomogenitäten konnte erst ganz am Ende der Projektlaufzeit im Zusammenwirken mit der Firma *microresist technologies* (Dr. Pfeiffer) einer befriedigenden Lösung zugeführt werden, im wesentlichen durch den Einsatz eines neuen Entwicklers. Die Arbeiten zur Optimierung der Stempelherstellung mittels Negativ-Resisten – die über das vorliegende Vorhaben hinaus Bedeutung haben – konnten daher noch nicht endgültig zum Abschluß gebracht werden, zumal im Zeitraum von Februar bis April 2003 der Reinraum des MPI rekonstruiert wird und die Ausführung von RIE-Ätzungen in diesem Zeitraum nicht möglich ist. Diese Arbeiten werden aber durch Dr. Erfurth im Zusammenwirken mit der Firma *microresist technologies* am MPI fortgeführt.

Für die Zwecke des vorliegenden Vorhabens konnte aber bereits mit den noch nicht optimierten Stempeln gezeigt werden, daß über Negativresiste hergestellte Stempel wegen der geringeren zu verdrängenden Precursorschicht-Menge grundsätzliche Vorteile gegenüber den über Positivresiste hergestellten Stempeln besitzen. Die Arbeiten der Firma *microresist technologies* zur Entwicklung und Optimierung von Negativ-Resisten besitzen daher nicht nur für „klassische“ Strukturierungsaufgaben, sondern auch für den Einsatz der Nanoimprint-Lithographie zur Herstellung von Nanostrukturen aus oxidischen Funktionsmaterialien Bedeutung.

Mit der Anfertigung von lithographisch hergestellten Stempeln und ihrem Einsatz zur Herstellung ferroelektrischer Nanostrukturen konnte demonstriert werden, daß – je nach angestrebter Größe der ferroelektrischen Strukturen – die optische Lithographie und die Elektronenstrahlithographie geeignete Methoden darstellen, um Stempel mit vorbestimmten Strukturen herzustellen und diese für die Herstellung von mikro- bzw. nanoskopischen Strukturen aus oxidischen Funktionsmaterialien einzusetzen. Da jedoch die Herstellung dieser Stempel in Einzelanfertigung für unser Institut eine relativ aufwendige Aufgabe darstellte, wurde die Mehrzahl der Imprint-Experimente mit Stempeln aus makroporösem Silicium ausgeführt. In den nachfolgenden Kapiteln zum Imprintprozeß werden die Arbeiten anhand aller Stempelarten beschrieben. Solange nicht anders angegeben, beziehen sich die Abbildungen auf Stempel aus makroporösem Silicium.

4. Herstellung und Eigenschaften von Referenzproben

Im Projektantrag ist ausgewiesen, daß zu Vergleichszwecken ferroelektrische Nanostrukturen aus PZT auch mit dem direkten Elektronenstrahlschreiben hergestellt werden sollten. Dieses Verfahren ist zum einen sehr zeitaufwendig, zum anderen aber sehr schonend, so daß die damit hergestellten Strukturen grundsätzlich gute ferroelektrische Eigenschaften aufweisen sollten. Proben dieser Art sollten daher als Vergleichsstandard für die mit der Nano-Imprint-Lithographie herzustellenden ferroelektrischen Nanostrukturen dienen können. Wie schon erwähnt, ist das direkte Elektronenstrahlschreiben aufgrund des mit ihm verbundenen Zeit- und Apparate-Aufwandes für industrielle Zwecke nicht geeignet.

4.1. Herstellung mittels direkten Elektronenstrahlschreibens

Unsere guten Möglichkeiten, ferroelektrische Nanostrukturen mit dem direkten Elektronenstrahlschreiben herzustellen, sind von uns bereits im Vorfeld des Vorhabens demonstriert worden [4]. Ein Teil der dabei gewonnenen Proben, sowie weitere während der Laufzeit des Vorhabens hergestellte Proben sind dann ausführlich untersucht worden.

Bei der maskenlosen Technik des direkten Elektronenstrahlschreibens werden die Nanostrukturen direkt in eine metallorganische Precursor-Schicht eingeschrieben und anschließend noch vor der Umwandlung des Precursors in die kristalline Phase entwickelt. Für PZT stehen geeignete metallorganische Precursoren, die die nötigen Metalle (Pb, Zr und Ti) in der richtigen stöchiometrischen Zusammensetzung enthalten, zur Verfügung. Hinreichend fluide Lösungen dieser Precursoren werden unter Reinraumbedingungen auf den - in einem sog. 'Spinner' rotierenden - Siliziumwafer mittig aufgetropft. Dank der Rotation des Wafers spreitet der Tropfen sofort zu einer dünnen viskosen Flüssigkeitsschicht gleichmäßiger Dicke, die auf dem Substrat haftet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die angestrebte Schichtdicke von etwa 1 µm erreicht ist. Nach der Trocknung werden in diese Schicht durch Belichtung mit Elektronen zweidimensionale periodische quadratische Strukturen eingeschrieben. Die Belichtung erfolgt in einem Rasterelektronenmikroskop unter Zuhilfenahme eines kommerziellen Elektronenstrahl-Lithographie-Systems (Elphy Plus der Fa. Raith). Die Kantenlänge eines belichteten Quadrats wurde bei unseren Versuchen von 0,1 µm bis 1,25 µm variiert. Die Belichtungsbedingungen (Strahlspannung, Strahldurchmesser, Dosis) werden auf den PZT-Precursor und die Quadratlänge abgestimmt. Nach der Belichtung werden die Strukturen in Toluol bzw. Xylen entwickelt, d.h. die nicht der Belichtung ausgesetzten Bereiche der Schicht werden weggelöst, während die belichteten Bereiche, d.h. die aus dem amorphen Precursormaterial bestehenden quadratischen Strukturen, stehen bleiben. Nach einem weiteren kurzen Trockenprozeß erfolgt die Umwandlung des Precursors in ein amorphes Oxid durch eine kurze Temperung bei 300 °C an Luft, worauf sich die Temperung zur Kristallisation, d.h. die Bildung der kristallinen PZT-Phase anschließt. Hierzu sind höhere Temperaturen (je nach Material und Schichtdicke 600 bis 850 °C) und längere Zeiten (z.B. eine Stunde) nötig. Während dieser beiden Temperungsstufen tritt eine Schrumpfung der Nanostrukturen ein, die aber hinreichend definiert und unter Erhaltung der Kubus- bzw. Quaderform der Strukturen abläuft. Im Ergebnis liegen kubisch geformte bzw. quaderförmige PZT-Nanostrukturen vor, deren Kantenlängen, je nach der ursprünglich einbelichteten Quadratlänge, zwischen 75 und 1000 nm liegen. Diese Strukturen können im Rasterelektronenmikroskop abgebildet (Abb. 19) und im Rasterkraftmikroskop näher charakterisiert werden.

4.2. Physikalische Eigenschaften

Abb. 20 zeigt zwei piezoelektrische Hysteresekurven, die im SFM im Piezoresponse-Mode an einer 1 μm großen und einer 100 nm großen Teststruktur aufgenommen wurden.

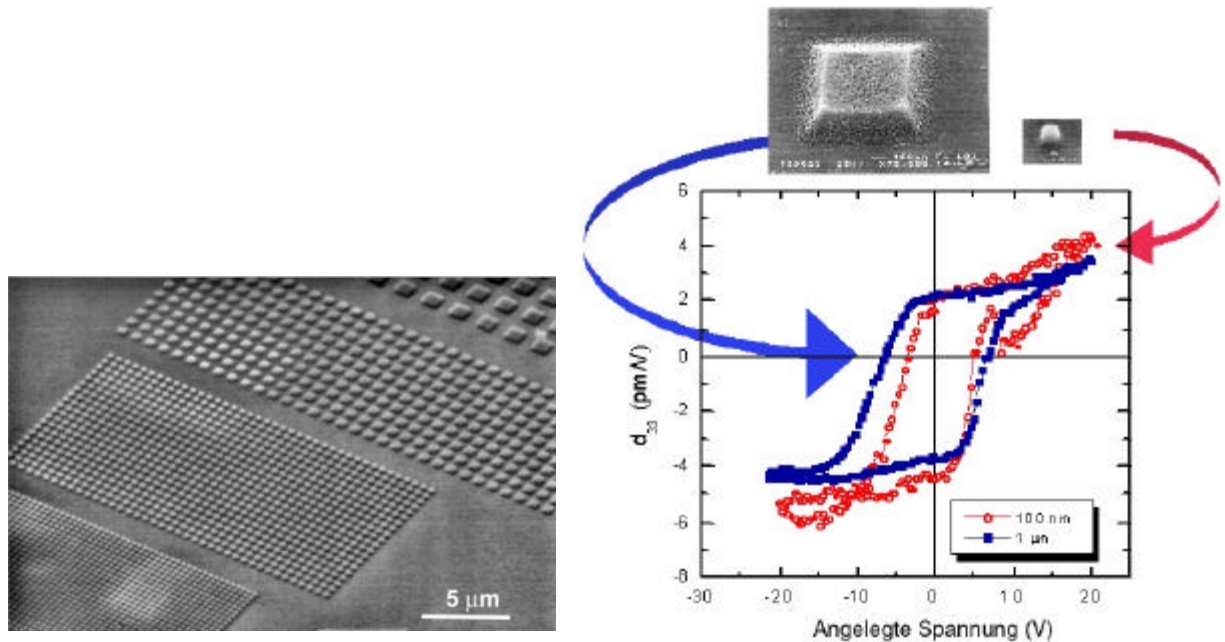


Abb. 19

PZT-Teststrukturen vier verschiedener Abmessungen von 1 μm x 1 μm bis 100 nm x 100 nm, die mit dem direkten Elektronenstrahlschreiben hergestellt wurden.

Abb. 20

Piezoelektrische Hysteresekurven je einer 1 μm x 1 μm und 100 nm x 100 nm großen Teststruktur.

Wie Abb. 20 erkennen läßt, sind die piezoelektrischen Eigenschaften der 100 nm x 100 nm kleinen Strukturen kaum schlechter, als die der 1 μm x 1 μm großen Strukturen. Es kann daher erwartet werden, daß für die Nutzung von ferroelektrischen mesoskopischen Strukturen, etwa für nichtflüchtige Speicherelemente, keine prinzipiellen physikalischen Barrieren bestehen.

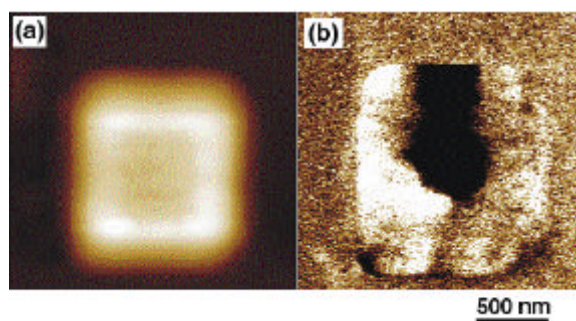


Abb. 21

(a) Topografie- und (b) Piezoresponse-Abbildung einundderselben 1 μm großen PZT-Zelle im Rasterkraftmikroskop nach der Polung mit einem Spannungspuls von 10 V für 10ms.

Durch Experimente im Rasterkraftmikroskop im Piezoresponse-Mode hat sich jedoch herausgestellt, daß bei einigen der mesoskopischen Strukturen mit Abmessungen im μm - oder sub- μm -Bereich im Umschalteexperiment oft nur der Kern der Struktur umschaltet, während in einem Bereich entlang der Grenzflächen die Polarisation in einer Vorzugsrichtung verharrt, wie experimentell in Abb. 21 und schematisch in Abb. 22 gezeigt ist. Es kann vermutet wer-

den, daß hierfür die kristallographische und/oder elektronische Qualität der äußeren (vertikalen) Grenzflächen verantwortlich ist. Da die kristallographische (und sicherlich auch die elektronische) Struktur dieser Grenzflächen von dem zur Strukturierung verwendeten Verfahren entscheidend beeinflußt werden dürfte, weist dieser Befund darauf hin, daß bei ferroelektrischen mesoskopischen Strukturen, wie vermutlich bei Nanostrukturen aus oxidischen Funktionsmaterialien überhaupt, Herstellung und physikalische Eigenschaften in engstem Zusammenhang gesehen werden müssen.

Der Mechanismus des in Abb. 21 gezeigten Phänomens konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Jedoch wurde ein phänomenologisches Modell aufgestellt, das eine gute Übereinstimmung mit experimentell aufgenommenen Meßkurven ergab und das es ermöglichte, die geometrischen Abmessungen der vom Nichtumschalten betroffenen Bereiche in Form der in Abb. 22 gezeigten phänomenologischen Parameter β und δ zu bestimmen [12]. Diese beiden Parameter erlauben die grundsätzliche Zuordnung zu mikroskopischen Modellen von Grenzflächen in ferroelektrischen Halbleitern, wie in [12] ausgeführt. Abb. 23 zeigt einige der gewonnenen Meßdaten, Abb. 24 die Gegenüberstellung der Meßdaten mit der berechneten (d.h. unter Verwendung der zu bestimmenden Parameter β und δ an die Meßdaten angefitzten) Kurve des phänomenologischen Modells. Die Verschiebungen der lokal im Piezoresponse-Rasterkraftmikroskop aufgenommenen piezoelektrischen Hysteresekurven nach unten (Abb. 23), die auf der Ordinate von Abb. 24 aufgetragen ist, spiegelt die in Abb. 22 skizzierte Asymmetrie des Umschaltprozesses wider.

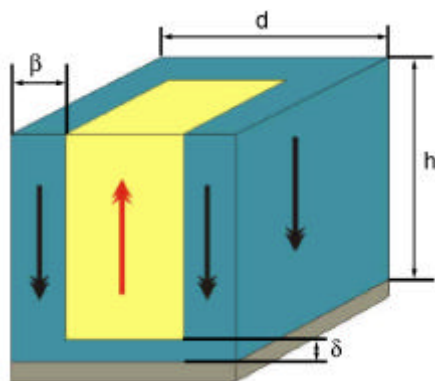


Abb. 22

Schematische Darstellung der Probleme beim Umschalten ferroelektrischer Nanostrukturen. Im Experiment wurden PZT-Strukturen der Abmessungen $d = 100 \text{ nm} \dots 1000 \text{ nm}$ und $h = 100 \text{ nm}$ untersucht. Die in der Darstellung angegebenen Größen wurden dabei wie folgt bestimmt: $\beta = 34 \text{ nm}$ und $\delta = 7,5 \text{ nm}$. Somit sollten auf diese Weise hergestellte PZT-Strukturen bei lateralen Abmessungen $d < 2 \cdot \beta = 68 \text{ nm}$ möglicherweise gar nicht mehr schaltbar sein. Einzelheiten siehe in [12].

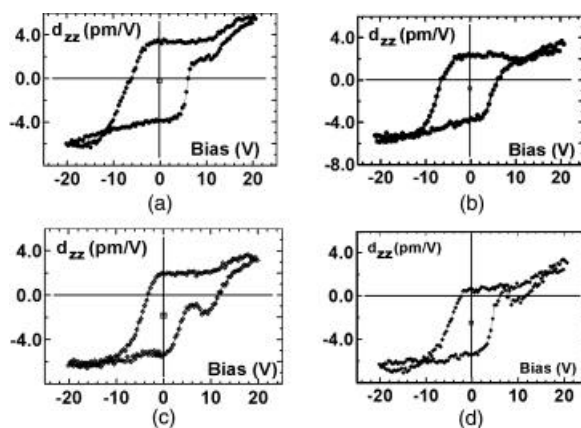


Abb. 23

Remanente piezoelektrische Hystereseschleifen von PZT-Nanostrukturen mit lateralen Abmessungen von (a) 1000 nm, (b) 500 nm, (c) 250 nm und (d) 100 nm.

Ungeachtet dieser Probleme konnten auch Strukturen hergestellt werden, die als ganzes umschalteten. An diesen Strukturen konnte gezeigt werden, daß das Umschalten ohne Überspre-

chen stattfindet – ein wichtiges Charakteristikum für zukünftige Speichieranwendungen solcher Strukturen (Abb. 25).

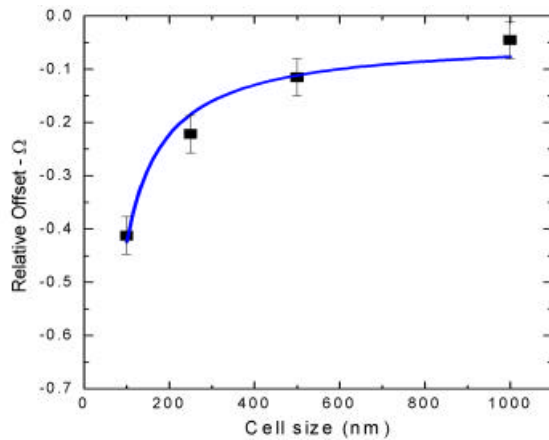


Abb. 24

Abhängigkeit der relativen vertikalen Verschiebung W der Hystereseschleifen in Abb. 23 von der lateralen Abmessung der Nanostrukturen („cell size“). Die Kurve ($\frac{3}{4}$) stellt den Fit gemäß einer aus dem phänomenologischen Modell [12] gewonnenen mathematischen Beziehung an die Datenpunkte (\blacksquare) dar, wobei sich als Werte für die in Abb. 22 gezeigten Parameter die Größen $\beta = 34$ nm und $\delta = 7,5$ nm ergaben.

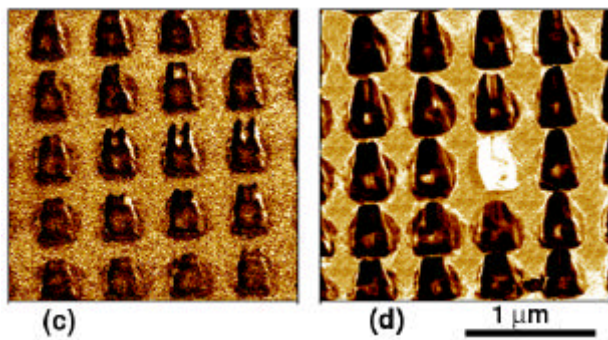


Abb. 25

Piezoresponse-Abbildung des Zustandes einer 250 nm großen PZT-Zellstruktur (a) vor und (b) nach dem Umschalten einer einzelnen Zelle mit einem Spannungsimpuls von 20 V.

Die an den mittels des direkten Elektronenstrahlschreibens hergestellten Proben gewonnenen vielfältigen Erfahrungen, welche hier nur summarisch zusammengefaßt wurden, standen nun als Referenz für die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der mittels Nano-Imprint-Lithographie hergestellten Proben zur Verfügung.

5. Precursorschicht

Die Prägung der Nanostrukturen erfolgt in eine aus organischen Lösungen hergestellte, mechanisch zunächst relativ weiche Precursorschicht, welche die im PZT enthaltenen Metalle (Blei, Zirkon, Titan) in der richtigen stöchiometrischen Zusammensetzung enthält bzw. – wenn nötig – mit einem bestimmten Blei-Überschuß versehen ist. Die Qualität dieser Precursorschicht erwies sich als wesentlicher Parameter für den Erfolg der Herstellung ferroelektrischer Nanostrukturen mittels Nanoimprint-Lithographie und für deren Qualität. Die in zahlreichen Versuchen variierten Herstellungsparameter der Precursorschicht waren (1) die Art der Ausgangslösung und – damit aufs engste zusammenhängend – (2) der Typ der chemischen Abscheidung der Precursorschicht, (3) das Abscheide-Regime und – im engen Zusammenhang damit – (4) die Schichtdicke, (5) das Trocknungsregime und (6) die Verwendung einer sogenannten Unterstützungsschicht.

