

Strukturelle und magnetische Eigenschaften nanostrukturierter Systeme

Diplomarbeit
zur Erlangung des Grades eines
Diplom – Physikers

vorgelegt von

Burkhard Stahlmecke
aus
Dinslaken

Durchgeführt an der
Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Physik
Labor für experimentelle Tieftemperaturphysik
der Gerhard – Mercator – Universität Duisburg

Duisburg
August 2002

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung und strukturelle sowie magnetische Charakterisierung von nanostrukturierten magnetischen Dotgittern und Leiterbahnen. Die Herstellung erfolgte mittels Elektronenstrahlolithographie (EBL, engl.: electron beam lithography) und üblichen Metallverdampfungsverfahren.

Ziel war es zu zeigen, dass es möglich ist, großflächig magnetische Dotgitter mit minimalen Dotdurchmessern herzustellen, die makroskopischen magnetischen Messungen zugänglich sind. Um die notwendigen EBL – Parameter zu bestimmen, wurden zunächst Teststrukturen aus Gold hergestellt. Mit Hilfe dieser Teststrukturen wurde eine Optimierung der Belackungs-, Belichtungs- und Entwicklungsparameter vorgenommen.

Die nach der Belichtung und Entwicklung entstehende Lackmaske wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl.: atomic force microscopy) untersucht. Nach Metallbedampfung und Lift – Off wurde die Form und Größe der entstehenden Strukturen im Rasterelektronenmikroskop (REM, engl.: scanning electron microscope, SEM) überprüft. Die Struktur und Morphologie des verwendeten magnetischen Materials wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestimmt.

Basierend auf den so gewonnen Herstellungsparametern wurden anschließend Dotgitter aus magnetischen Dots erzeugt. Als magnetisches Material wurden $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagenschichten mit senkrechter magnetischer Anisotropie verwendet.

Die magnetische Charakterisierung erfolgte mit Hilfe eines SQUID – Magnetometers. Es wurden Hysteresekurven in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen und die daraus resultierende Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung sowie der Koerzitivfeldstärke bestimmt. Aufgrund der geringen Masse der $(\text{Co/Pt})_{10}$ – ML – Dots ist das SQUID – Signal sehr gering und vergleichbar mit dem magnetischen Signal des Leersubstrats. Trotzdem ist es mit Hilfe eines neu entwickelten Probenhalters gelungen, die Messsignale von Probe und Substrat zu separieren. Allerdings ist die Messungenauigkeit immer noch in der Größenordnung von 40%, so dass eine quantitative Analyse der Messdaten nur eingeschränkt möglich war.

Ein wichtiger Aspekt war die Herstellung von magnetischen Leiterbahnen mittels EBL. Für die elektrische Kontaktierung wurde ein Doppelbelichtungsverfahren

erfolgreich angewendet, dass es erlaubt, in zwei aufeinander folgenden Lithographieschritten zuerst eine magnetische Leiterbahn zu schreiben. Anschließend werden makroskopische, nichtmagnetische Kontakte positionsgenau (Genauigkeit ≤ 50 nm) an diese Leiterbahn angepasst.

Abstract

The subject of this diploma thesis is the investigation of the structural and magnetic properties of nanostructured dot lattices and wires. These systems are made by EBL (electron beam lithography) and a conventional metal vapour deposition process.

The aim of this thesis is to show the possibility of the production of large area magnetic dot lattices with minimum diameter for a macroscopic magnetization measurement. The determination of the necessary parameters for the EBL has been done on special gold test-structures. Using these test-structures the optimisation of the spin-on process and the writing and development parameters was carried out.

The resist mask was examined using an atomic force microscope (AFM) after the writing process and the development. After metal deposition, the size and shape of the nanostructures were controlled with a scanning electron microscope (SEM). The structural properties of the magnetic system were determined using a transmission electron microscope (TEM).

Using these parameters large area magnetic dot lattices composed of $(\text{Co/Pt})_{10}$ – multilayers having perpendicular magnetic anisotropy were fabricated.

The magnetic properties were studied by magnetization measurements using SQUID magnetometry. Complete hysteresis loops taken at different temperatures gave the temperature dependence of the saturation magnetization and the coercive field of the multilayers. Because of the small mass of the multilayers, the SQUID signal is rather weak in comparison to the signal of the substrate. Nevertheless, using a specially developed sample holder, the influence of the substrate could be separated from the signal caused by the dot lattice. However, using this set-up, the accuracy of the results are limited to only within $\pm 40\%$.