5.1. Ausgangslösung und Typ der chemischen Abscheidung

Es wurden zwei Typen der chemischen Lösungsabscheidung („Chemical solution deposition“, CSD), nämlich die metallorganische Deposition (MOD) und das Sol-Gel-Verfahren, untersucht. Im Ansatz unterscheiden sich diese beiden Verfahren durch den Typ der für die metallorganischen Lösungen verwendeten Lösungsmittel. Im Ergebnis unterscheiden sie sich in der Viskosität und im Schrumpfungsverhalten der Precursorschicht.

Während bei der MOD hydrophobe Lösungsmittel verwendet werden (wie Xylen oder Toluol), benutzt man beim Sol-Gel-Verfahren Alkohole als Lösungsmittel. Lösungen für das Sol-Gel-Verfahren sind nicht wasserabweisend. Das Sol-Gel-Verfahren führt von der fluiden metallorganischen Lösung, dem Sol, über eine Hydrolyse (eine Reaktion mit aufgenommener Luftfeuchtigkeit) zu einem festen Gel, in welchem die Kationen in einem Netz mit oxidisch-hydroxidischem Charakter relativ dicht beieinander liegen. Die Precursorschicht besteht daher aus diesem festen Gel und ist relativ hoch viskos, d.h. relativ wenig fließfähig. Dagegen liegen die Kationen in der MOD-Schicht noch in der ursprünglichen Verbindung vor, wodurch die Precursorschicht niedrig viskos ist, also relativ gut fließfähig. Aufgrund der durch die Hydrolyse gegebenen, wesentlich höheren Dichte an Metallkationen schrumpft die Gelschicht bei späteren Temperschritten (Trocknung, Kristallisation) weniger stark, als eine MOD-Schicht. Auf den ersten Blick konnte man also erwarten, daß jede dieser beiden Vorgehensweisen Vor- und Nachteile für die Nanoimprint-Lithographie aufweisen würde: Während für das Sol-Gel-Verfahren die geringe Schrumpfung spricht, weist das MOD-Verfahren den Vorteil der besseren Fließfähigkeit der Precursorschicht auf. Nur das Experiment konnte zeigen, welcher der beiden Faktoren der wichtigere und damit entscheidende ist.

Für die MOD wurden die Ausgangslösungen aus Einzelkomponenten, d.h. aus kommerziell erhältlichen metallorganischen Lösungen der einzelnen chemischen Elemente selbst präpariert bzw. eine kommerziell angebotene Lösung der Fa. Chemat Technology, Inc. (Northridge, CA, USA) benutzt. Die für die Selbstanfertigung benutzten Einzelkomponenten waren Titan-Iso-propoxid, Blei-Ethylhexanoat und Zirkon-n-Propoxid. Für das Sol-Gel-Verfahren wurde eine von der Fa. Inostek (Seoul, Korea) kommerziell angebotene fertige PZT-Lösung eingesetzt. Tabelle 1 listet die Lösungen bzw. deren verschiedene Ansätze zusammen mit den Versuchsnummern der damit ausgeführten Versuche, dem Hersteller und einer ggf. vorgenommenen Modifizierung des Blei-Gehalts bzw. zusätzlich vorgenommenen Verdünnung auf.

Das Ergebnis der Versuche mit verschiedenen Lösungen, Ansätzen und Typen der chemischen Abscheidung läßt sich wie folgt zusammenfassen.

Blei-Überschuß

Ein Blei-Überschuß ist wichtig, um die während der nachfolgenden Temperschritte eintretenden Bleioxid-Verluste im Vorhinein zu kompensieren. Bei zu geringem Blei-Überschuß bestehen die Nanostrukturen nach der Kristallisation z.T. aus der nicht-ferroelektrischen Pyrochlorphase. Ausreichender Blei-Überschuß führt auf durchweg ferroelektrische Nanostrukturen. Dieser Befund wurde mittels XRD unter Einsatz der JCPDS-Datei, sowie mittels PFM erhoben. Dabei zeigte sich auch folgender interessante Zusammenhang: Je kleiner die herzustellenden PZT-Strukturen, umso höher muß der eingesetzte Blei-Überschuß sein. Während für kontinuierliche dünne Schichten i.a. ein Blei-Überschuß von 10 % ausreichend ist, muß für mesoskopische Strukturen mit lateralen Abmessungen im μm -Bereich bereits ein Blei-Überschuß in Höhe von 20 % eingesetzt werden. Ein Überschuß von 10 % ist im Falle

von mesoskopischen Strukturen von 1 μm Durchmesser nicht ausreichend, wogegen die gleichen Strukturen, hergestellt mit einem Blei-Überschuß von 30 % durchweg gut als ferroelektrische Phase kristallisiert sind (vgl. Abb. 27). PZT-Nanostrukturen mit lateralen Abmessungen von wenigen hundert Nanometern erfordern im Falle der MOD bereits einen Blei-Überschuß in Höhe von mindestens 30 %, wogegen in diesem Falle beim Sol-Gel-Prozeß ein 10 %-iger Überschuß ausreichend war.

Bezeichnung der Lösung bzw. des Ansatzes	Verwendet für Versuch Nr. / Wann angesetzt	Hersteller	Veränderter Blei-Gehalt bzw. zusätzliche Verdünnung / MOD oder S-G
PZT 6 (1:3)	"PZT 1 -[...] -7" Mai / Juni 2001	selbst (Dr. Alexe)	- MOD
PZT 5	"PZT 8-[...] -24" Juni / Aug. 2001	selbst	- MOD
PZT 7	"PZT 25-[...] -48,-51-52-60-61-62-76" Aug. 2001	selbst (Dr. Alexe)	- MOD
PZT 7 II	"PZT 54-58-63" Jan. / Feb. 2002	selbst	30 % MOD
PZT 7 III	"PZT 64-[...] -75" Feb. / März 2002	selbst	30 % + Xylol verdünnt MOD
PZT ch (1:2) Polymer	"PZT 49-53-55-56-57-59" Dez. 2001 / Jan. 2002	Chemat Technology, Inc. (USA)	original 10-20 % excess MOD
PZT ch (1: 2,25%) Polymer	"PZT 77" Juli 2002	Chemat Technology, Inc. (USA)	25 % (in addition to the 10-20 % original excess) MOD
PZT 191	"PZT 78-[...] -92" Sept. / Okt. 2002	Inostek Inc., Seoul (Korea)	original 10 % excess S-G
PZT 192	"PZT 93-[...] -101" Okt. / Nov. 2002	Inostek Inc., Seoul (Korea)	original 10 % excess S-G

Tabelle 1

Übersicht über die eingesetzten Lösungen und deren Ansätze (MOD – Metalorganic deposition; S-G – Sol-Gel-Deposition).

MOD vs. Sol-Gel

Ein wesentliches Ergebnis des Vergleichs zwischen MOD- und Sol-Gel-Verfahren war die stark unterschiedliche Korngrößenverteilung in den auskristallisierten PZT-Nanostrukturen, welche Auswirkungen auf die kleinste erreichbare unverzerrte Strukturgröße hatte. Wie Abb. 26 zeigt, haben MOD-hergestellte Nanostrukturen eine Korngrößenverteilung, die ihr Maximum bei ca. 240 nm hat, während die Korngrößenverteilung Sol-Gel-hergestellter Nanostrukturen ihr Maximum bei ca. 35 nm hat. Dies hat Auswirkungen auf die untere Grenze für die laterale Abmessung von unverzerrt herstellbaren Nanostrukturen. Abb. 27 zeigt Topographie- und Piezoresponse-Abbildungen von mesoskopischen Strukturen mit

1 μm bzw. 3 μm Durchmesser, die mittels MOD hergestellt wurden. Sie weisen die korrekte Form des Stempels (Stempel vom Typ des in Abb. 12 gezeigten SiO_2/Si -Stempels) auf, sind durchweg ferroelektrisch und lassen sich schalten. Aufgrund des Korndurchmessers von 100 bis 400 nm (vgl. Abb. 26) lassen sich mit diesen MOD-Lösungen aber keine formgetreuen Strukturen mit Abmessungen im 100 nm-Bereich herstellen (vgl. Abb. 30). Um diese herstellen zu können, muß das Sol-Gel-Verfahren angewendet werden.

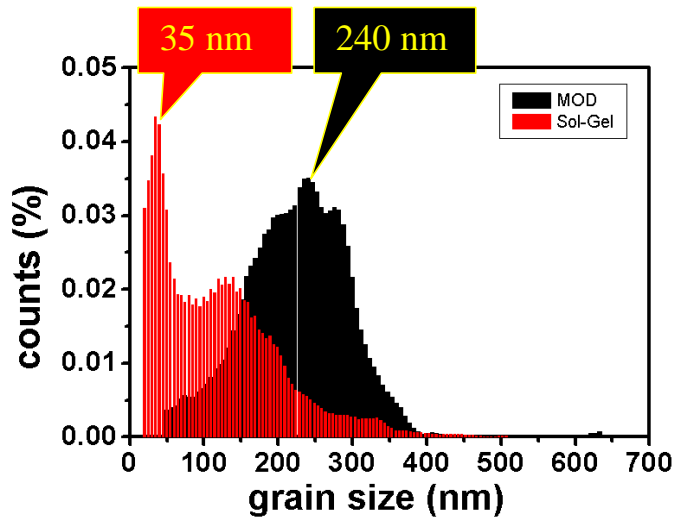


Abb. 26
Korngrößenverteilung von Nanostrukturen, die mittels MOD (schwarze Kurve) bzw. Sol-Gel-Verfahren (rote bzw. graue Kurve) hergestellt wurden.

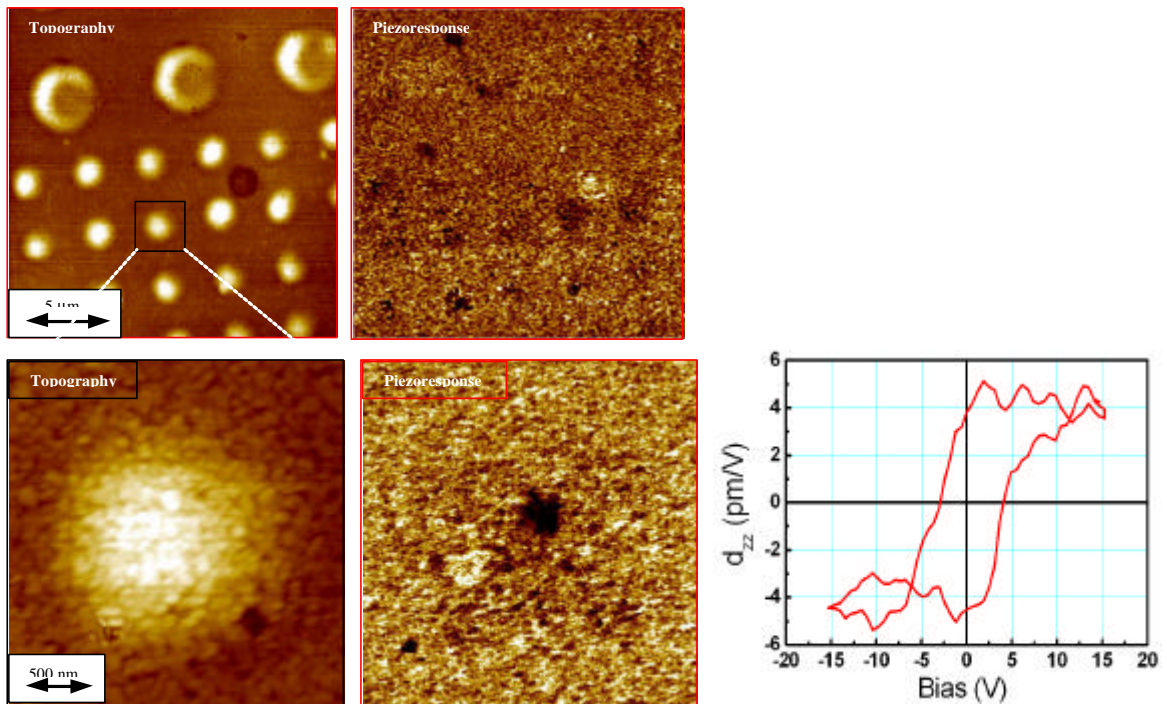


Abb. 27

Topographische (links) und Piezoresponse-Abbildungen (mitte) von mesoskopischen PZT-Strukturen mit lateralen Abmessungen im Bereich von 1 μm bis 3 μm . Links oben und mitte oben: Übersicht des Arrays; links unten und mitte unten: Vergrößerung einer einzelnen Nanostruktur. MOD-Verfahren; 30 % Blei-Überschuß. Lithographisch hergestellter SiO_2/Si -Stempel. Unten rechts: Lokale piezoelektrische Hystereskurve der vergrößert gezeigten einzelnen Struktur.

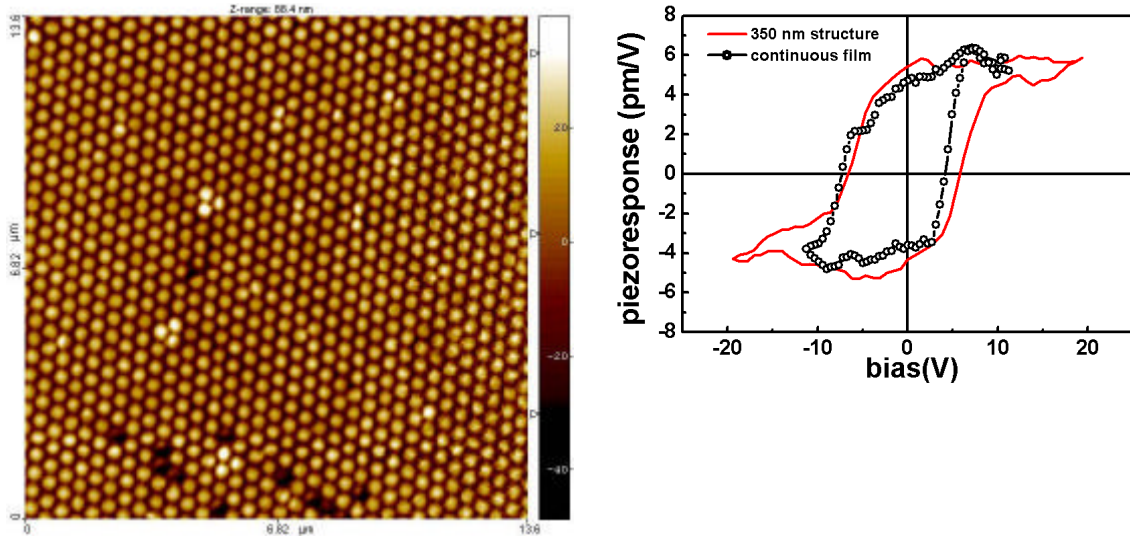


Abb. 28

Topographie-Abbildung (links) eines Arrays aus ca. 300 nm großen ferroelektrischen PZT-Strukturen, die mittels Sol-Gel-Verfahrens hergestellt wurden. Piezoelektrische Hysteresekurven (rechts) einer der Nanostrukturen (Kurve aus schwarzen Kreisen) und einer nicht geprägten kontinuierlichen Vergleichsschicht (rote bzw. graue Kurve) der gleichen Zusammensetzung und Herstellungsweise.

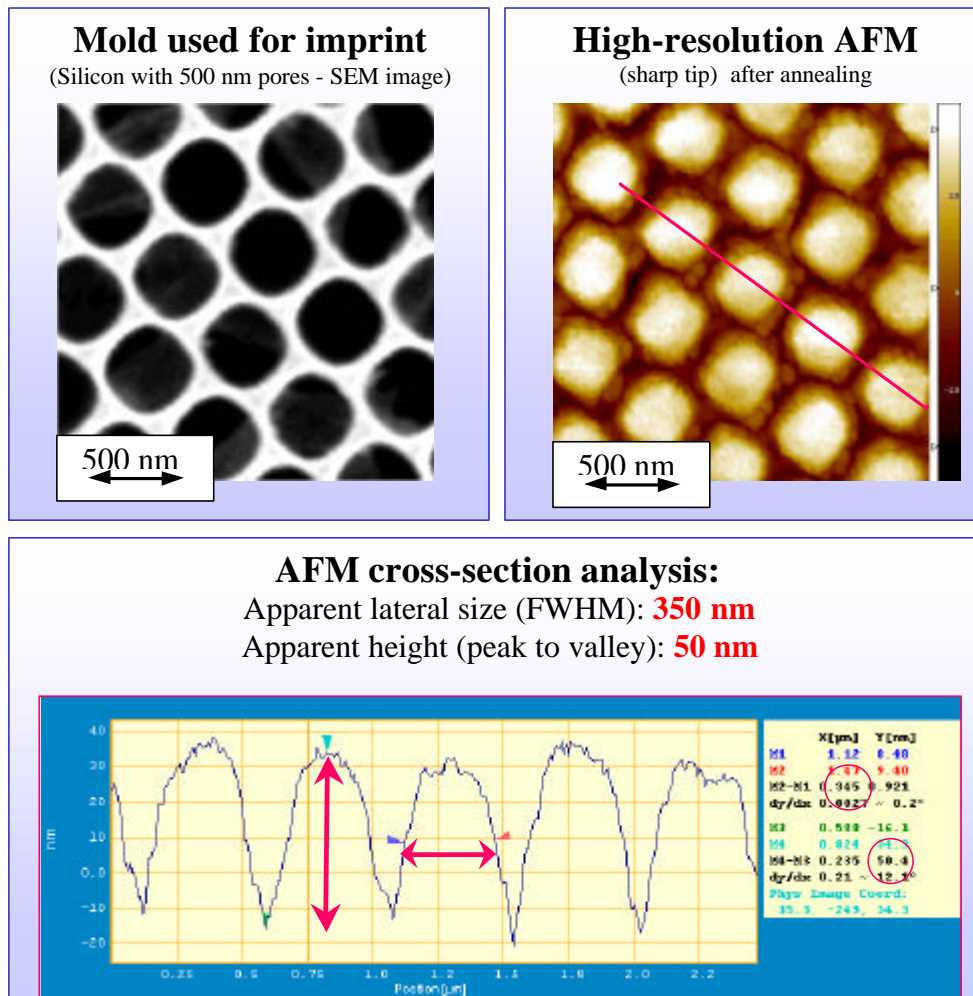


Abb. 29

Hochauflösende AFM-Untersuchung der Topographie der Nanostrukturen in Abb. 29.

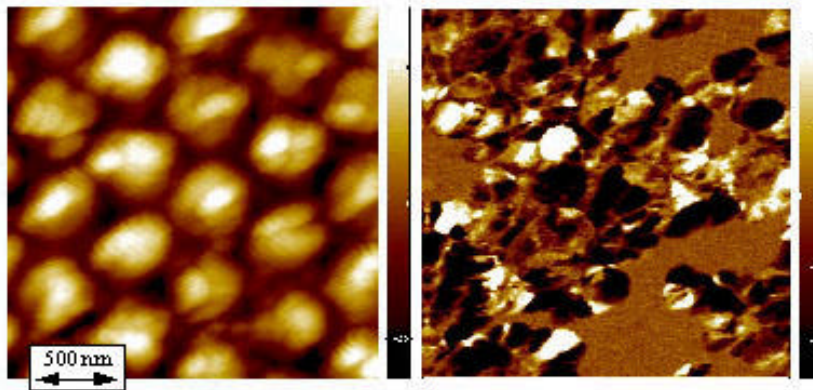


Abb. 30
Hochaufgelöste Topographie-Abbildung (links) und Piezoresponse-Abbildung (rechts) eines Arrays aus ca. 300 nm großen ferroelektrischen PZT-Strukturen, die mittels MOD-Verfahrens unter Benutzung des gleichen Stempels wie in Abb. 28 und 29 hergestellt wurden.