Another important aspect of this thesis was the production of magnetic nanowires with macroscopic non – magnetic bondpads for electrical resistivity measurements. First, the nanowires and special marks are written on the substrate. In the second step the gold bondpads are placed over the wires within a precision of 50 nm.

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Methoden	3
2.1 Elektronenstrahlolithographie	3
2.1.1 Prinzip der Elektronenstrahlolithographie	3
2.1.2 Parameter bei der Elektronenstrahlolithographie	4
2.1.3 Proximity – Effekte	9
2.1.4 Schreibstrategien	10
2.2 Strukturelle Untersuchungen	16
2.3 Magnetische Untersuchungen	17
3. Ergebnisse und Diskussion: Lithographieparameter	21
3.1 Optimierung der Lackeigenschaften	21
3.1.1 Übersicht der untersuchten PMMA – Lacke	21
3.1.2 Testlayout zur Bestimmung der Lackparameter	22
3.1.3 Einfluss der Entwicklungszeit	25
3.1.4 Einfluss der Temperzeit	27
3.1.5 Bestimmung der minimalen Belichtungs Dosen	27
3.2 Herstellung und Kontaktierung der Leiterbahnen	32
3.3 Herstellung von großflächigen Dot – Gittern	34
3.3.1 Einfluss der Proximity – Effekte	34
3.3.2 Prozessschritte bei der Herstellung von Dotgittern	37
3.3.3 Form einzelner Dots	40
3.3.4 Auswertung der Dotgitter von Probe ML3	43
4. Ergebnisse und Diskussion: Strukturelle und magnetische Eigenschaften der (Co/Pt) ₁₀ – Multilagen	46
4.1 Strukturelle Eigenschaften der (Co/Pt) ₁₀ – Multilagen	46
4.2 Magnetische Eigenschaften der unstrukturierten ML – Schicht	48

4.3 Magnetische Eigenschaften des (Co/Pt) ₁₀ – Dotgitters	51
4.3.1 Einfluss des Substrats	51
4.3.2 Magnetische Eigenschaften der Dotgitter	52
5. Zusammenfassung	57
Anhang A: Literaturverzeichnis	58
Anhang B: Tabellen- und Bildverzeichnis	60

1 Einleitung

Die Herstellung nanostrukturierter Systeme wird weltweit mit dem Ziel verfolgt, die magnetischen, elektrischen, mechanischen und optischen Eigenschaften von Nanostrukturen gezielt zu verändern, um sie für zukünftige Anwendungen nutzbar zu machen. Für die Strukturierung werden unter anderem optische und elektronenoptischen Verfahren eingesetzt. Weiterhin gibt es Verfahren, bei denen die Nanostrukturen durch Selbstorganisation entstehen (z. B. in [Fend1, Edel1, Nalw1]).

Die Elektronenstrahlolithographie hat gegenüber den anderen Verfahren den Vorzug, dass Größe, Form und Anordnung der Nanostrukturen sowie die verwendeten Materialien beliebig variiert werden können. Ein Nachteil der EBL ist, dass wegen des sequentiellen Schreibvorgangs die Schreibdauer und damit die Herstellung nanostrukturierter Systeme einige Stunden oder länger betragen kann. Die EBL wird daher vorzugsweise dann eingesetzt, wenn grundsätzliche Fragestellungen beantwortet werden sollen. So sollte in der vorliegenden Arbeit der Frage nachgegangen werden, ob es gelingt magnetische Dots einheitlicher Größe mit konstantem Abstand in solcher Menge (Anzahl) herzustellen, dass sie mit makroskopischen magnetischen Messungen (z. B. mittels SQUID) zugänglich werden.

Bislang wurde die Herstellung großflächiger magnetischer Dotgitter mit Hilfe der Laserinterferenzlithographie (LIL) vorgenommen. Hierbei ist es möglich, Dots mit einem Durchmesser von 70 nm mit einem minimalen Abstand von 55 nm herzustellen. Bei dem gewählten Materialsystem handelt es sich um $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagengestrukturen mit senkrechter magnetischer Anisotropie [Kirs1].