Abb. 28 zeigt ein Array aus mittels Sol-Gel-Verfahrens hergestellten PZT-Strukturen mit lateralen Abmessungen von ca. 300 nm. Die scheinbare Größe von 350 nm ist größer als die wirkliche Größe, da die AFM-Spitze mit Sicherheit nicht vollständig in die Zwischenräume zwischen den Nanostrukturen eindringen kann. Eine Abschätzung ergibt, daß die wahre laterale Abmessung der Nanostrukturen zwischen 280 und 300 nm liegt. Die guten ferroelektrischen Eigenschaften der Nanostrukturen sind ohne weiteres erkennbar. Abb. 29 zeigt Einzelheiten der Topographie, die die formgerechte Übertragung (in diesem Falle von einem Stempel aus makroporösem Silicium) bestätigen. Links oben ist die SEM-Abbildung des Stempels gezeigt, rechts oben die hochauflösende AFM-Abbildung der geprägten Strukturen. Die sehr gute Formtreue des Prägeschritts ist gut erkennbar. Längs der Linie ist das in der unteren Teilabbildung gezeigte Querschnittsprofil aufgenommen worden, dessen Vermessung die Schrumpfung der kristallisierten ferroelektrischen Strukturen vom durch den Lochdurchmesser des Stempels von 500 nm gegebenen ursprünglichen Durchmesser zum Durchmesser von 280 bis 300 nm der kristallisierten Strukturen anzeigt. Die Höhe von 50 nm ist eine untere Grenze; die wahre Höhe sollte – ebenfalls aufgrund der Form der AFM-Spitze – eher deutlich größer sein.

Abb. 30a zeigt die hochaufgelöste Topographie-Abbildung eines Arrays aus ca. 300 nm großen ferroelektrischen PZT-Strukturen, die mittels MOD-Verfahrens unter Benutzung des gleichen Stempels wie in Abb. 28 und 29 hergestellt wurden. Der Vergleich mit Abb. 29 (rechts oben) zeigt deutlich, daß das MOD-Verfahren aufgrund der wesentlich größeren Körner (vgl. Abb. 26) zu einer schlechteren Formtreue führt als das Sol-Gel-Verfahren. Zudem zeigt Abb. 30b, daß auch die Kristallisation der Nanostrukturen im Falle des MOD-Verfahrens nicht vollständig erfolgt ist: Die grau (im Farbbild mittelbraun) abgebildeten Bereiche, die die Abwesenheit einer Polarisationskomponente senkrecht zur Substratebene anzeigen, konnten auch nicht durch Anlegen eines Gleichfeldes polarisiert werden, im Gegensatz zu den weißen und schwarzen Bereichen, die sich gut umschalten ließen und von denen Hysteresekurven aufgenommen werden konnten. Mithin sind die grauen Bereiche nicht zur ferroelektrischen Phase kristallisiert.

Die gezeigten Beispiele verdeutlichen, daß das Sol-Gel-Verfahren deutlich besser zur Herstellung von ferroelektrischen PZT-Nanostrukturen mit lateralen Abmessungen unterhalb von 1 μm geeignet ist, als das MOD-Verfahren. Zu beachten ist jedoch auch, daß die Sol-Gel-Lösung aufgrund ihrer höheren Viskosität eher dazu neigt, bereichsweise am Stempel zu haften und die Anwendung des Sol-Gel-Verfahrens daher in besonderem Maße auf die Verwendung von Antihafschichten angewiesen ist, wie in Punkt 6.4 weiter ausgeführt ist.

5.2. Abscheideregime, Schichtdicke und Trocknungsregime

Die Substrate werden in der Regel im Ultraschallbad mit Aceton entfettet und dann bei 300 °C für 10 min. vorgeheizt, um Wasser und andere Adsorbate zu entfernen. Die fertig präparierte Precursor-Lösung wird unter Reinraumbedingungen auf das – in einem sog. ‘Spinner’ rotierenden – Substrat mittig aufgetropft. Dank der Rotation des Substrats spreitet der Tropfen sofort zu einer dünnen viskosen Flüssigkeitsschicht gleichmäßiger Dicke, die auf dem Substrat haftet. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht hängt von der Art und Konzentration der verwendeten Lösung und von der Rotationsgeschwindigkeit des Substrats während des Auftropfens ab und lag in der Regel zwischen 100 nm und 700 nm. Es wurden Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 2000 und 6000 U/min angewendet, wobei es sich im Falle der dünnflüssigeren MOD-Lösungen für die Erzielung einer besseren Haftung als günstig erwiesen hat, zu Beginn des Auftropfens für wenige Sekunden eine Phase geringerer Rotationsgeschwindigkeit, z.B. 500 U/min, vorzuschalten. Als optimale Werte für das Abscheideregime haben sich erwiesen:

- für MOD-Schichten: 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 3000 U/min
- für Sol-Gel-Schichten: 30 s @ 3000 U/min oder 30 s @ 4000 U/min.

Diese Werte führten je nach der Konzentration der Lösung zu Schichtdicken von 200 bis 700 nm bei den MOD-Schichten und 100 bis 200 nm bei den Sol-Gel-Schichten.

MOD-Schichten werden anschließend noch zur Trocknung bei ca. 70 °C („erste Trocknungstemperatur“) thermisch behandelt, bevor der Imprint-Schritt erfolgt. Diese Trocknung dient primär der Erhöhung der Viskosität der MOD-Schichten. Bei Sol-Gel-Schichten wurde dieser erste Trocknungsschritt weggelassen, da sie bereits nach dem Abscheiden relativ hoch viskos sind. Für das MOD-Trocknungsregime wurden Temperaturen zwischen 60 °C und 120 °C und Zeiten zwischen 1 min und 3 min ausprobiert. Hierbei zeigte es sich, daß eine zu hohe erste Trocknungstemperatur (z.B. 100 °C) dazu führte, daß die geprägten Nanostrukturen spä-

Force spectroscopy with AFM

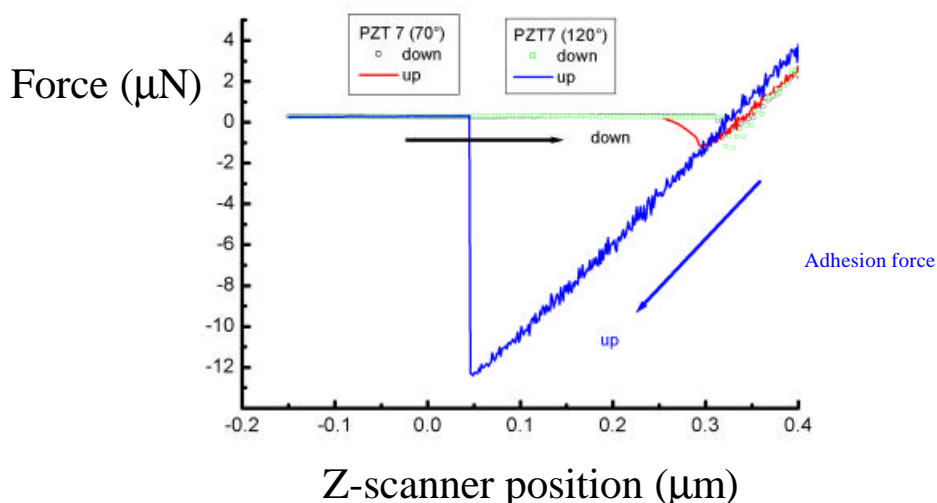


Abb. 31

Messung der Adhäsionskraft zwischen einer Siliciumspitze und unterschiedlich getrockneten MOD-Schichten. Die Adhäsionskraft steigt mit steigender erster Trocknungstemperatur.

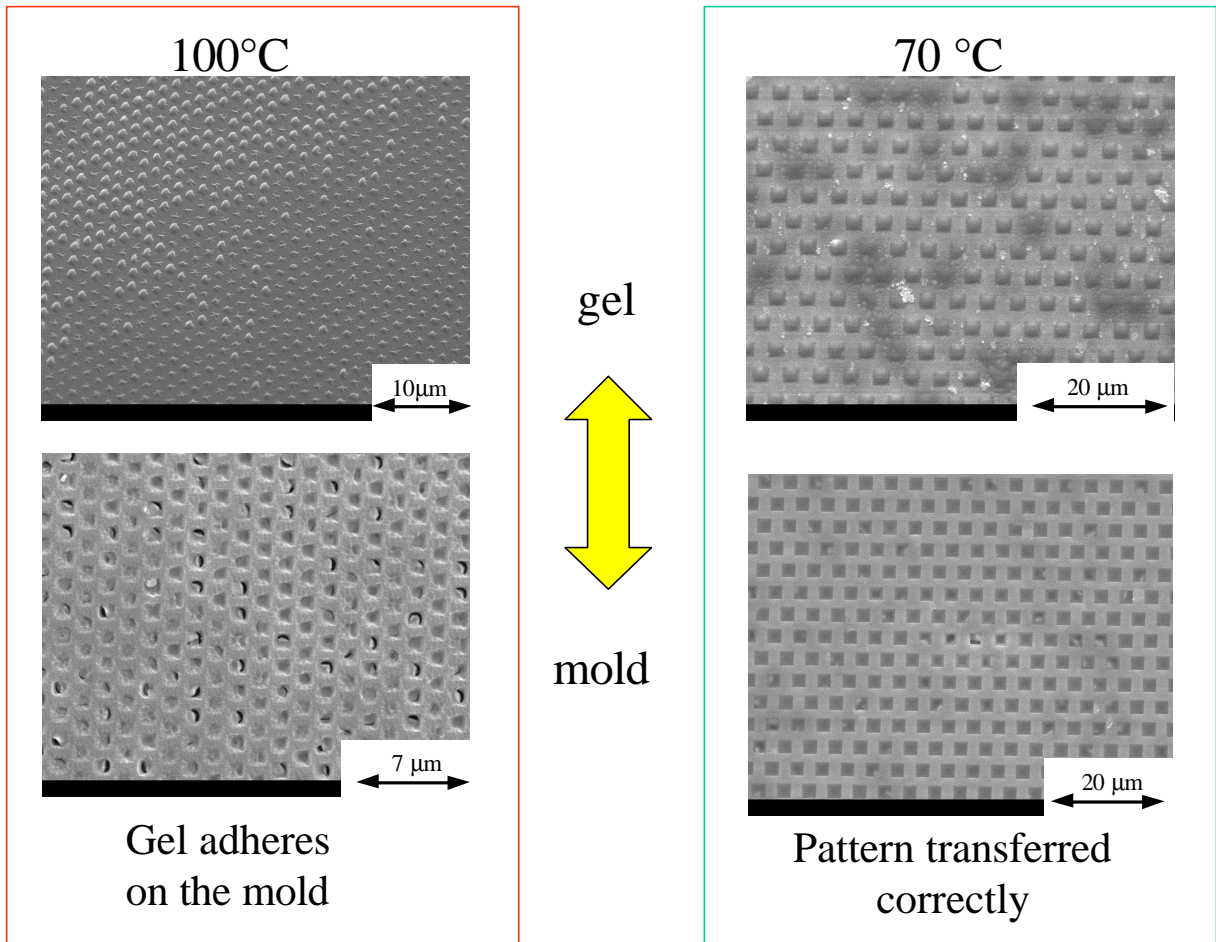


Abb. 32

Einfluß der ersten Trocknungstemperatur (links 100 °C, rechts 70 °C) auf die spätere Ablösbarkeit des Stempels (unten) von der Nanostruktur (oben). Bei einer ersten Trocknungstemperatur von 100 °C haftet ein großer Teil der MOD-Schicht am Stempel, während bei 70 °C der Stempel nahezu frei von Resten der MOD-Schicht ist und die Nanostrukturen auf dem Substrat haften.

ter eine starke Neigung zum Haften am Stempel aufwiesen, d.h. sich sehr schlecht vom Stempel lösen. Abb. 31 zeigt eine AFM-Messung der Adhäsionskraft zwischen der Siliciumspitze und einer MOD-Schicht, und Abb. 32 demonstriert den Einfluß der ersten Trocknungstemperatur auf die spätere Lösbarkeit der Nanostrukturen vom Stempel. Im Ergebnis dieser Versuche erfolgte die erste Trocknung dann immer bei 70 °C für 2 min oder bei 60 °C für 3 min.

5.3. Unterstützungsschicht

Wie in Abb. 33 demonstriert, erwies sich für die Erzielung guter ferroelektrischer Eigenschaften der mittels Sol-Gel-Verfahrens hergestellten Nanostrukturen die Verwendung einer sog. Unterstützungsschicht als hilfreich. Hierbei handelt es sich um eine vor dem Abscheiden der eigentlichen Gel-Schicht aufgebrauchte und getrocknete hoch viskose Schicht desselben Materials, die beim späteren Imprint-Schritt aufgrund ihrer hohen Viskosität nicht mitgeprägt wird und also nach dem Kristallisieren als dünne, kontinuierliche, ferroelektrische Schicht unter den Nanostrukturen liegt. Die Anwesenheit dieser Schicht führt zu einer vollständigeren Kristallisation und zu kleineren Korngößen der Nanostrukturen, was sich auch in besseren ferroelektrischen Eigenschaften der Nanostrukturen niederschlägt (Abb. 33).

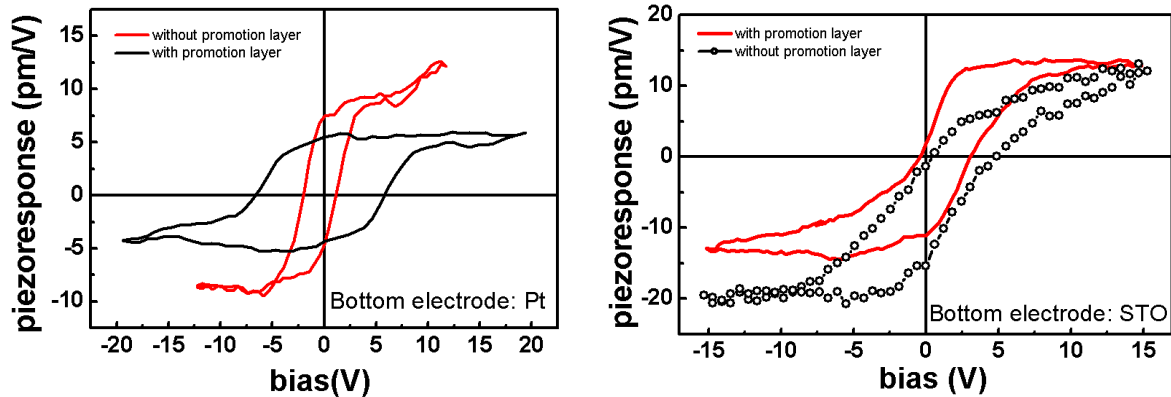


Abb. 33

Typische lokale piezoelektrische Hysteresekurven einzelner Nanostrukturen, links auf unterer Platin-Elektrode, rechts auf Niob-dotiertem SrTiO₃-Substrat, jeweils mit und ohne Unterstützungsschicht.

6. Imprint-Schritt: Parametervariation und Optimierung

Als wichtigster und kritischster Schritt der Herstellung ferroelektrischer Nanostrukturen erwies sich der eigentliche Imprint-Schritt. Es waren umfangreiche Arbeiten zur Optimierung einer Reihe von Imprint-Parametern nötig. Diese können in mechanische Einflußgrößen (Art der verwendeten Presse, Art des Substrats, Preßmatritze, Zwischenlage), die eigentlichen Imprint-Parameter (Druck und Zeitdauer des Imprint-Schritts), weitere Parameter (Nachbehandlung der geprägten Strukturen, Stempelenfluß, Hafteigenschaften) sowie die Parameter der Kristallisierungstemperatur eingeteilt werden. Im Rahmen des vorliegenden Berichts kann nur ein relativ kleiner, typischer Teil der gewonnenen Versuchsergebnisse und Abbildungen beispielhaft angeführt werden. Der Imprint-Schritt erfolgte immer bei Raumtemperatur.

Hinsichtlich der verwendeten Presse erwies sich die in Laufe der Anfangsphase des Vorhabens angeschaffte heizbare Zweisäulen-Laborpresse der zuvor benutzten einfachen Werkstattpresse eindeutig überlegen. Abb. 34 zeigt dies beispielhaft anhand zweier – im Kontext der Versuchsreihen als bereits recht optimal gelungen anzusehender – Versuche (PZT 15 und PZT 19), die ansonsten mit identischen Parametern ausgeführt wurden (Pt/Si-Substrat, MOD-Lösung PZT 5, Abscheidung bei 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 5000 U/min, Imprintdruck 3 kbar, Imprintkraft 5 kN, Imprintzeit 1 min). Die eindeutig bessere Qualität des mittels der Zweisäulenlaborpresse hergestellten Arrays ist deutlich zu erkennen.

6.1. Mechanische Einflußgrößen: Substrat, Preßmatritze, Zwischenlage

Es wurden drei Arten von Substraten verwendet:

- (1) kommerzielle p-dotierte Siliciumwafer (im folgenden „Si“),
- (2) kommerziell mit einer Platinschicht versehene Siliciumwafer mit der Schichtfolge Si/SiO₂/Ti/Pt (im folgenden „Pt/Si“), und
- (3) mit 0,5 at.-% Niob dotierte SrTiO₃-Einkristallsubstrate der Orientierung (100) (im folgenden „STO:Nb“).

Abgesehen von der Tatsache, daß die Wahl der unteren Elektrode (Pt/Si oder STO:Nb) sehr wohl einen gewissen Einfluß auf die Eigenschaften der Nanostrukturen hatte, war nur ein schwacher Einfluß der Art des Substrats auf den Imprintschritt selbst feststellbar. Das Pt/Si-Substrat führte in der Regel zu einer etwas besseren Morphologie der Nanostrukturen als das

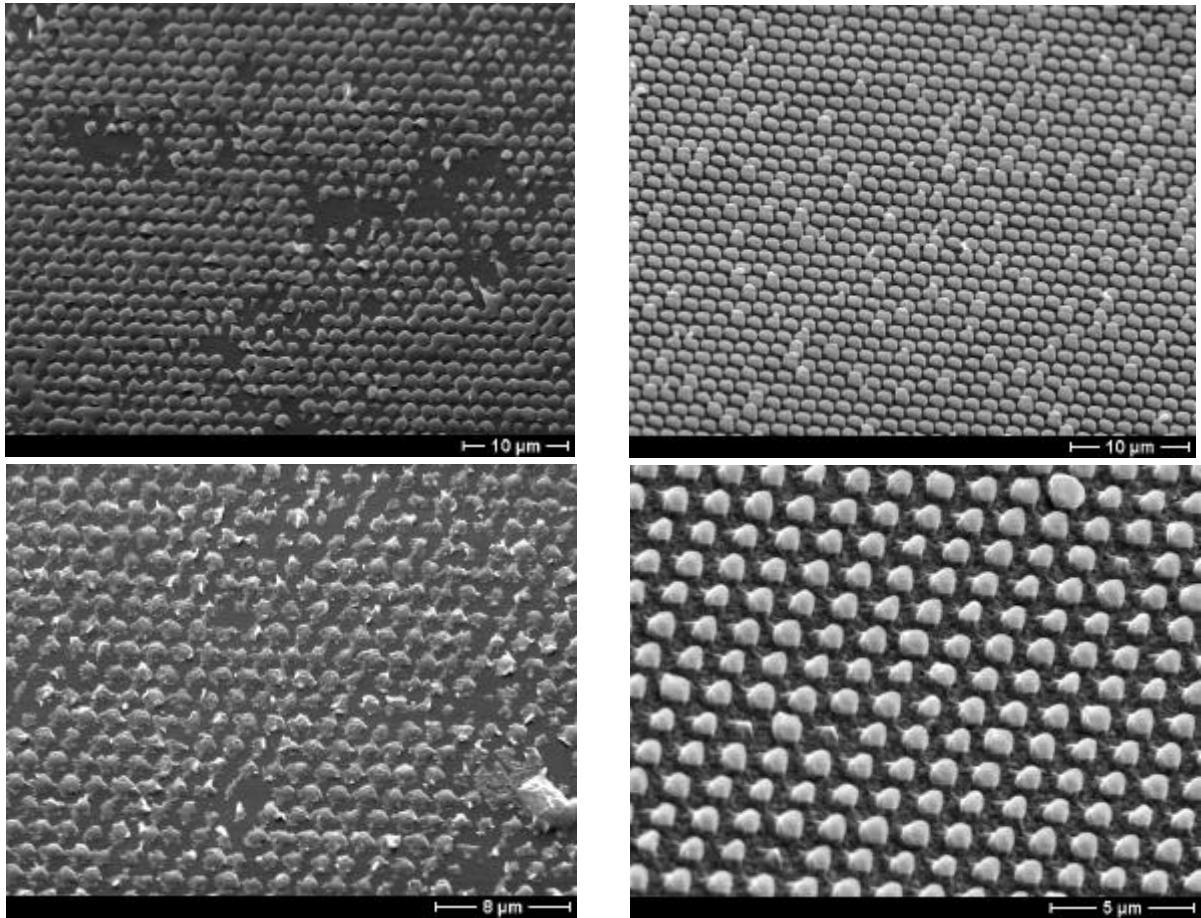


Abb. 34

Einfluß der Art der verwendeten Presse auf die Qualität des Imprintschritts. Gezeigt sind SEM-Abbildungen von Arrays aus PZT vor dem Kristallisieren. Links bei Verwendung der einfachen Werkstattpresse (Versuch Nr. PZT 15), rechts der Zweisäulen-Laborpresse (Versuch Nr. PZT 19).

STO:Nb-Substrat. Dagegen spielte die Art der Preßmatritze und der sog. Zwischenlage durchaus eine wesentliche Rolle.

Als „Preßmatritze“ wird ein aus drei Teilen (Zylinder, Auflage, Stempel) bestehender Stahlkörper bezeichnet, der ähnlich denen ist, die man zum Pressen von Pulvertabletten benutzt. Er dient der Aufnahme von Probe und Imprintstempel und gibt den Druck von der Presse an den Imprintstempel weiter. Zu Beginn wurde eine zufällig vorhandene Preßmatritze benutzt, die früher tatsächlich zum Pressen von Pulvertabletten gedient hatte. Dann wurde eine eigene Preßmatritze mit besser zu den Proben passenden, kleineren Abmessungen entworfen und aus gehärtetem Stahl gebaut. Die mit dieser gehärteten Preßmatritze erhaltenen Ergebnisse waren deutlich besser, als die zuvor erhaltenen, und so wurde durchweg die gehärtete Preßmatritze verwendet.

Als „Zwischenlage“ wird eine Membran bezeichnet, die in der Art einer Druckverteilungsmembran zwischen Probe und Auflage sowie zwischen den Stempel der Preßmatritze und den Imprintstempel gelegt wird. Sie soll Unebenheiten der beteiligten Flächen ausgleichen und den Druck auf mikroskopischer Skala gleichmäßiger verteilen. Es wurde eine Reihe von Membranen unterschiedlicher Materialien ausprobiert, darunter Stahl- und Siliciumscheiben, SEM-Kohlepad, Teflonfolie, Teflonpapier und Kombinationen dieser. Am Ende erwies sich

eine Kombination aus Stahlscheibe und SEM-Kohlepad am geeignetsten. Diese Kombination wurde dann in aller Regel verwendet, wobei je nach Stempeldurchmesser unterschiedliche Dicken des Kohlepad (0,5 mm bei großen Stempeln, 1mm bei kleinen) verwendet wurden.

6.2. Druck und Zeitdauer des Imprint-Schritts, Nachbehandlung

Es wurde eine Reihe von Versuchen zur Ermittlung des optimal anzuwendenden Drucks beim Imprintschritt und der optimalen Zeitdauer der Druckanwendung ausgeführt. Drücke von 450 bar bis 5 kbar und Zeitdauern zwischen 2 s und 5 min wurden erprobt.

Drücke deutlich unter 2 kbar erwiesen sich als zu klein, um einen guten Musterübertrag zu erzielen, Drücke über 3 kbar führten häufig zum Bruch der Probe bzw. des Stempels. Daher wurden in aller Regel Drücke von 1 kbar oder 2 kbar angewendet, seltener Drücke von 3 kbar. Abb. 35 zeigt ein Beispiel für den ungenügenden Musterübertrag bei Anwendung eines Druckes von 1 kbar, und den – bei ansonsten nahezu gleichen Bedingungen – erzielten guten Musterübertrag bei einem Druck von 2 kbar. Als optimale Zeitdauer erwies sich eine Zeit von 1 oder 2 min.

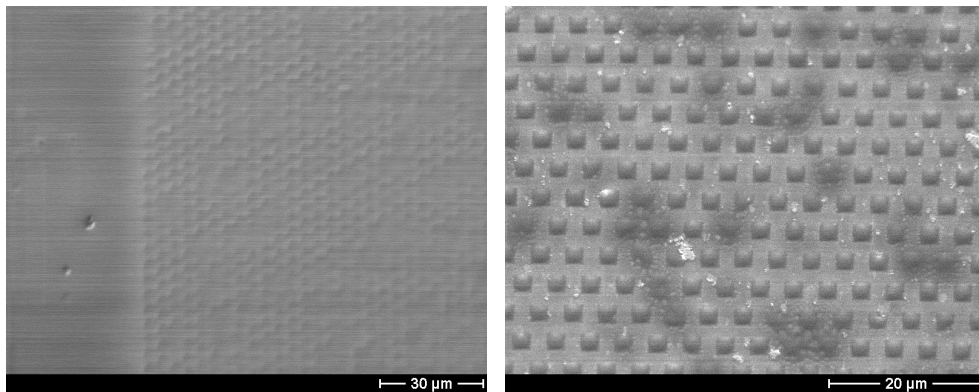


Abb. 35

Beispiel für den Einfluß des Imprintdrucks: Links 1 kbar – praktisch kein Musterübertrag, rechts 2 kbar – guter Musterübertrag. SEM-Abbildungen (Nahezu identische Versuchsbedingungen bis auf die Größe des Imprintdrucks.)

Nach der Anwendung des Imprintdrucks für 1 oder 2 min wurde der Stempel von der geprägten Schicht gelöst. Im Laufe der Versuche wurde gefunden, daß sich eine Trocknung der geprägten Strukturen (sog. „zweite Trocknung“) bei einer Temperatur von 300 °C oder 350 °C für 3 min als günstig erwies. Diese Trocknung wurde daher im späteren Verlauf des Vorhabens, sowohl für Nanostrukturen, die aus MOD-Schichten, als auch für solche, die aus Sol-Gel-Schichten hergestellt worden waren, immer ausgeführt.

6.3. Haftproblem und Antihafschicht

Mit Abb. 32 ist bereits das Problem der Haftung des Gels am Stempel angesprochen. Dies erwies sich als eines der gravierendsten Probleme. Aufgrund der Neigung des Gels bzw. der MOD-Schicht, am Imprint-Stempel zu haften, werden einerseits beim Ablösen des Stempels von den geprägten Nanostrukturen Teile derselben vom Substrat gelöst und haften am Stempel, andererseits führt dieser Effekt zu einer Kontamination des Stempels mit dem Gel bzw. der MOD-Schicht, was eine Reinigung des Stempels erfordert, um ihn wieder verwenden zu können.

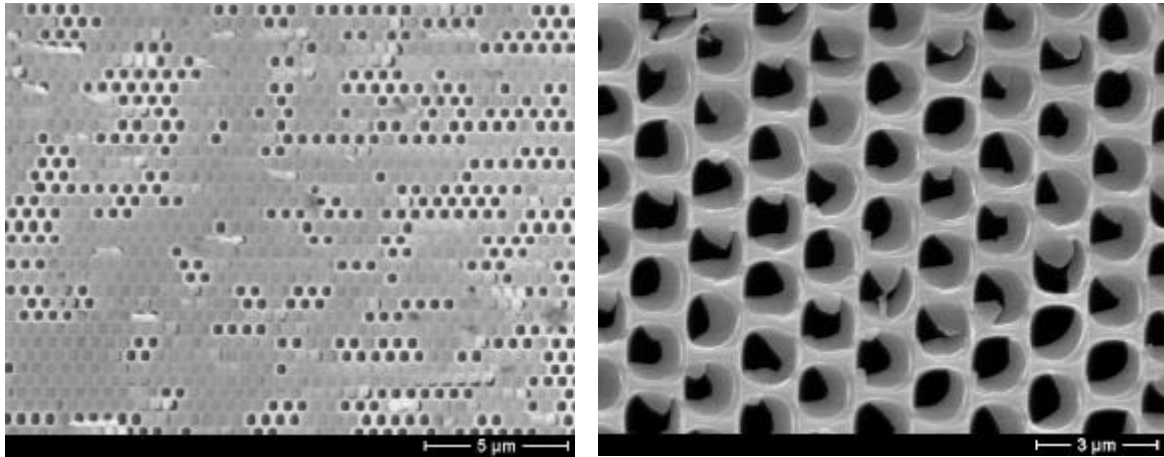


Abb. 36:

Zwei Extreme, zwischen denen sich das Haftungsproblem bewegt. SEM-Abbildungen von Imprint-Stempel nach der Ausführung des Imprintschritts. Links (Versuch-Nr. PZT 84): Große Bereiche der Sol-Gel-Schicht haften am Stempel; rechts (Versuch-Nr. PZT 19, vgl. Abb. 32): Nur Reste der MOD-Schicht haften am Stempel.

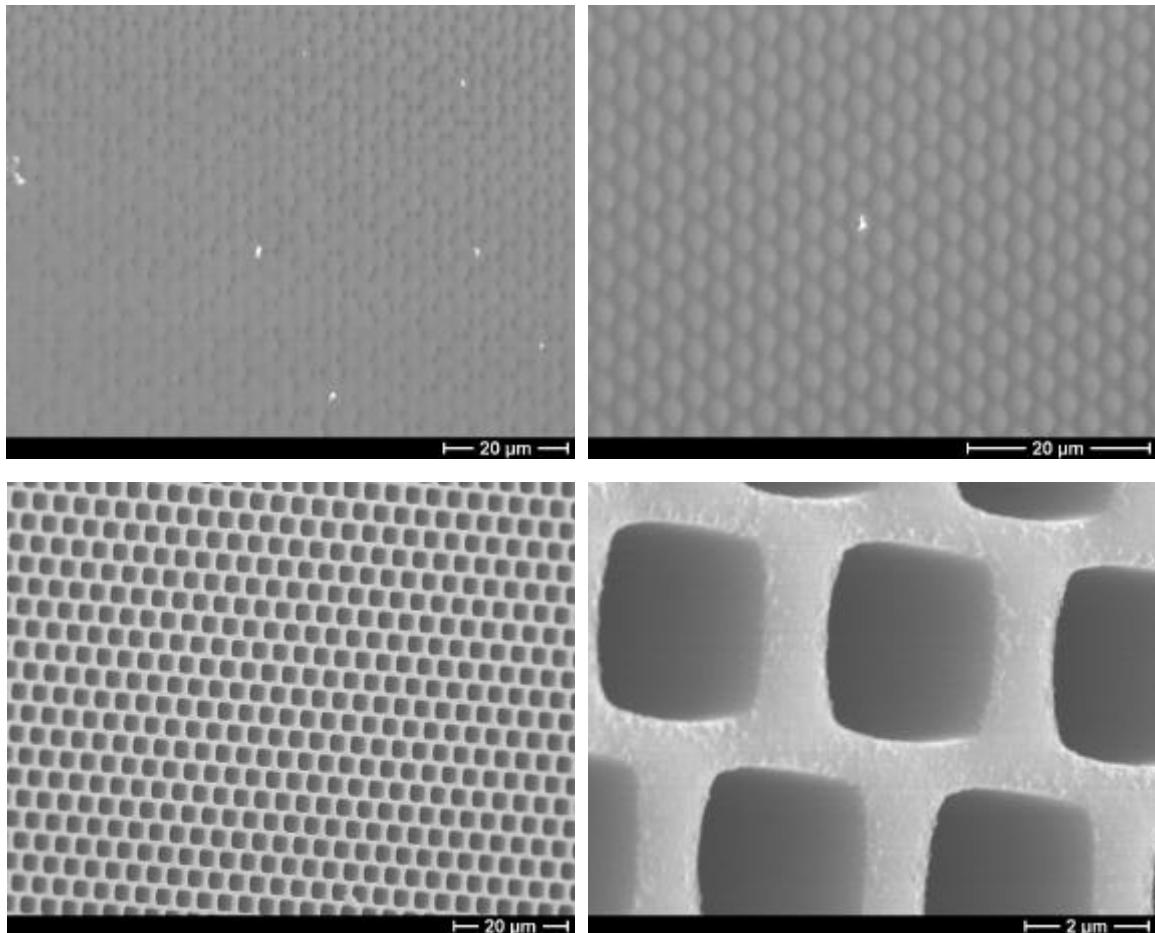


Abb. 37

SEM-Abbildungen eines geprägten Arrays von PZT-Nanostrukturen (oben) nach Anwendung einer Temperatur von 300 °C während des Ablösens des Imprint-Stempels, und des Imprint-Stempels (unten) *nach dem Ablösen* von der Nanostruktur. (Versuch Nr. PZT 11, Si-Substrat, MOD-Lösung PZT 5, Abscheidung bei 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 5000 U/min, Imprintdruck 2,2 kbar, Imprintkraft 5 kN, Imprintzeit 1 min).

Abb. 36 zeigt zwei unterschiedliche Extreme der Haftung des Gels am Stempel: Links das Extrem der Haftung großer Bereiche der zähflüssigen Sol-Gel-Schicht am Stempel (Versuch Nr. PZT 84, STO:Nb-Substrat, Sol-Gel PZT 191, Abscheidung 30s @ 4000 U/min, Imprintdruck 1 kbar, Imprintkraft 0,9 kN, Imprintzeit 1 min), rechts das Beispiel eines gut gelungenen Imprintschritts, bei dem lediglich kleine Reste am Stempel haften (Versuch Nr. PZT 19, Pt/Si-Substrat, MOD-Lösung PZT 5, Abscheidung bei 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 5000 U/min, Imprintdruck 3 kbar, Imprintkraft 5 kN, Imprintzeit 1 min, vgl. Abb. 32). In vielen Fällen lag das Haftungsproblem zwischen diesen beiden Extremen.

Der erste Versuch, das Haftungsproblem zu lösen, bestand in der Anwendung einer erhöhten Temperatur nach dem Anlegen und Wegnehmen des Imprint-Drucks, vor und während des Lösens des Stempels von der geprägten Nanostruktur. Wie Abb. 37 zeigt, führt dieses Vorgehen zwar in der Tat dazu, daß alle Nanostrukturen auf dem Substrat verbleiben (oben) und der Stempel nach der Anwendung sauber ist (unten) und daher nicht mehr gereinigt zu werden braucht. Jedoch zerfließen die eigentlich scharfen Konturen der Nanostrukturen, bis hin zur gegenseitigen Berührung (oben), so daß dieser Weg zur Lösung des Problems verworfen werden mußte.

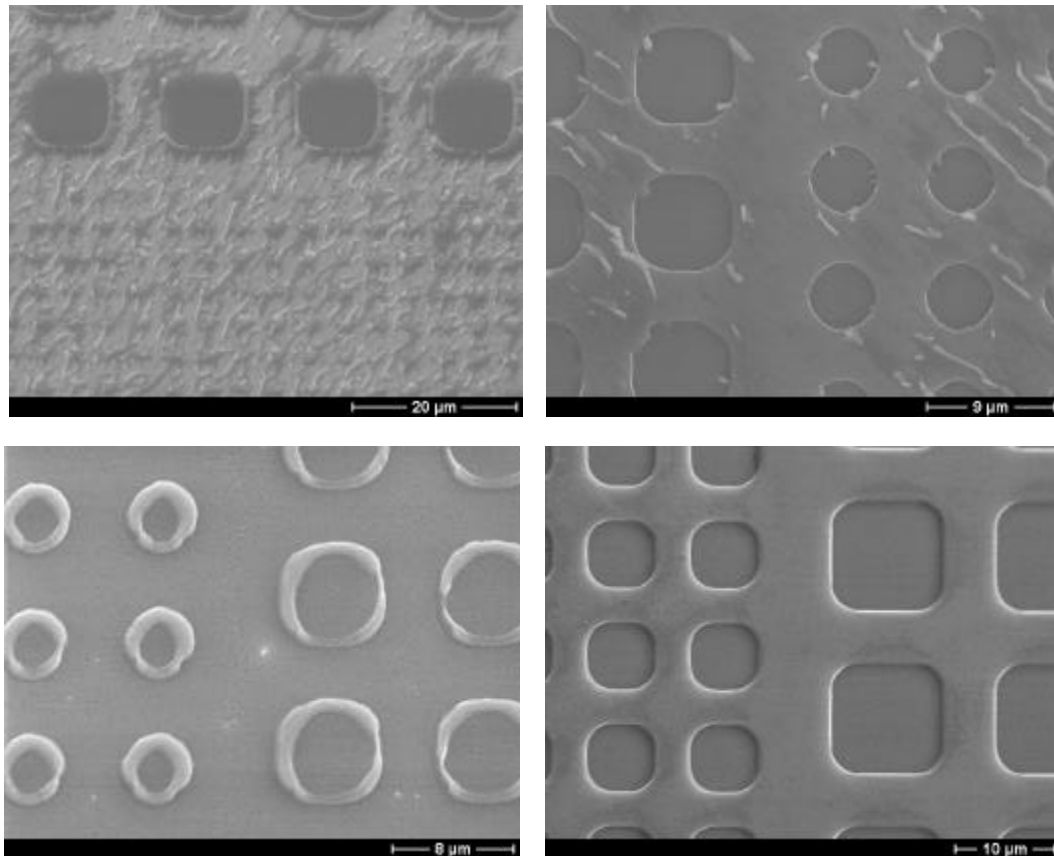


Abb. 38

SEM-Abbildungen von geprägten mesoskopischen PZT-Strukturen (links) und der dazu verwendeten Stempel *nach dem Imprint-Schritt* (rechts). Oben: *Ohne* Benutzung einer Antihafschicht (Versuch Nr. PZT 70, Si-Substrat, MOD-Lösung PZT 7 III, Abscheidung bei 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 6000 U/min, Imprintdruck 1 kbar, Imprintkraft 10 kN, Imprintzeit 2 min). Unten: *Mit* Benutzung einer F6-Antihafschicht (Versuch Nr. PZT 68, identische Versuchsbedingungen zu Versuch Nr. PZT 70, lediglich *mit* Antihafschicht).