Um magnetische Dotgitter und Leiterbahnen herzustellen, deren Abmessungen geringer als 100 nm sind, wurde die EBL eingesetzt und bisher mit einem modifizierten Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM 12) betrieben [Frie1, Loha1, Krom1]. Aufgrund der Neuanschaffung eines Rasterelektronenmikroskops (LEO 1530) und einer dazugehörigen Schreibeinheit (ELPHY Plus, Fa. Raith) wurde es erforderlich, alle für die EBL notwendigen Herstellungsparameter neu zu bestimmen.

Die Optimierung dieser Parameter, insbesondere hinsichtlich der Erzeugung kleinster Strukturen ist ein wesentlicher Teil dieser Arbeit. Ziel war die Herstellung von großflächigen Dotgittern mit kleinsten Dots bei minimalem Abstand und deren

strukturelle und magnetische Charakterisierung. Als Materialsystem dienten ebenfalls die $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagen, deren magnetische Eigenschaften auf größerer Längenskala bereits hinreichend charakterisiert waren [Thie1].

Ein weiterer Aspekt war die Herstellung von magnetischen Leiterbahnen mit Breiten im Nanometerbereich für elektrische Messungen. Hier lag der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Entwicklung einer Doppelbelichtungstechnik. Dazu werden in einem ersten lithographischen Prozess eine magnetische Leiterbahn und Positionsmarken hergestellt. In einem darauf folgenden zweiten Prozess werden nichtmagnetische Anschlusskontakte zur Messung des elektrischen Widerstands fabriziert. Dies ist notwendig, damit durch die Anschlusskontakte das magnetische Verhalten der Leiterbahn nicht beeinflusst wird [Haus1].

Diese Arbeit gliedert sich in drei Bereiche: In Kap. 2 werden die in dieser Arbeit verwandten experimentellen Methoden erläutert und die verwendete Messtechnik kurz vorgestellt. Besonderes Augenmerk wird auf die Elektronenstrahlolithographie, speziell im Hinblick auf die Erzeugung großflächiger Dotgitter, gelegt. In Kap. 3 werden die Ergebnisse der EBL dargelegt. Der Optimierungsprozess der verschiedenen Parameter wird näher beschrieben. Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagen werden in Kap. 4 vorgestellt. Darin sind erste SQUID – Messungen an einem mittels EBL hergestellten großflächigen Dotgitter enthalten. Eine kurze Zusammenfassung schließt diese Arbeit ab.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Elektronenstrahlolithographie

2.1.1 Prinzip der Elektronenstrahlolithographie

Ein Großteil dieser Arbeit befasst sich mit der Optimierung von Prozessparametern, die für die Elektronenstrahlolithographie (EBL) bei der Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen eine wichtige Rolle spielen. Daher wird zunächst das Prinzip der EBL erläutert. Die wichtigsten Prozessschritte sind in Abb. 2.1 schematisch gezeigt.

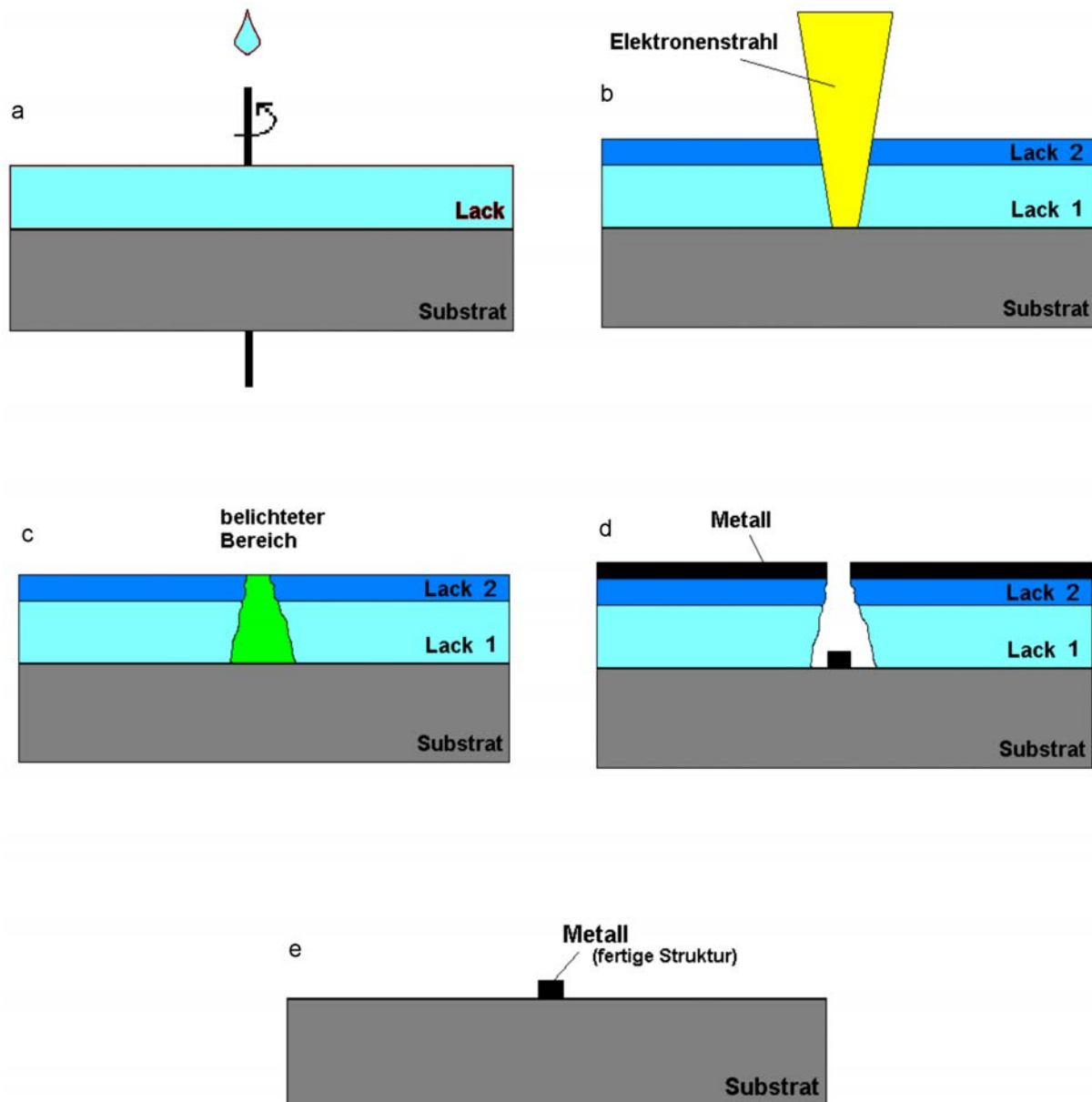


Abb. 2.1: Prozessschritte bei der Elektronenstrahlolithographie.

Die Substrate werden vor dem Belackungsvorgang dreifach mit Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt. Nach der Reinigung wird mit einer Pipette ein Tropfen eines elektronenempfindlichen Lacks auf ein Substrat aufgebracht, das mit einer Drehzahl von 6000 U/min für typischerweise 30 Sekunden geschleudert wird (Abb. 2.1 a, sogenannter Spin – on – Prozess).

Das belackte Substrat wird anschließend auf einer heißen Platte bei 150°C getempert. Zur Erzeugung eines sogenannten Zweilagensesists wird auf das getemperte Substrat erneut Lack aufgebracht. Diese zweite Lackschicht besitzt üblicherweise eine niedrigere Empfindlichkeit gegenüber dem Elektronenstrahl. Hierdurch wird beim Belichtungsvorgang die Bildung eines unterkehligen Lackprofils begünstigt.

Nach dem Tempern werden die Substrate im REM mit dem Elektronenstrahl belichtet (Teilbild b)). Die Größe und Form des zu belichtenden Bereichs wird durch ein sogenanntes Layout am Rechner vorgegeben. Durch die Belichtung entsteht ein Bereich mit erhöhter Löslichkeit des Lacks (Positiv – Resist, Teilbild c)). Der belichtete Bereich der Probe wird anschließend mit Hilfe des Entwicklers entfernt. Auf diese Weise entsteht die gewünschte Lackstruktur mit grabenförmigen Vertiefungen oder Löchern.