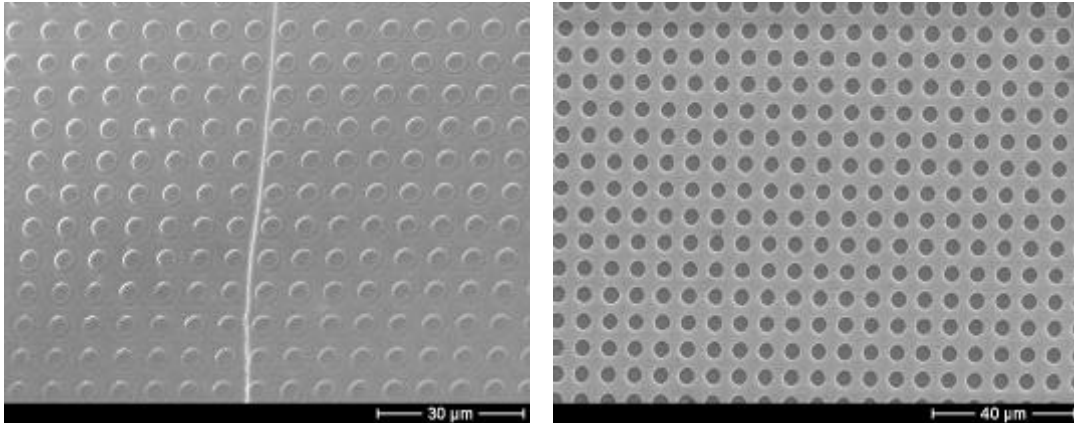


Abb. 39

SEM-Abbildungen von geprägten PZT-Strukturen (links) und des dazu verwendeten Stempels *nach dem Imprint-Schritt* (rechts), bei Verwendung einer F6-Antihaftschiicht. (Versuch Nr. PZT 80, STO:Nb-Substrat, Sol-Gel-Lösung PZT 191, Abscheidung bei 30 s @ 4000 U/min, Imprintdruck 1 kbar, Imprintkraft 5 kN, Imprintzeit 1 min).

Da dieser Weg nicht gangbar war, wurde in Kooperation mit der Gruppe von Frau Prof. H.-Chr. Scheer (U Wuppertal) eine Reihe von Imprintstempeln durch Herrn Dipl.-Ing. N. Roos mit der in Wuppertal verwendeten Antihafschicht vom Typ F6 (Fluoroalkyltrichlorsilan) beschichtet. Diese Beschichtung führte zu einer leichteren Ablösung der Nanostrukturen vom Imprintstempel und in etlichen, aber leider nicht allen Fällen zu befriedigenden Ergebnissen. Besonders gut waren die Ergebnisse der Anwendung der F6-Antihaftschiicht im Falle großer mesoskopischer Strukturen mit lateralen Abmessungen im μm -Bereich. Abb. 38 und 39 zeigen zwei Beispiele, eines für Si-Substrat (Abb. 38), das andere für STO:Nb-Substrat (Abb. 39). Im letzteren Falle deutet die längliche Form der geprägten Strukturen auf eine laterale Bewegung des Stempels während des Imprint-Schritts hin.

Die Ergebnisse der Verwendung der F6-Antihaftschiicht belegen, daß es grundsätzlich möglich ist, das Haftungsproblem zu lösen. Eine endgültige Lösung dieses Problems erfordert ggf. noch weitere Versuche zur Optimierung der Antihafschicht.

6.4. Vergleich der Stempelarten

Wie die bereits gezeigten Beispiele belegen, sind die Stempel aus makroporösem Silicium und die lithographisch hergestellten SiO_2/Si -Stempel sehr gut für die Herstellung von PZT-Nanostrukturen mittels der Imprint-Lithographie geeignet, wenn sie mit einer geeigneten Antihafschicht versehen werden.

Größere Schwierigkeiten traten mit den anodisch hergestellten Al_2O_3 -Stempeln auf. Diese Stempel wurden vor allem deshalb in das Vorhaben einbezogen, weil sie mit Lochgrößen bis herab zu 50 nm Durchmesser grundsätzlich den Zugang zu lateralen Strukturgrößen unterhalb von 100 nm gestatten. Die Al_2O_3 -Membran, welche die Arrays aus Löchern enthält, ist auf einem dicken Aluminium-Substrat angeordnet, aus welchem sie durch anodische Oxydation hergestellt wird. Daher besteht ein solcher Stempel hauptsächlich aus Aluminium, welches ein relativ weiches Metall ist. Hieraus ergab sich die erste Schwierigkeit: Aluminium-Stempel neigen dazu, sich unter der Last beim Imprint-Schritt mehr oder weniger zu verformen. Die

Verformungen waren häufig leider so groß, daß eine korrekte Musterübertragung nicht gelang. Die zweite Schwierigkeit bestand darin, daß Teile der MOD-Schicht so am Stempel haften, daß sie – wahrscheinlich beim Ablösen des Stempels vom Substrat – eine grobmaschige zähflüssige Wabenstruktur bilden, welche sich am Ende sowohl auf dem Substrat, als auch am Stempel wiederfindet (Abb. 40).

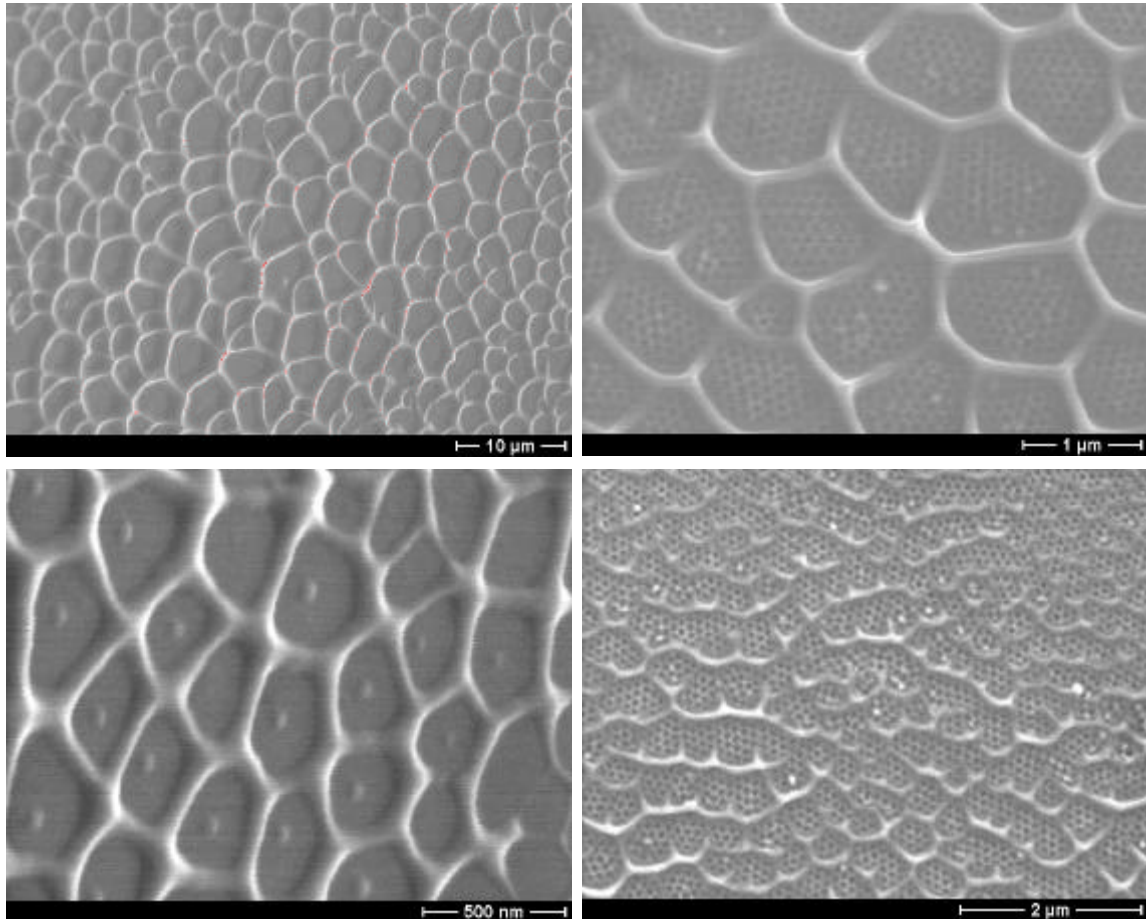


Abb. 40

SEM-Abbildungen der Oberfläche zweier MOD-Schichten nach dem Prägeversuch mittels eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Stempels (links) und der beiden benutzten Stempel nach dem Prägeversuch (rechts). Oben Versuch Nr. STO 01 (STO:Nb-Substrat, MOD-Lösung PZT 5, Abscheidung bei 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 5000 U/min, Imprintdruck 3 kbar, Imprintkraft 30 kN, Imprintzeit 1 min); unten Versuch Nr. STO 02 (gleiche Bedingungen, jedoch Imprintdruck 2,5 kbar, Imprintkraft 16 kN). Wabenförmige MOD-Schichtteile vermitteln den Eindruck, daß sich beim Ablösen des Stempels von der Schicht Blasen gebildet haben.

Die beiden links in Abb. 40 gezeigten SEM-Abbildungen lassen nicht erkennen, ob in die MOD-Schicht tatsächlich Nanostrukturen geprägt worden sind. Die Aufnahme links unten läßt jedenfalls Strukturen vermissen, die denjenigen im Stempel (rechts unten bzw. analog rechts oben) entsprechen würden. Möglicherweise ist die Ausbildung geprägter Nanostrukturen durch die laterale Bewegung des Stempels infolge der Verformung des Al-Substrats des Stempels verhindert worden. Es besteht ferner die Möglichkeit, daß beide Schwierigkeiten miteinander zusammenhängen, d.h. daß auch die Bildung der wabenförmigen Strukturen auf die laterale Bewegung der Stempeloberfläche gegen die Substratfläche infolge der Verformung des Stempels zurückgeht.

Aufgrund der dargelegten Schwierigkeiten wurde entschieden, Al_2O_3 -Stempel auf Aluminiumsubstrat zunächst nicht weiter zu verwenden. Es besteht aber seit kurzem die grundsätzliche Möglichkeit, einen neuen Ansatz bei der Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Stempeln zu verfolgen: Wie neueste Arbeiten aus der Arbeitsgruppe Wehrspohn zeigen, können dünne Aluminium-Schichten auf Silicium-Substrat abgeschieden und anschließend einer elektrolytischen Behandlung so unterworfen werden, daß in der sich bildenden Al_2O_3 -Schicht auf Silicium-Substrat regelmäßige Anordnungen von Löchern mit adjustierbaren Durchmessern zwischen 50 nm und 500 nm entstehen [13]. Diese Proben könnten als Stempel für die Imprint-Lithographie verwendet werden und sollten wegen der besseren mechanischen Eigenschaften des Silicium-Substrats gegenüber Aluminium-Substraten grundsätzlich besser geeignet sein.

7. Kristallisation und Bildung der ferroelektrischen Phase

7.1. Kristallisation

Nachdem die Nanostrukturen der Gel- bzw. MOD-Schicht eingeprägt und der (sog. zweiten) Trocknung unterzogen worden sind, erfolgt die Temperung zur Kristallisation, bei der sich die ferroelektrische PZT-Phase bilden soll. Wie eingangs erwähnt, liegt die angestrebte Zusammensetzung der PZT-Phase auf der tetragonalen Seite der morphotropen Phasengrenze, hinreichend weit von derselben entfernt, nämlich bei $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$ für MOD-Schichten und bei $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$ für Sol-Gel-Schichten. Naturgemäß ist der Kristallisations-Schritt ein entscheidender Schritt im Vorhaben, da sichergestellt werden muß, daß sich im Zuge der Kristallisation wirklich die ferroelektrische Perowskitphase und nicht eine der nicht-ferroelektrischen Phasen (Pyrochlorphase, Defektfluoritphase) ausbildet. Das Temperregime muß daher sorgfältig optimiert werden. Außerdem ist zu beachten, daß die Kristallisation mit einer Schrumpfung des Volumens einhergeht und daher grundsätzlich auch die Gefahr einer Veränderung der Form der geprägten Nanostrukturen im Zuge der Kristallisationstemperung gegeben ist. Dem Kristallisations-Schritt wurde daher im Laufe der Bearbeitung des Vorhabens besondere Beachtung geschenkt. Im allgemeinen erfolgte die Temperung zur Kristallisation bei Temperaturen zwischen 600 und 700 °C für Zeiten zwischen 30 und 120 min.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Ausbildung der ferroelektrischen Phase ist – wie bereits unter Pkt. 5.1 dargestellt – die Einstellung eines genügend hohen Blei-Überschusses der Ausgangslösung. Aus der Literatur ist bekannt, daß neben der Wahl des Temperregimes der Blei-Überschuß eine der kritischen Größen zur Erzielung der ferroelektrischen Phase darstellt. Bei der Vermeidung der Veränderung der Form der geprägten Nanostrukturen im Zuge der Kristallisationstemperung spielt die Korngröße eine wichtige Rolle: Nur im Vergleich zur Abmessung der Nanostruktur hinreichend kleine Körner erlauben eine Konservierung der Form bei der Kristallisationstemperung. Im Falle von Nanostrukturen mit lateralen Abmessungen der Größenordnung 100 nm erlauben – wie ebenfalls unter Pkt. 5.1. dargestellt – nur die Sol-Gel-Schichten die Einstellung einer hinreichend kleinen Korngröße, nicht jedoch die MOD-Schichten. Alle diese Erkenntnisse wurden vor allem bei den Untersuchungen des Kristallisations-Schritts gewonnen, sind in diesem Bericht aber aus didaktischen Gründen bereits im Abschnitt 5 dargelegt worden.

Abb. 41 zeigt ein Beispiel für ein erfolgreich geprägtes Array aus Nanostrukturen mit lateralen Abmessungen von 1,5 µm *vor der Kristallisationstemperung* (Probe PZT 19, Pt/Si-Sub-

strat, MOD-Lösung PZT 5, Abscheidung bei 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 5000 U/min, Imprintdruck 3 kbar, Imprintkraft 5 kN, Imprintzeit 1 min, vgl. Abb. 34). Abb. 42 zeigt dieses Array *nach* erfolgter, jedoch nicht optimaler Temperung zur Kristallisation bei 650 °C für 60 min. Auf den ersten Blick sind große Formveränderungen und eine starke Schrumpfung der Nanostrukturen zu erkennen. Offensichtlich besteht jede Nanostruktur aus einem breiten unteren Bereich („Sockel“) der Höhe 125 nm und einem hohen, schmalen oberen Abschnitt („Turm“) der Gesamthöhe 300 nm. Der Sockel ist nur noch 0,9 µm breit; bezogen auf den ursprünglichen Durchmesser der geprägten Strukturen von 1,5 µm liegt also bereits beim Sockel eine lineare Schrumpfung um 40 % vor.

Das Ausmaß der Schrumpfung, bezogen auf das Volumen einer Nanostruktur ist in Abb. 44 verdeutlicht. Während die schwarze Kurve das Querschnittsprofil von drei geprägten Nano-

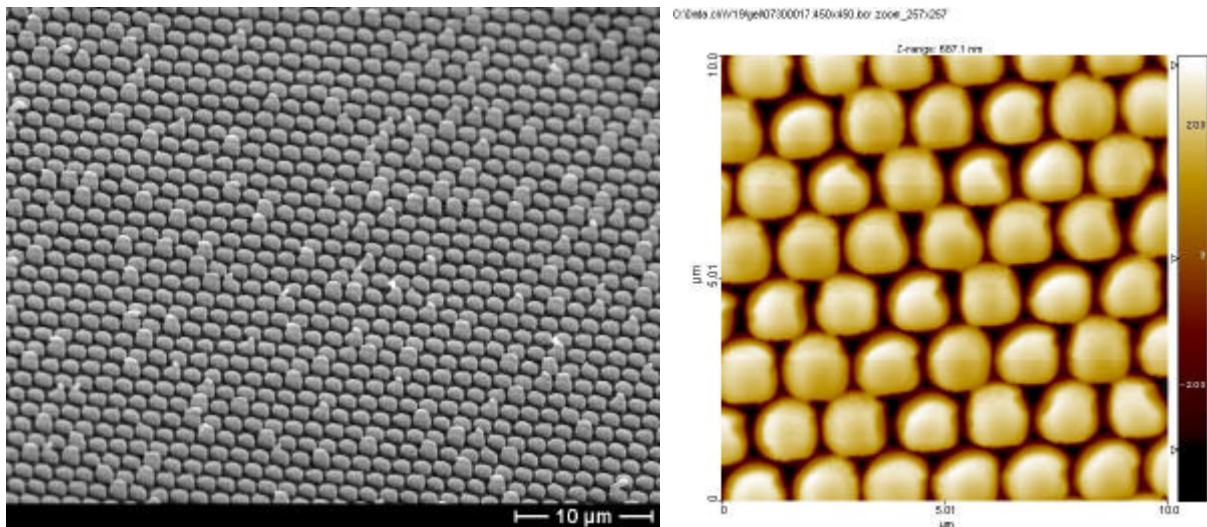


Abb. 41

SEM-Abbildung (links) und AFM-Topographieabbildung (rechts) eines erfolgreich in eine MOD-Schicht geprägten Arrays aus Nanostrukturen der lateralen Abmessung 1,5 µm. Versuch Nr. PZT 19.