Mittels Verdampfung (Glühverdampfer, Elektronenstrahlverdampfer) wird das gewünschte Material auf die Lackmaske aufgedampft (Teilbild d)). Hierbei ist wesentlich, dass die Schichtdicke des Metalls t_{Metall} maximal $1/3$ so groß sein sollte wie die Schichtdicke des Lacks t_{Lack} . Dadurch wird erreicht, dass bei dem abschließenden Prozessschritt, dem sogenannten Lift – Off, der nicht belichtete Lack mit dem darauf befindlichen Metall mit Hilfe eines Lösungsmittels (Aceton) entfernt wird (Teilbild e)).

2.1.2 Parameter bei der Elektronenstrahlolithographie

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die verschiedenen Parameter gegeben, die für die Erzeugung von Nanostrukturen mittels EBL wichtig sind. Einige Parameter sind im Verlauf dieser Diplomarbeit näher untersucht worden. Darauf wird in Kapitel 3 eingegangen.

Substratwahl

Als Substrate kommen alle Materialien in Frage, welche die auftreffenden Elektronen ableiten können. Bei einem nicht leitfähigen Material kommt es zu Aufladungseffekten, durch die der Elektronenstrahl unbeabsichtigt von der zu belichtenden Position abgelenkt wird. Dies führt zu fehlerhaften Strukturen. Andererseits sollte das Substrat für elektrische Messungen an metallischen Leiterbahnen möglichst hochohmig sein. Als Substrate werden daher dotierte (Bor – dotiert) Silizium (100) – Substrate verwendet. Die Restleitfähigkeit reicht aus, die auftreffenden Elektronen abzuleiten. Gleichzeitig ist der Widerstand um mehrere Größenordnungen höher als bei den zu untersuchenden metallischen Leiterbahnen.

Für die strukturelle Charakterisierung der aufgedampften Metallstrukturen werden TEM – Untersuchungen durchgeführt. Diese sind nur an dünnen Schichten möglich. Die Strukturierung mittels EBL erfolgt daher auf polierten NaCl – Substraten, die mit einer ca. 15 nm dicken Schicht amorphen Kohlenstoff vorbedampft werden. Nach der Metallbedampfung und dem Lift – Off wird das NaCl – Substrat in destilliertem Wasser aufgelöst. Die Kohlenstoffschicht mit den Strukturen schwimmt auf und wird mit einem TEM – Grid aufgefangen. Um die Metallfilme vergleichbar zu halten, wird auch auf die gereinigten Silizium – Substrate eine Schicht amorpher Kohlenstoff aufgedampft. Alle verwendeten Substrate haben Abmessungen von 3.95mm x 3.95 mm x 0.5 mm.

Lackparameter

Bei der EBL werden Lacke verwendet, deren chemische Eigenschaften sich durch die Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl ändern. Man unterscheidet zwischen sogenannten Positiv- und Negativ – Lacken. Bei einem Positiv – Lack werden die belichteten Bereiche im Entwicklerbad entfernt. Auf diese Art erhält man eine Lackmaske, die direkt der gewünschten Struktur entspricht. Bei einem Negativ – Lack wird durch die Belichtung ein Bereich mit verminderter Löslichkeit hergestellt.

Verwendet wurden ausschließlich PMMA – Positiv – Lacke¹ der Firma Allresist, die mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Chlorbenzen, Ethyllaktat) und mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Konzentrationen erhältlich sind. Das Molekulargewicht legt die Kettenlänge und damit verbunden die Empfindlichkeit gegenüber dem Elektronenstrahl der einzelnen Moleküle fest. Die Konzentration gibt

¹ PMMA = Polymethylmethacrylat.

den Feststoffanteil im Lösungsmittel an. In Verbindung mit der Aufschleudergeschwindigkeit ergibt sich hieraus die Schichtdicke des Lackes.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden verschiedene elektronenempfindliche Lacke untersucht, die sich hinsichtlich der Konzentration des PMMA's im Lösungsmittel und der Empfindlichkeit unterscheiden. Die Empfindlichkeit ist abhängig von der Kettenlänge eines PMMA – Moleküls. Ein PMMA – Molekül besteht aus vielen identischen Untereinheiten. Die Strukturformel einer Untereinheit ist in Abb. 2.2 zu sehen. Durch die Belichtung mit dem Elektronenstrahl wird das PMMA – Molekül an bestimmten Stellen unter Bildung von Radikalen als Zwischenprodukt aufgebrochen. Hierdurch wird es löslich gegenüber dem Entwickler. Die Angabe des Molekulargewichts bezieht sich auf das mittlere Gewicht eines Moleküls. Bei einem 200 k – Lack besteht ein Molekül aus etwa zweitausend der in Abb. 2.2 gezeigten Untereinheiten. Nähere Informationen sind z. B. in [Reis1] zu finden.

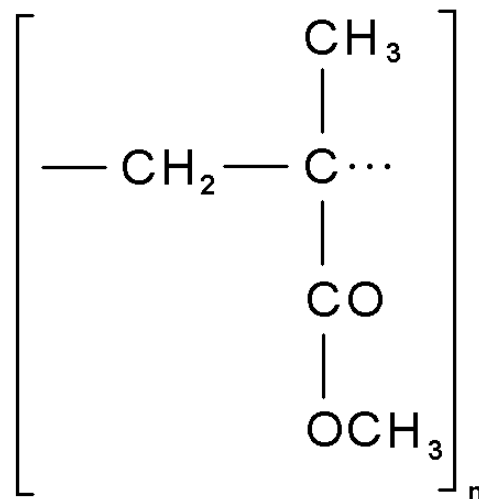


Abb. 2.2: Kleinste Einheit des Polymethymethacrylat. Bei einem Lack mit einem Molekulargewicht von 200 k besteht ein Molekül aus $n = 2000$ dieser Einheiten.

Die Wahl des Lackes richtet sich nach der gewünschten Struktur. Für Nanostrukturen wird eine möglichst niedrige Lackschichtdicke benötigt, da dadurch eine höhere Auflösung erzielt werden kann. Bei magnetischen Strukturen, wie zum Beispiel den untersuchten Dotgittern, ist es weiterhin wichtig, Grate an den Dotkanten zu vermeiden. Deshalb wird hier ein Doppellacksystem verwendet (siehe Kap. 3.1) Für die Anschlusskontaktierung von Leiterbahnen wird eine große Lackdicke benötigt, um großflächige Kontaktstellen (sogenannte Bondpads) zum Bonden zu erzeugen.

Temperparameter

Wie bereits erwähnt, wird der aufgeschleuderte Lack bei einer bestimmten Temperatur getempert. Gemäß Herstellerangaben sollte die Tempertemperatur 150° Celsius betragen. Die Temperzeit wurde dagegen variiert, da sie entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Lackes hat. Ist sie zu kurz, befinden sich noch Lösungsmittelreste im Resist, welche die Belichtungsparameter in nicht definierter Weise beeinflussen können. Bei zu langer Temperzeit kommt es zu einem Aushärten des Lackes, was ebenfalls zu nicht definierten Änderungen der Schreibparameter führt.

Entwicklungsparameter

Nach der Belichtung wird die Probe in einem Entwicklerbad für eine bestimmte Zeit entwickelt. Die Entwicklungszeit ist ein entscheidender Parameter, da sie die Qualität der Lackmaske direkt beeinflusst. Ist sie zu kurz, befinden sich noch belichtete Lackreste auf der Probe. Diese können zu einem teilweisen Ablösen der aufgedampften Strukturen beim Lift – Off führen. Ist die Entwicklungszeit zu lang, werden unbelichtete Bereiche der Lackmaske angegriffen. Dies führt zu einer verschlechterten Kantensteilheit, was ebenfalls zu Problemen beim Lift – Off beiträgt. Um den Entwicklungsvorgang zu unterbrechen, werden die Proben nach der Entwicklung für 30 Sekunden in ein Stoppbad getaucht, wo der Entwickler durch Verdünnung neutralisiert wird.

Belichtungsparameter

Die Belichtung des Lackes bei der EBL erfolgt punktförmig, wobei der Abstand einzelner Belichtungspunkte variiert werden kann. Eine entscheidende Größe bei der Belichtung ist die Dosis, mit der der Lack vollständig belichtet wird. Für einen Punkt ergibt sich die Dosis aus dem Produkt von Stromstärke und Belichtungszeit. Die Stromstärke wird vor der Belichtung mit Hilfe eines Faraday – Cups gemessen. Sie lässt sich mittels Blenden, die in den Strahlengang eingesetzt werden, in sechs Stufen steuern. Bei einem gewählten Layout ist die zur Belichtung benötigte Dosis abhängig von dem verwendeten Lack. Aus diesen beiden Größen wird vor der Belichtung die benötigte Punkbelichtungszeit berechnet.