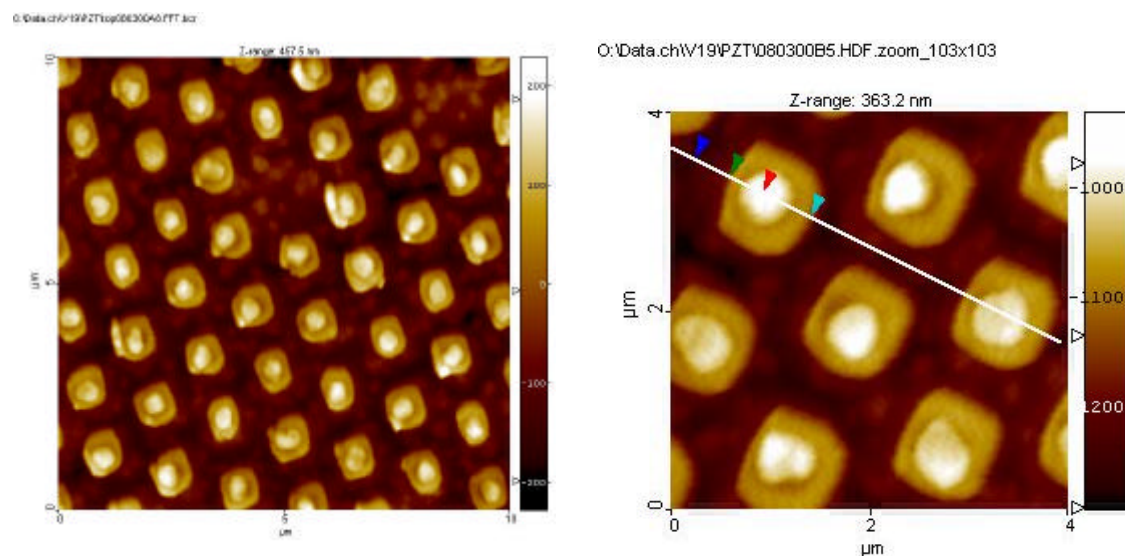


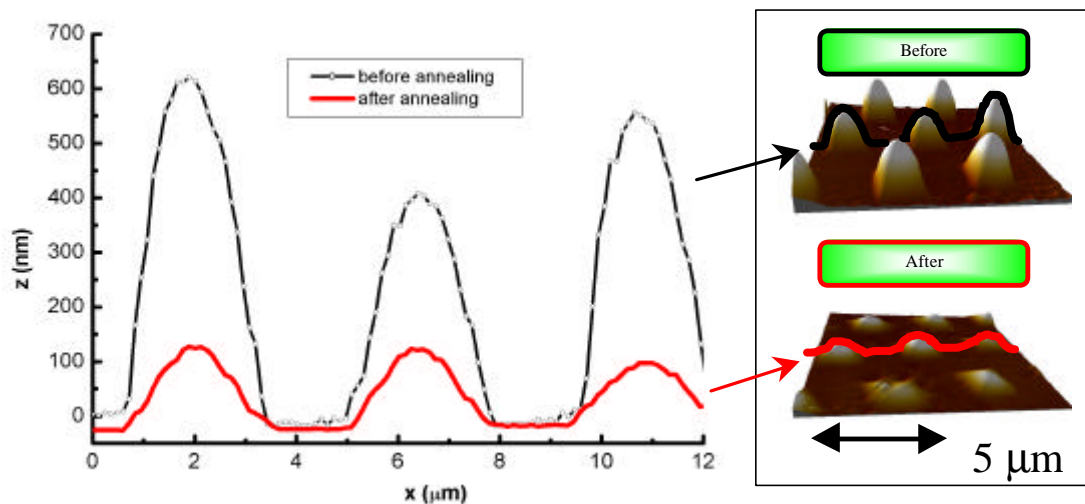
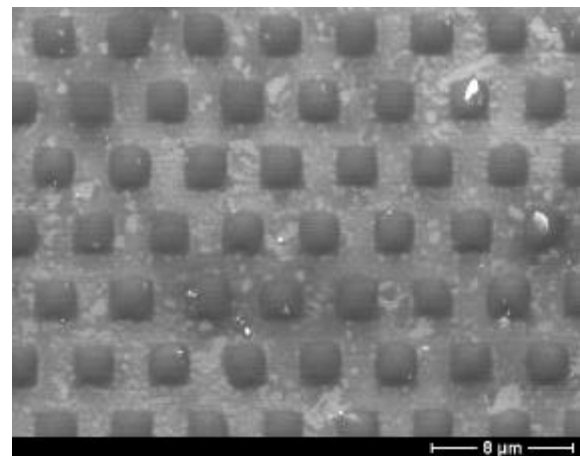
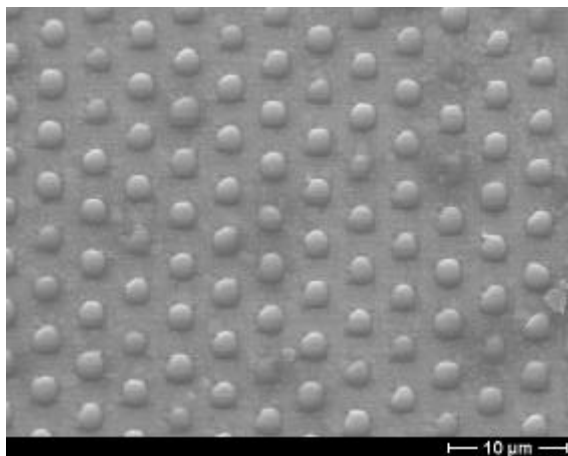
Abb. 42

AFM-Topographieabbildungen des Arrays aus Abb. 41 *nach* dem Tempern zur Kristallisation. Starke Formveränderungen und eine ausgeprägte Schrumpfung der Nanostrukturen sind unverkennbar.

	X[μm]	Y[nm]
M1	0.276	-1267
M2	1.03	-970
M2-M1	0.75	297
dy/dx	0.4 ~ 21.6°	
M3	0.671	-1141
M4	1.58	-1139
M4-M3	0.908	1.97
dy/dx	0.0022 ~ 0.1°	
Phys Image Coord:		
	7050,	5477, -1141

Abb. 43

Meßdaten zu Abb. 42 (rechts). Der „Sockel“ der Nanostruktur (grüner und hellblauer Pfeil in Abb. 42) liegt $(1267 - 1140) \text{ nm} = 127 \text{ nm}$ über der Grundfläche (dunkelblauer Pfeil); das „Dach“ des „Turms“ (roter Pfeil) liegt insgesamt $(1267 - 970) \text{ nm} = 297 \text{ nm}$ über der Grundfläche.



AFM line scan: volume shrinkage by ~ 70% for MOD solutions!

Abb. 44

Oben: SEM-Abbildungen eines Arrays aus PZT-Strukturen, links *vor* dem Kristallisieren, rechts *danach*. Unten: AFM-Querschnittsprofile einiger kristallisierter Strukturen. (Versuch PZT 74).

strukturen *vor* der Temperung darstellt, zeigt die rote Kurve dasjenige *nach* der Temperung bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ für 120 min. (Versuch Nr. PZT 74, Si-Substrat, MOD-Lösung PZT 7 III, abgeschlossen bei $3 \text{ s @ } 500 \text{ U/min} + 20 \text{ s @ } 3000 \text{ U/min}$, Imprintdruck 2 kbar, Imprintkraft Imprintkraft 1,2 kN, Imprintzeit 2 min). Aus diesen Kurven läßt sich eine Schrumpfung,

bezogen auf das Volumen einer Nanostruktur, von 70 % abschätzen. Solange diese Schrumpfung formgetreu und für alle Nanostrukturen eines gegebenen Arrays gleich abläuft, kann sie von Vorteil sein, weil sie die Abmessungen der Nanostrukturen über das durch den Lochdurchmesser des Stempels gegebene Maß hinaus verringert.

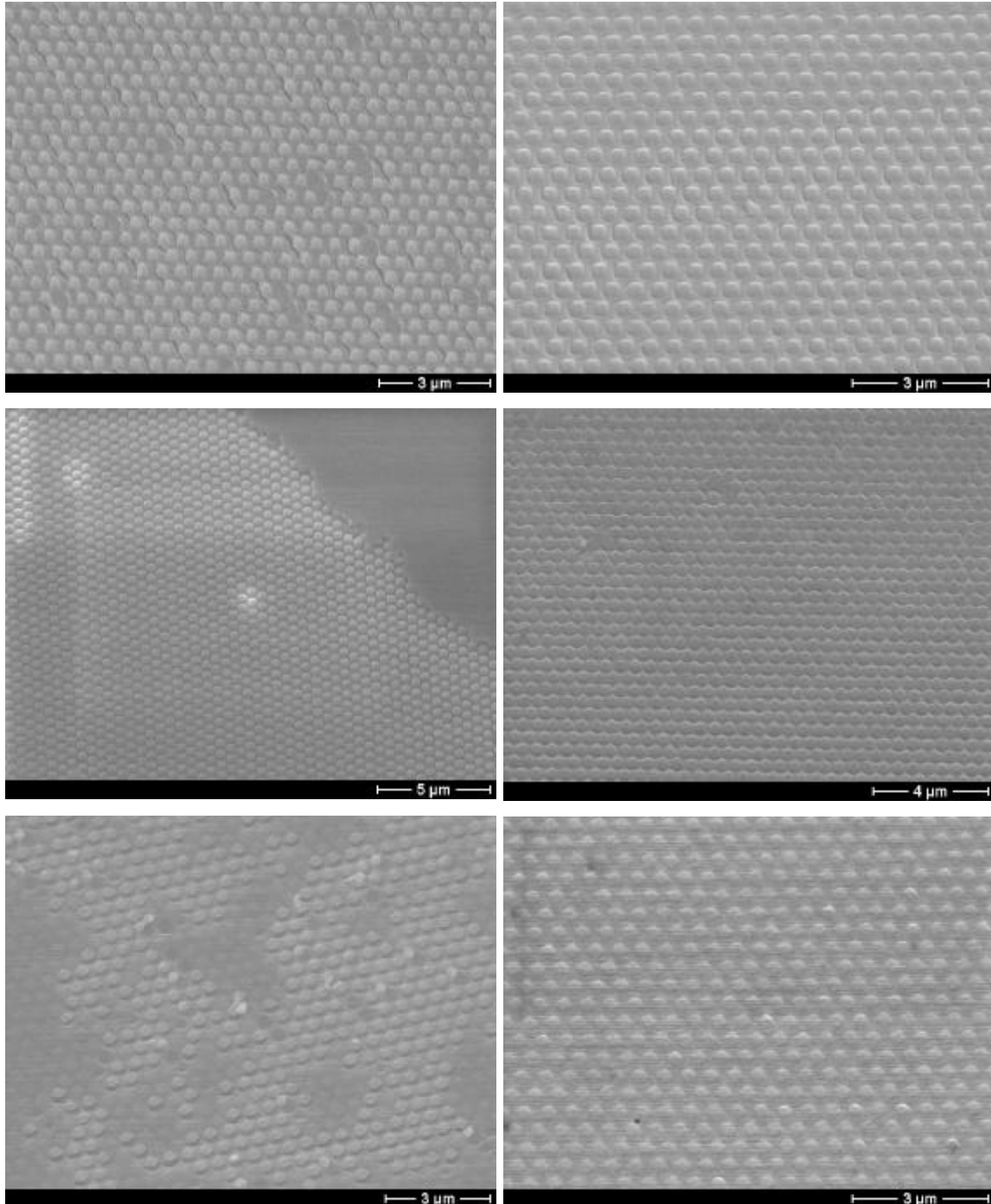


Abb. 45

Vergleich dreier Temperregimes (oben konventionell, 600 °C, 30 min, Versuch Nr. PZT 95 / mitte konventionell, 600 °C, 60 min, Versuch Nr. PZT 90 / unten RTA, 650 °C, 60 s, Versuch Nr. PZT 97). Alle drei Sol-Gel-Schichten; Stempellöcher ca. 300 nm. Links *vor* dem Kristallisieren, rechts *danach*.

In Abb. 44 fällt auf, daß sich die *Form* der Strukturen beim Kristallisieren ändert. Während vor dem Kristallisieren die Strukturen in der Draufsicht eher kreisrund erscheinen, nehmen sie beim Kristallisieren einen eher quadratischen Grundriß an. Dies ist eine nicht selten angetroffene Erscheinung, die bei polykristallin zusammengesetzten Strukturen einigermmaßen überraschend auftritt.

In Abb. 45 werden drei verschiedene Tempereregimes zum Kristallisieren an Arrays mit Nanostrukturen lateraler Abmessungen von rund 300 nm verglichen, welche auf vergleichbare Weise aus einer Sol-Gel-Lösung hergestellt worden waren. Es werden zwei konventionelle Temperungen bei 600 °C, eine für 30 min (oben, Versuch Nr. PZT 95, STO:Nb-Substrat, Sol-Gel-Lösung PZT 192, abgeschieden bei 30 s @ 4000 U/min, mit Unterstützungsschicht, Imprintdruck 1 kbar, Imprintkraft 1,6 kN, Imprintzeit 1 min) und eine für 60 min (mitte, Versuch Nr. PZT 90, Pt/Si-Substrat, Sol-Gel-Lösung PZT 191, abgeschieden bei 30 s @ 4000 U/min, mit Unterstützungsschicht, Imprintdruck 0,75 kbar, Imprintkraft 1,8 kN, Imprintzeit 1 min), mit einem Rapid Thermal Annealing (RTA-) Regime (unten, Versuch Nr. PZT 97, STO:Nb-Substrat, Sol-Gel-Lösung PZT 192, abgeschieden bei 30 s @ 4000 U/min, mit Unterstützungsschicht, Imprintdruck 0,83 kbar, Imprintkraft 1,1 kN, Imprintzeit 1 min) verglichen. Das RTA-Regime bestand aus einer linearen Ramp-up-Phase von 6,5 s Länge, innerhalb derer die Temperatur von R.T. auf 650 °C angehoben wurde, einer Temperphase bei 650 °C für 60 s, und einer schnellen Abkühlphase. Links ist jeweils der Zustand *vor* dem Kristallisieren, rechts der *danach* gezeigt. Im Ergebnis zeigen die kristallisierten Strukturen kaum Unterschiede, was auch für die ferroelektrischen Eigenschaften gilt. Daher wurde für Strukturen dieser Größe ein konventionelles Tempereregime (in der Regel 600 °C, 30 min) angewendet.

Für große Strukturen im μm -Bereich führte dieses Tempereregime zu „hohlen“ Strukturen, wie Abb. 46 zeigt (Versuch PZT 92, Pt/Si-Substrat, Sol-Gel-Lösung PZT 191, abgeschieden bei 30 s @ 4000 U/min, ohne Unterstützungsschicht, Imprintdruck 0,7 kbar, Imprintkraft 7 kN, Imprintzeit 1 min, lithographisch hergestellter Si/SiO₂-Stempel). Diese Strukturen wurden bei 600 °C für 60 min getempert. Für so große Strukturen wurde jedoch kein optimales Tempereregime gesucht, da das Hauptinteresse im Vorhaben bei kleineren Strukturen lag.

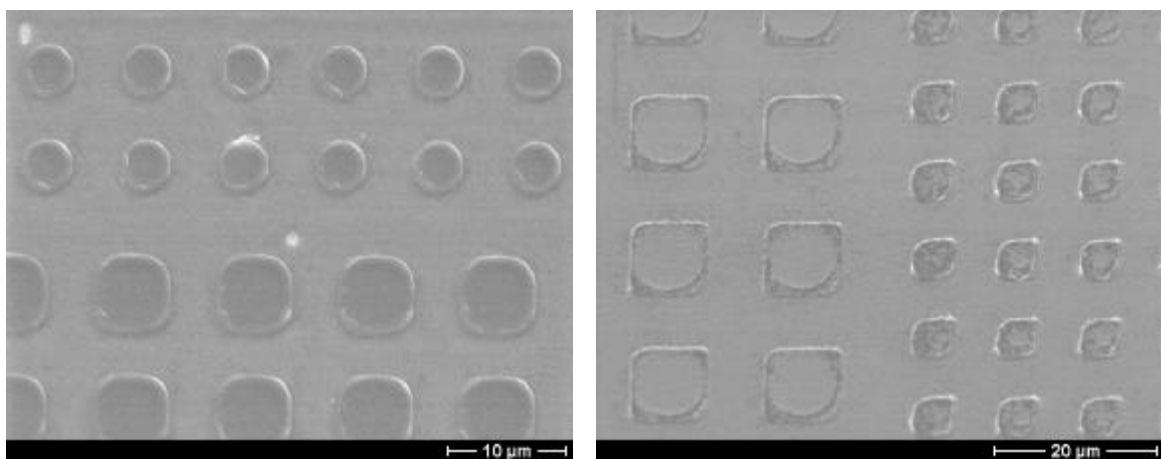


Abb. 46

Strukturen im μm -Bereich, links *vor* dem Kristallisieren, rechts *danach*. Die kristallisierten Strukturen weisen eine „hohle“ Morphologie auf.

7.2. Bildung der ferroelektrischen Phase

Das Ziel, alle hergestellten Nanostrukturen in der ferroelektrischen PZT-Phase zu erhalten, bedurfte lang anhaltender Anstrengungen, insbesondere deshalb, weil nach einer nicht optimalen Herstellung bzw. Temperung zur Kristallisation häufig einige oder viele der Nanostrukturen nicht oder nicht vollständig in der ferroelektrischen Phase vorlagen. Auch im Falle nicht geprägter Schichten trat dieses Problem bereits auf. Ein typisches Beispiel dafür ist schon in den Abbildungen 3 und 4 gegeben worden, in denen gezeigt wurde, daß eine nicht geprägte, zur Kristallisation getemperte Schicht nur bereichsweise aus der ferroelektrischen

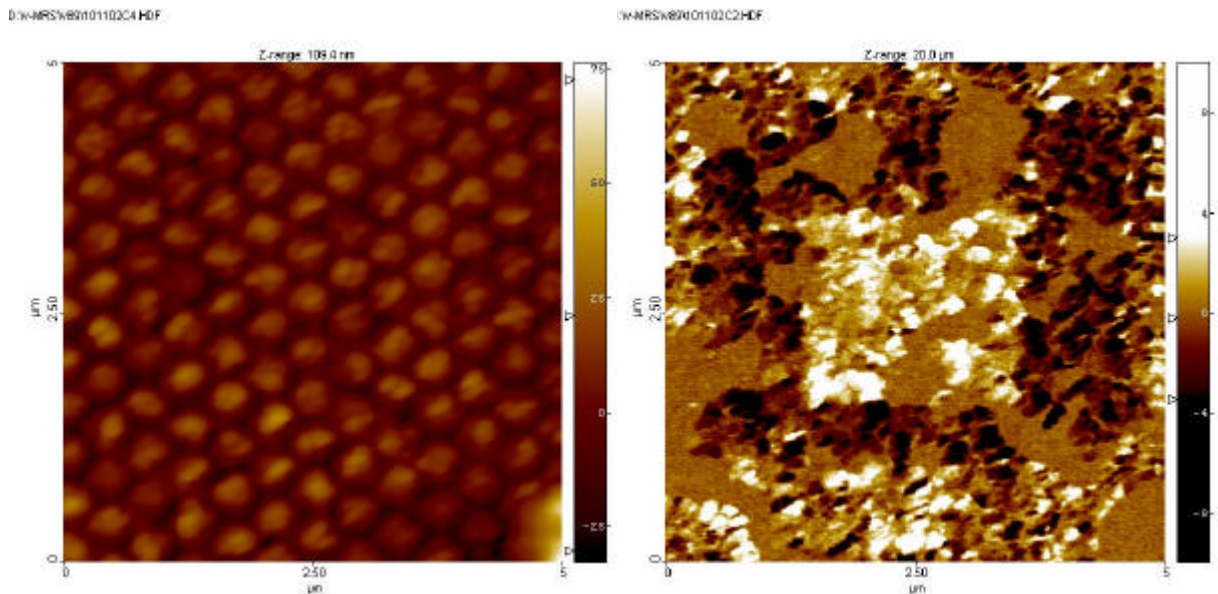


Abb. 47

AFM-Topographieabbildung (links) und Piezoresponse-Abbildung desselben Bereichs (rechts) eines Arrays aus Nanostrukturen, das nur teilweise zur ferroelektrischen Phase kristallisiert ist (Versuch Nr. PZT 89).

Phase bestand, während der Rest der Schicht einer nichtferroelektrischen Phase zuzuordnen war (Versuch Nr. PZT 26, (Pt/Si-Substrat, MOD-Lösung PZT 7, abgeschieden bei 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 5000 U/min).

Ein Beispiel für nur teilweise ferroelektrische, geprägte Nanostrukturen ist, neben dem bereits gezeigten Beispiel in Abb. 30, in Abb. 47 vorgestellt. (Versuch Nr. PZT 89, Pt/Si-Substrat, Sol-Gel-Lösung 191, abgeschieden bei 30 s @ 4000 U/min, ohne Unterstützungsschicht, Imprintdruck 0,88 kbar, Imprintkraft 1,4 kN, Imprintzeit 1 min, zur Kristallisation 600 °C für 1 h getempert). Es ist deutlich zu erkennen, daß sich zwar einige der Nanostrukturen mittels eines Gleichfeldimpulses schalten lassen und hell bzw. dunkel abgebildete ferroelektrische Bereiche ausbilden, andere jedoch keine Piezoantwort zeigen (graue bzw. mittelbraune Bereiche im rechten Bild.)

Dieses Problem wurde durch empirische Optimierung, teilweise unter Einsatz der Röntgenbeugung unter Zuhilfenahme der JCPDS-Datei gelöst. Die wichtigsten Parameter waren dabei, wie bereits unter Punkt 5.1 dargestellt, die richtige Wahl der Precursorlösung und vor allem ihres Blei-Überschusses, der Einsatz von Sol-Gel-Schichten anstelle von MOD-Schichten für Nanostrukturen mit Abmessungen unterhalb des μm -Bereichs, der Einsatz einer Unterstützungsschicht, wie unter Punkt 5.3. beschrieben, sowie das richtige Regime der Tem-

perung zur Kristallisation, wie unter Punkt 7.1 ausgeführt. Im Ergebnis konnten vollständig ferroelektrische Arrays hergestellt werden, bei denen jede einzelne Nanostruktur beliebig und vollständig schaltbar war, wie im folgenden Abschnitt anhand mehrerer Beispiele im Detail gezeigt wird.

7.3. Ferroelektrische Eigenschaften ganzer Arrays

Abb. 48 zeigt eines der erfolgreich hergestellten, vollkommen ferroelektrischen Arrays aus Nanostrukturen mit knapp 350 nm lateraler Abmessung (Versuch Nr. PZT 88, Pt/Si-Substrat, Sol-Gel-Lösung 191, abgeschieden bei 30 s @ 4000 U/min, *mit* Unterstützungsschicht, Imprintdruck 1,0 kbar, Imprintkraft 2,4 kN, Imprintzeit 2 min, zur Kristallisation 600 °C für 30 min getempert), links die AFM-Topographieabbildung und rechts die Piezoreponseabbildung derselben Probenstelle. Innerhalb eines quadratischen Bereichs, der im rechten Bild

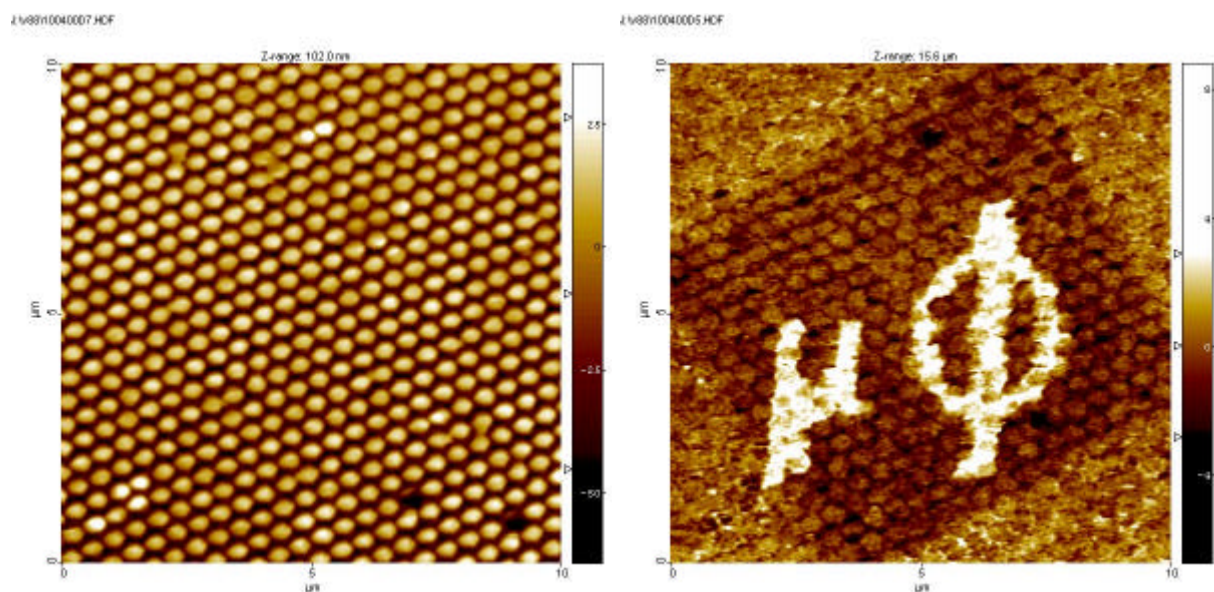


Abb. 48

AFM-Topographieabbildung (links) und Piezoresponseabbildung derselben Probenstelle (rechts) eines erfolgreich hergestellten ferroelektrischen Arrays aus Nanostrukturen mit knapp 350 nm lateraler Abmessung. Innerhalb eines quadratischen Bereichs, der im rechten Bild dunkel erscheint, wurde zunächst jede Struktur negativ gepolt, bevor dann das Zeichen „ $\mu\Phi$ “ mit positiven Impulsen eingeschrieben wurde. (Versuch Nr. PZT 88).

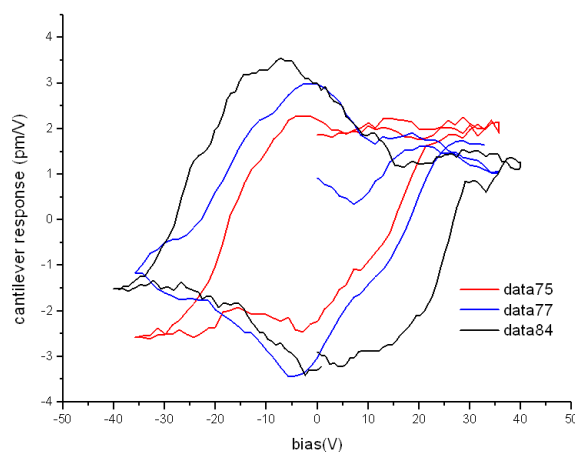


Abb. 49

Piezoelektrische Hystereskurven von drei Nanostrukturen der Probe aus Abb. 48. Leichte Schwankungen der Kurvenform infolge des polykristallinen Charakters der Nanostrukturen.

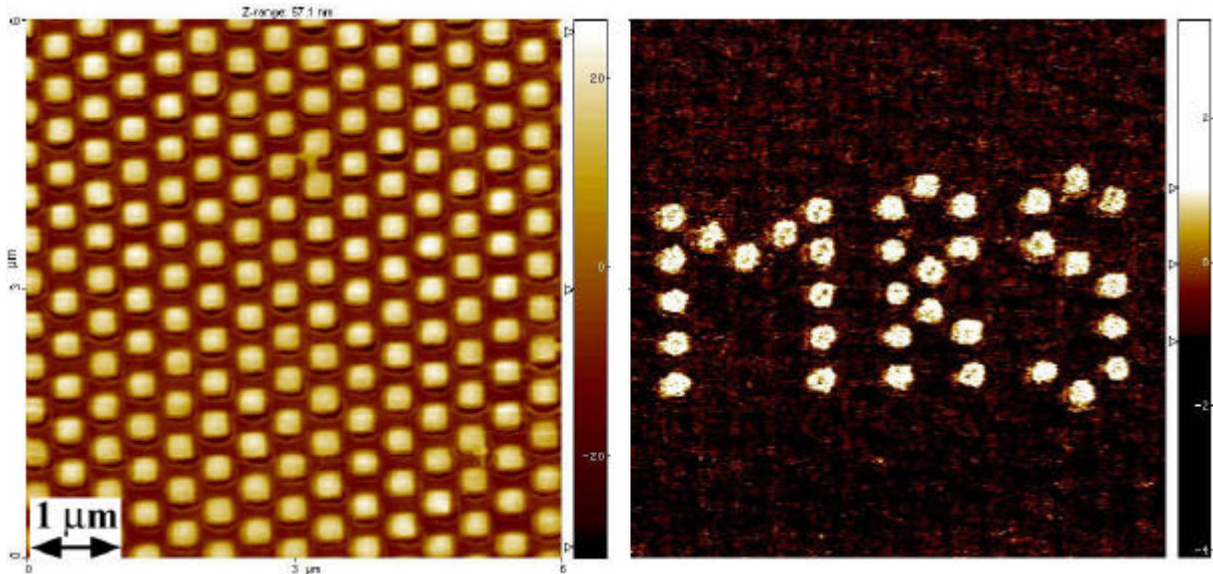


Abb. 50

AFM-Topographieabbildung (links) und Piezorepseabbildung derselben Probenstelle (rechts) eines erfolgreich hergestellten ferroelektrischen Arrays aus Nanostrukturen mit ca. 300 nm lateraler Abmessung (vgl. Abb.52). Die eingeschriebene Buchstabenfolge „MRS“ besteht aus positiv gepolten Nanostrukturen; die gepolten Bereiche sind etwa kreisförmig und von ca. 250 nm Durchmesser. (Versuch Nr. PZT 95).

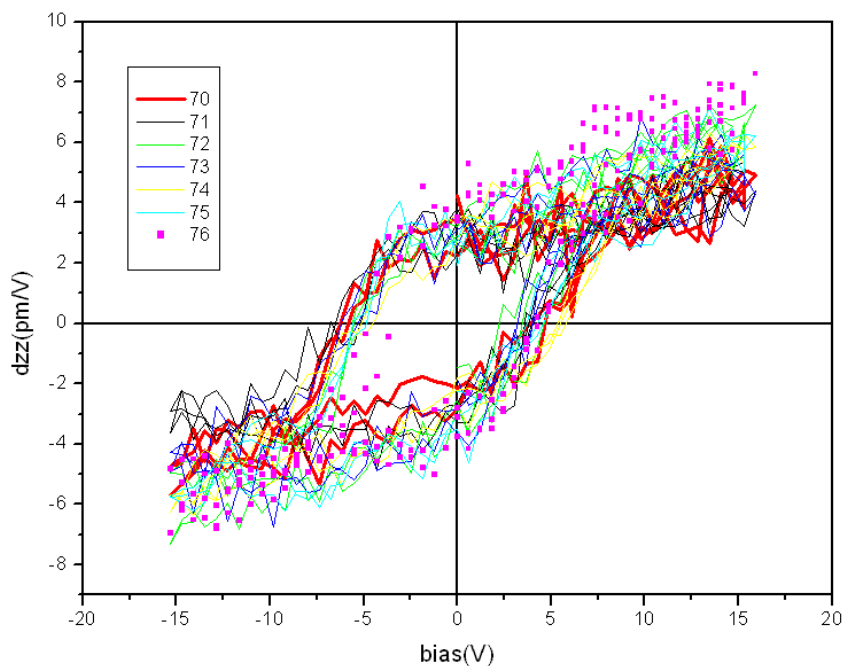


Abb. 51

Piezoelektrische Hysteresekurven von sieben Nanostrukturen der Probe aus Abb. 50. Die Kurvenform und deren Schwankungen sowie die Schwankungen der Kurvenparameter sind deutlich kleiner, als in Abb. 49.

dunkel erscheint, wurde zunächst jede Struktur negativ gepolt, bevor dann das Zeichen „ $\mu\Phi$ “ mit positiven Impulsen eingeschrieben wurde. Abb. 49 zeigt die piezoelektrischen Hysteresekurven dreier Nanostrukturen dieser Probe. Die Schwankungen der Kurvenform und der Hystereseparameter dürften auf den polykristallinen Charakter der Nanostrukturen zurückzuführen sein.

Abb. 50 zeigt ein weiteres gut gelungenes Array, hier aus Nanostrukturen von etwa quadratischer Form, mit lateralen Abmessungen von 300 nm. Die eingeschriebene Buchstabenfolge „MRS“ besteht aus positiv gepolten Nanostrukturen; die gepolten Bereiche sind etwa kreisförmig und von ca. 250 nm Durchmesser. Unter allen Proben, welche unter Verwendung von Stempeln aus makroporösem Silicium hergestellt worden waren, war dies die im Sinne von kleinen, vollständig ferroelektrischen, schaltbaren Strukturen am besten gelungene Probe. Abb. 51 zeigt die piezoelektrischen Hysteresekurven von sieben nahe beieinanderliegenden Nanostrukturen dieser Probe (Versuch Nr. PZT 95, STO:Nb-Substrat, Sol-Gel-Lösung 192, abgeschieden bei 30 s @ 4000 U/min, mit Unterstützungsschicht, Imprintdruck 1,0 kbar, Imprintkraft 1,6 kN, Imprintzeit 1 min, zur Kristallisation 600 °C für 30 min getempert). Es wird deutlich, daß die Schwankungen von Kurvenform und Hystereseparametern kleiner sind, als bei der Probe aus Abb. 48 und 49. Auch ist die Form der Hysteresekurven deutlich besser, als in Abb. 49. Somit stellt der Versuch Nr. 95 auch unter dem Gesichtspunkt der Gleichförmigkeit und Qualität der ferroelektrischen Eigenschaften der Nanostrukturen eine sehr gut gelungene Probe dar.

Abb. 52 zeigt einige Nanostrukturen dieser Probe in höherer Vergrößerung. Es wird deutlich, daß die positiv gepolten Bereiche der drei im Piezoresponse-Bild hellen Nanostrukturen kleiner sind, als aus der Topographieabbildung zu erwarten war. M.a.W., die gepolten Bereiche sind etwas kleiner, als die kristallisierten Nanostrukturen.

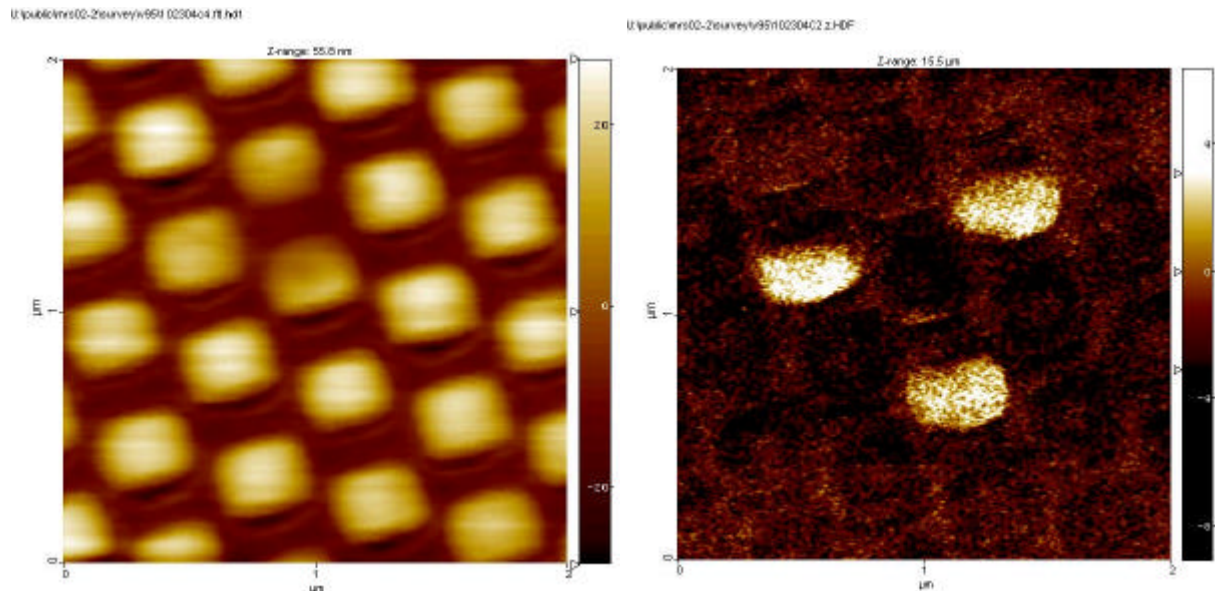


Abb. 52

AFM-Topographieabbildung (links) und Piezoresponseabbildung derselben Probenstelle (rechts) des ferroelektrischen Arrays aus Nanostrukturen mit 300 nm lateraler Abmessung aus Abb. 50. Die positiv gepolten Bereiche der drei im Piezoresponse-Bild hellen Nanostrukturen sind kleiner, als die in der Topographieabbildung gezeigten kristallisierten Bereiche.

Dies dürfte ein Effekt sein, der dem unter Punkt 4.2 beschriebenen sehr ähnlich ist, vgl. Abb. 21 u. 22. Unter dem Gesichtspunkt der Eignung solcher Nanostrukturen für Speicherezwecke dürfte das in Abb. 52 gezeigte, relativ geringfügige Ausmaß dieses Effekts jedoch ein – zumindest zum gegenwärtigen Zeitpunkt und im Kontext dieses Vorhabens – vernachlässigbares Phänomen sein.

An den Strukturen aus Abb. 48 bis 52 konnte auch gezeigt werden, daß ein *mehrfaches* Hin- und Herschalten einzelner Strukturen möglich ist, ohne daß Ermüdungserscheinungen oder ein Übersprechen mit Nachbarstrukturen beobachtet wurde. Abb. 53 (Versuch Nr. PZT 84, (STO:Nb-Substrat, Sol-Gel-Lösung 191, abgeschieden bei 30 s @ 4000 U/min, mit Unterstüt-

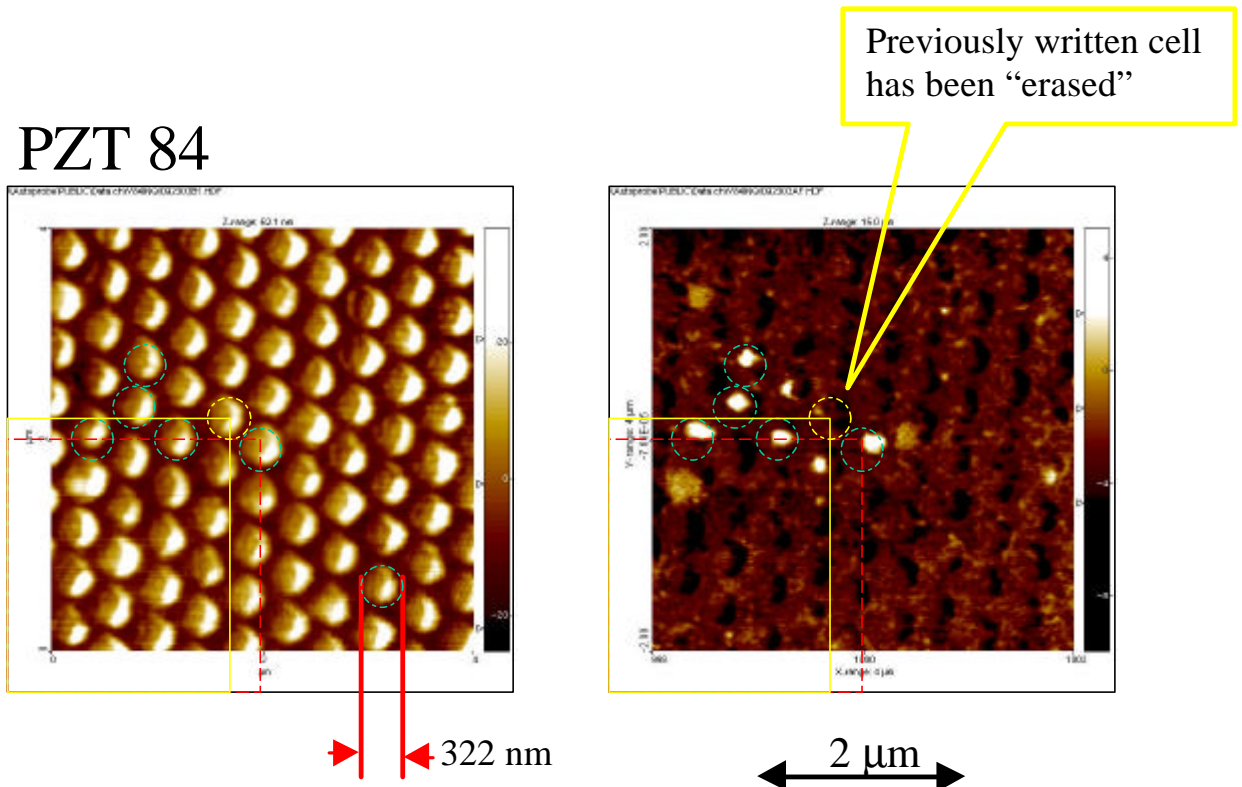


Abb. 53

AFM-Topographieabbildung (links) und Piezorepseabbildung derselben Probenstelle (rechts) eines ferroelektrischen Arrays aus Nanostrukturen mit 320 nm lateraler Abmessung (Versuch Nr. PZT 84). Die gelb markierte Zelle ist mehrfach umgeschaltet worden.

zungsschicht, Imprintdruck 1,0 kbar, Imprintkraft 0,9 kN, Imprintzeit 1 min, zur Kristallisation 600 °C für 30 min getempert) zeigt dies anhand einer mehrfach umgeschalteten einzelnen Zelle in der Nachbarschaft anderer, z.T. umgeschalteter Zellen.

Alles in allem besitzen die optimal hergestellten Proben, wie anhand der in diesem Abschnitt aufgeführten Abbildungen 48 bis 53 demonstriert ist, gute ferroelektrische Eigenschaften: Sie zeigen ausgeprägte piezoelektrische Hysteresekurven mit „guter“, d.h. im Ansatz in Sättigung gehender und von Zelle zu Zelle nur wenig schwankender, Form und lassen sich reproduzierbar hin- und herschalten, ohne daß ein Übersprechen oder eine erkennbare Ermüdung – im Unterschied zum üblichen Gebrauch dieses Begriffs hier jedoch auf nur sehr wenige Umpolarisationszyklen beschränkt – auftreten.

8. Abschließende Bemerkungen, optimales Regime, Fazit

8.1. Musterübertragung, Detailtreue, Flächenübertrag, Reproduzierbarkeit

Da wir uns bei der Bearbeitung des Vorhabens, wie bisher beschrieben, auf die Optimierung des Herstellungsprozesses und die physikalischen Eigenschaften der hergestellten ferroelektrischen Nanostrukturen konzentriert haben, um den Nachweis zu erbringen, daß die Nanoimprint-Technologie tatsächlich zur Herstellung von Arrays aus funktionalen Nanostrukturen eingesetzt werden kann, können hier zu den eher technologischen, für die Massenfertigung relevanten Problemen Musterübertragung, Detailtreue, Flächenübertrag und Reproduzierbarkeit nur wenige Anmerkungen gemacht werden, die sich auf eher nebenbei gemachte Beobachtungen stützen.

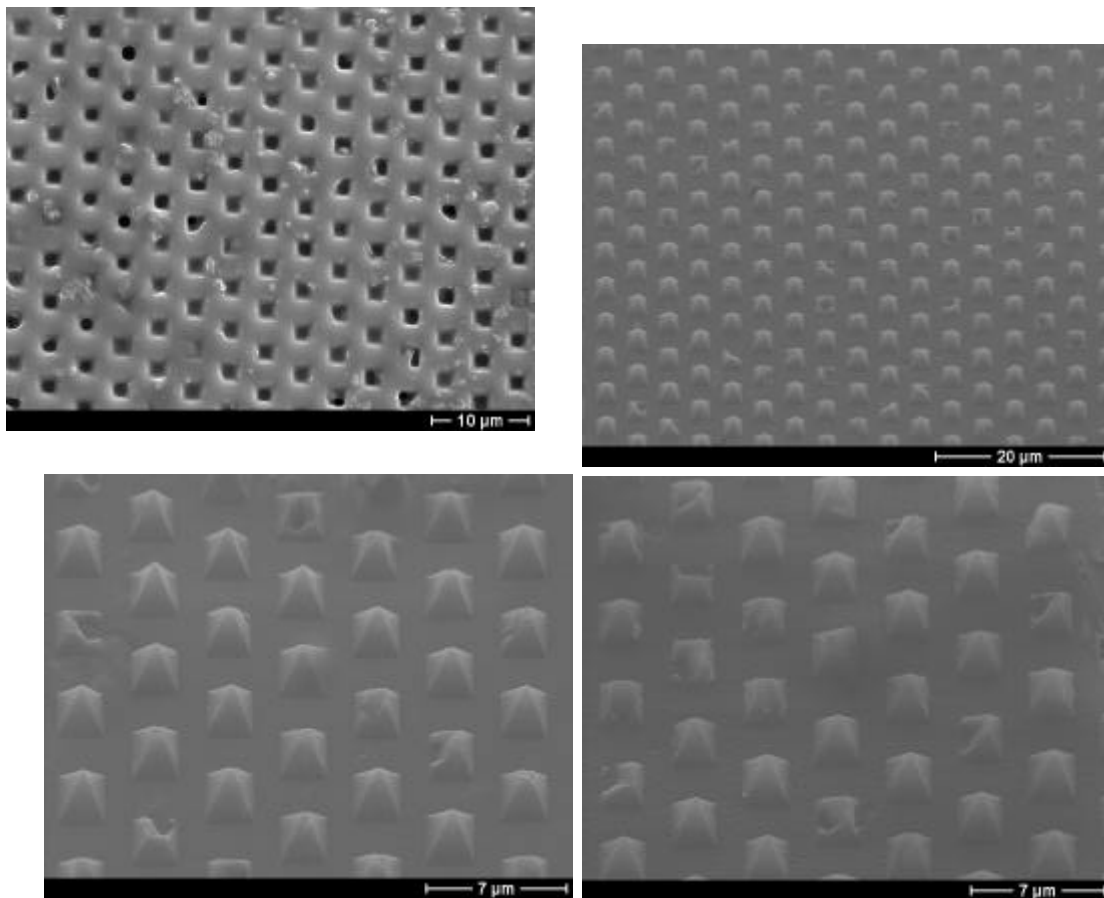


Abb. 54

SEM-Aufnahmen eines Stempels aus makroporösem Silicium mit Vertiefungen pyramidalen Form (links oben, nach Benutzung) und der damit geprägten Nanostrukturen (drei Abbildungen, oben rechts Übersicht, unten Details). Die gute Formübertragung ist erkennbar (Versuch Nr. PZT 58).

Die detailgetreue Musterübertragung, d.h. die Übertragung von Größe, Lage, lateraler Periode („Pitch“) und Form der Vertiefungen des Imprintstempels auf die geprägte MOD- oder Sol-Gel-Schicht kann als befriedigend bis sehr gut bezeichnet werden. Drei Beispiele mit unterschiedlichen Stempeln stark unterschiedlicher Größenstruktur sollen dies verdeutlichen. Abb. 54 zeigt die gute Übertragung der Form der pyramidal geformten Vertiefungen eines Stempels aus makroporösem Silicium, mit Vertiefungen der lateralen Abmessungen von ca. 2,5 µm, auf die aus einer MOD-Schicht geprägten mesoskopischen Strukturen (Versuch Nr. PZT

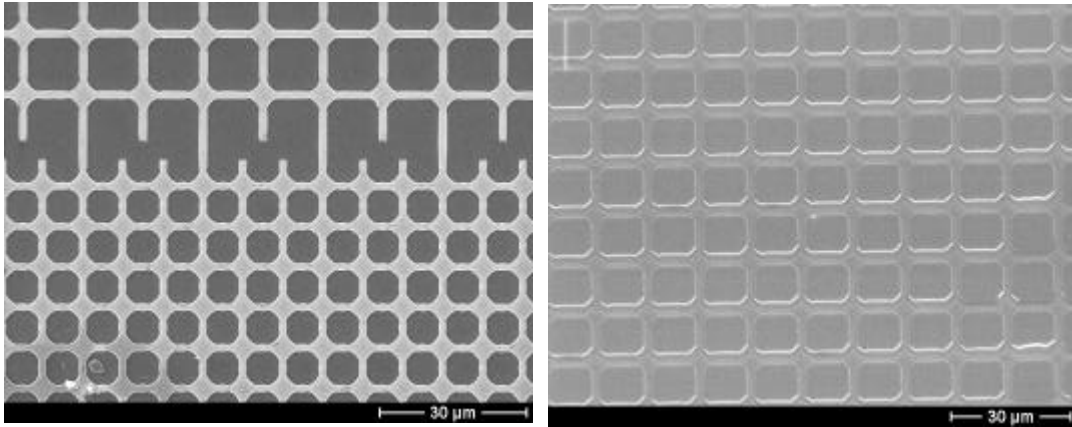


Abb. 55

SEM-Aufnahmen eines lithographisch hergestellten Stempels (links) und der damit geprägten mesoskopischen Strukturen. Die gute Formübertragung ist erkennbar (Versuch Nr. PZT 91).

58, Pt/Si-Substrat, MOD-Lösung PZT 7 II, 3 s @ 500 U/min + 20 s @ 5000 U/min, Imprintdruck 2,0 kbar, Imprintkraft 2 kN, Imprintzeit 2 min). Abb. 55 zeigt analoge Abbildungen anhand eines lithographisch hergestellten SiO_2 -Stempels mit Strukturen im 10 μm -Bereich (oben in der linken Abbildung) und der damit geprägten mesoskopischen Strukturen. Die Formtreue ist gut erkennbar. Einen visuellen Eindruck der guten Formübertragung zeigt abschließend die dreidimensional dargestellte topographische AFM-Abbildung in Abb. 56. (Aufgrund der Problematik des endlichen Spitzenradius ist eine Aussage über die Formtreue im Falle von Arrays aus Nanostrukturen mit kleinen Abmessungen im Bereich von einigen hundert Nanometern nicht sinnvoll.) Musterübertragung und Detailtreue stellen insgesamt offensichtlich keine grundsätzlichen Probleme dar.

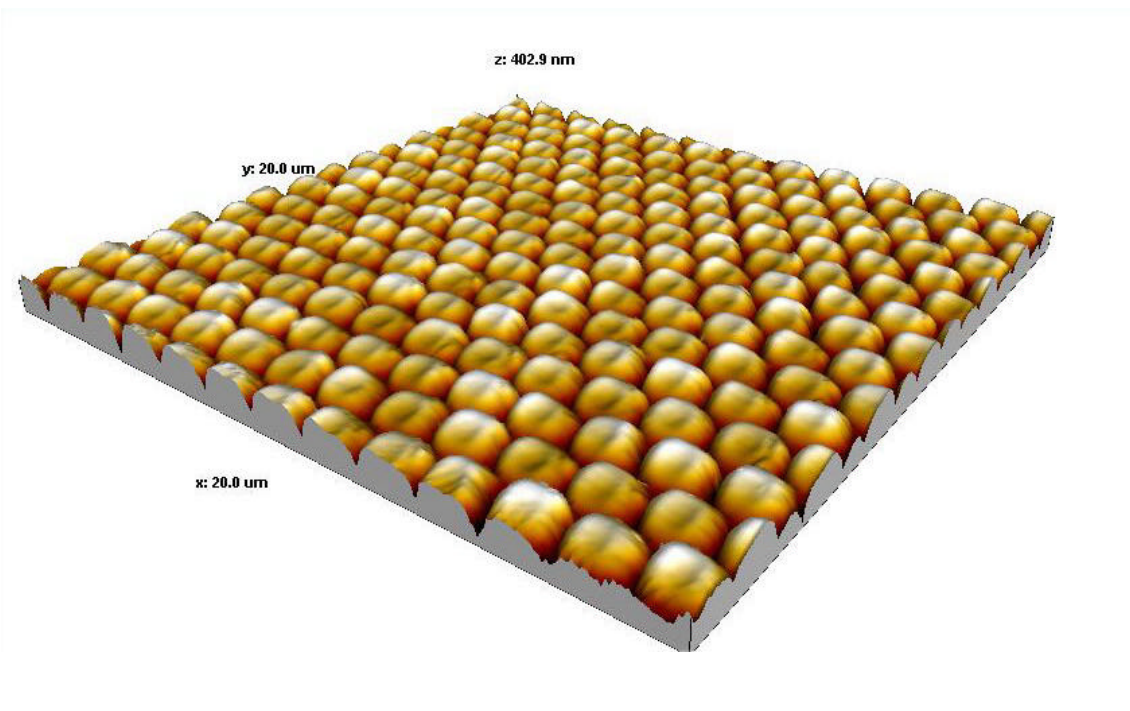


Abb. 56

Dreidimensionale Darstellung der AFM-Topographieabbildung eines geprägten Arrays vor der Temperung zur Kristallisation (Versuch Nr. PZT 19, vgl. Abb. 41).

Schwieriger ist die Situation beim Flächenübertrag und der Reproduzierbarkeit. Wir mußten leider relativ häufig die Erfahrung machen, daß nur Teilflächen des Stempels gut übertragen wurden, weil teilweise die Schicht – auch bei Verwendung von Antihafschichten – am Stempel haftete. Dem Problem der Antihafschichten muß daher weiter Beachtung geschenkt werden. Auch die Reproduzierbarkeit war nicht immer gleich gut. Bei Einhaltung aller optimalen Parameter gelang meist die gute Herstellung eines Arrays aus ferroelektrischen Nanostrukturen. Jedoch kamen auch „Abweicher“ vor, vom Bruch des Stempels über den nur unvollständigen Flächenübertrag bis zu nicht optimal kristallisierten oder nur teilweise ferroelektrischen Strukturen. Auch das Problem der Reproduzierbarkeit bedarf daher weiterer Bearbeitung, wenn diese Methode endgültig für die industrielle Anwendung erschlossen werden soll.

8.2. Optimales Regime

Zusammenfassend läßt sich das optimale Herstellungsregime wie folgt beschreiben:

- Herstellung von Imprint-Stempeln, die aus einem Silicium-Körper mit prädefinierten SiO₂-Strukturen bestehen, mit Hilfe des Negativ-Resists ma-N 2403 (neuere Chargen) der Fa. *microresist technology*;
- Beschichtung des Imprint-Stempels mit einer Antihafschicht, z.B. aus Fluoroalkyltrichlorsilan („F6“) nach dem an der *Universität Wuppertal* angewendeten Verfahren;
- Pt/Si oder STO:Nb-Substrate eignen sich gleichermaßen;
- Sol-Gel-Lösung der Fa. Inostek (Seoul, Korea) Nr. 191 oder Nr. 192, mit 10 %-igem Bleiüberschuß;
- Abscheidung auf Spinner für 30 s @ 3000 U/min, entsprechend Schichtdicke von 100 bis 200 nm;
- Verwendung einer Unterstützungsschicht, d.h. einer getrockneten extra Gel-Schicht vor der Abscheidung der eigentlichen, zu prägenden Schicht;
- Verwendung einer möglichst guten Zweisäulen-Laborpresse, einer Preßmatritze aus gehärtetem Stahlkörper und geeigneter, nicht zu harter und nicht zu weicher Zwischenlagen zwischen Probe und Stempel („Druckverteilungsmembranen“), z.B. aus einer Kombination von Stahlscheibe und SEM-Kohlepad bestehend;
- Imprintdrücke von 1 bis 2 kbar;
- Einwirkungszeiten des Imprintdrucks von 1 bis 2 min;
- Trocknung der geprägten Strukturen für 3 min. bei 300 bis 350 °C;
- Temperung zur Kristallisation bei 600 °C für 30 min.

8.3. Fazit

Im Vorhaben konnte – unseres Wissens zum ersten Male überhaupt – eindeutig demonstriert werden, daß die Herstellung von funktional wirksamen Nanostrukturen aus oxidischen Funktionsmaterialien mittels der Nanoimprint-Lithographie möglich ist. Eine Reihe von dabei auf-

getretenen Problemen konnte gelöst und ein optimales Herstellungsregime angegeben werden. Es wurden ganze Arrays aus mehrfach einzeln schaltbaren ferroelektrischen Nanostrukturen mit lateralen Abmessungen bis herab zu 250 nm hergestellt.

Die noch vorhandenen Probleme beim Imprintschritt, nämlich der zumeist unvollständige Übertrag ganzer Flächen vom Stempel auf die zu prägenden Strukturen und die noch nicht erreichte vollkommene Reproduzierbarkeit der Herstellung haben ihre Hauptursache offensichtlich in der Verwendung einer relativ einfachen Laborpresse, die nicht für die professionelle Imprinttechnologie ausgelegt war und die in einer normalen Laborumgebung benutzt wurde. Es besteht die begründete Aussicht, daß sich diese Probleme bei Verwendung einer professionellen NIL-Ausrüstung, welche mit geeigneten Sensoren und Aktuatoren für den Druck bzw. die eintretenden Verkippungen und lateralen Bewegungen der Probe und des Stempels ausgerüstet ist (z.B. die der Fa. EVG) und die in Reinraumumgebung benutzt wird, zuverlässig lösen lassen werden.

Die Ergebnisse des Vorhabens sind auf nationalen und internationalen Konferenzen präsentiert worden [14 – 16]. Eine gedruckte Veröffentlichung ist bereits erschienen [17], eine weitere ist zum Druck eingereicht worden [18].

9. Literatur

- [1] J.F. Scott and C.A. Paz de Araujo, *Science* **246** (1989) 1400.
- [2] O. Auciello, J.F. Scott, and R. Ramesh, *Physics Today* **51** (1998) 22.
- [3] J.F. Scott, *Ferroelectric Memories*. Springer, Berlin 2000.
- [4] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, and U. Gösele, *Appl.Phys.Lett.* **75** (1999) 1793.
- [5] A. Stanishevski, S. Aggarwal, A.S. Prakash, J. Melngailis, and R. Ramesh, *J.Vac.Sci.Technol B* **16** (1998) 3899.
- [6] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, *Appl.Phys.Lett.* **67** (1995) 3114.
- [7] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, *J.Vac.Sci.Technol. B* **14** (1996) 4129.
- [8] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, *Science* **272** (1996) 84.
- [9] R.B. Wehrspohn and J. Schilling, *MRS Bull.* **26** (2001) 623.
- [10] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J.Appl.Phys.* **84** (1998) 6023.
- [11] S. Matsui et al., *J.Vac.Sci.Technol. B* **19**, 2801 (2001).
- [12] M.Alexe, C.Harnagea, D.Hesse, and U.Gösele, „Polarization imprint and size effects in mesoscopic ferroelectric structures“, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 242-244.
- [13] J. Choi, G. Sauer, P. Göring, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, and U. Gösele, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 1100.
- [14] C.Harnagea, M.Alexe, D.Hesse, and U.Gösele, „Ferroelectric cells obtained by imprint lithography“. Vortrag auf dem MRS Spring Meeting 2002 (Symposium S: Functional Nanostructured Materials through Multiscale Assembly and Novel Patterning Techniques), San Francisco/USA, April 1-5, 2002.
- [15] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse, and U. Gösele, „Investigations into mesoscopic ferroelectric structures prepared by nanoimprint lithography“. Poster („Best Poster Award“) auf dem MRS Fall Meeting 2002 (Symposium U: Ferroelectric Thin Films XI), Boston/USA, 2.-6.12.2002.
- [16] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse, and U. Gösele „Ferroelectric properties of mesoscopic structures prepared by nanoimprint lithography“. Poster auf der DPG-Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Dresden, 24.-28.3.2003.

- [17] C. Harnagea, M. Alexe, J. Schilling, R.B. Wehrspohn, D. Hesse, and U. Gösele, “Investigations of Mesoscopic Ferroelectric Structures Prepared by Imprint Lithography”, In: Ferroelectric Thin Films XI (MRS Symp. Proc., Vol. **748**), edited by D. Kaufman, S. Hoffmann-Eifert, S.R. Gilbert, S. Aggarwal, and M. Shimizu. MRS, Pittsburgh 2003, pp. U.4.2.1.-U.4.2.6.
- [18] C. Harnagea, M. Alexe, J. Schilling, J. Choi, R.B. Wehrspohn, D. Hesse, and U. Gösele, „Mesoscopic ferroelectric cell arrays prepared by imprint lithography“, Submitted to Appl.Phys.Lett., 2003.