Neben der Stromstärke hat auch die gewählte Beschleunigungsspannung U_B des REM einen Einfluss auf die mögliche Strukturgröße und die dazu benötigte

Schreibzeit [Pete1]. Dieser Parameter wurde in der vorliegenden Arbeit allerdings konstant bei $U_B = 20$ kV gehalten.

Untersuchte Materialsysteme

Die zur Optimierung des Schreibprozesses notwendigen Parameter wurden mittels eines Testlayouts ermittelt (siehe Kap. 3.1.2). Nach Belichtung und Entwicklung wurden die entsprechenden Lackmasken in einer HV – Verdampferanlage mit Gold bedampft. Die Schichtdicke betrug typischerweise 30 nm. Auch für die Anschlusskontaktierung der Leiterbahnen wurde Gold verwendet. Hierbei wird eine 100 nm dicke Schicht aufgedampft.

Die magnetischen Untersuchungen wurden an Dotgittern mit Dots aus $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagenschichten durchgeführt. Dieses ML – System besitzt eine senkrechte magnetische Anisotropie [Lin1]. Der schematische Aufbau einer Multilagenschicht ist in Abb. 2.3 zu sehen.

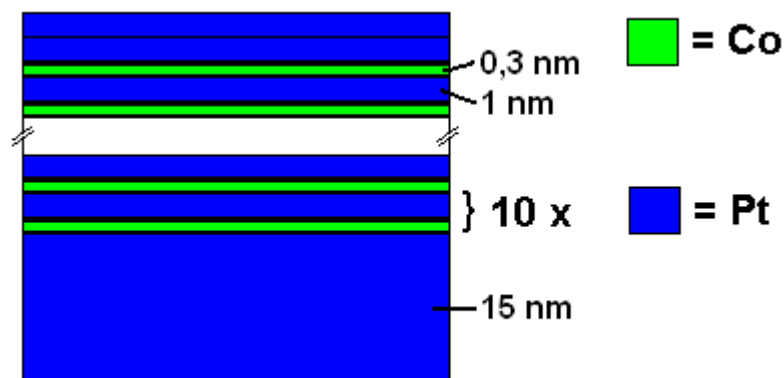


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau der $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagen

Die Multilagenschicht wird in einer UHV – Elektronenstrahlverdampfer – Anlage mit einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar aufgedampft. Sie besteht aus einem Platin – Bufferlayer mit einer Dicke von 15 nm. Darauf werden abwechselnd zehn Lagen von 0,3 nm Kobalt und 1 nm Platin mit einer Rate von jeweils 0,3 Å/sec aufgedampft. Abgeschlossen wird die Schicht mit einem Cap – Layer aus 1 nm Platin. In dieser Anlage ist es möglich, bis zu 20 Proben gleichzeitig zu bedampfen. So können neben den Dotgittern auch Schichten für Vergleichsmessungen, bzw. TEM – Proben hergestellt werden.

2.1.3 Proximity – Effekte

Bei der EBL kommt es, vor allem bei räumlich benachbarten Strukturen, häufig zu einer Überbelichtung des Lacks. Der Grund sind die sogenannten Proximity – Effekte, die zu einer unerwünschten Verbreiterung, oder sogar einem Zusammenwachsen eng benachbarter Strukturen führen. Nach [Dobi1] kommt es zu den Proximity – Effekten aufgrund von:

- 1.) Vorwärtsstreuung der Elektronen im PMMA – Lack
- 2.) Rückstreuung der Elektronen aus dem Substrat

In Abb. 2.4 sind schematisch die bei den Proximity – Effekten auftretenden Prozesse dargestellt. Der Elektronenstrahl (gelb) trifft auf die Lackschicht (rot) und das darunter liegende Substrat (grau). In Teilbild a) werden die Elektronen entweder im Lack gestreut (Vorwärtsstreuung, Strahl 1), oder aber im Substrat zurückgestreut (Strahl 2). Dabei kann ein Elektron aufgrund seiner Energie mehrere Stossprozesse hintereinander ausführen. Insgesamt wird dabei der grün gezeichnete Bereich belichtet. In Teilbild b) wird der Einfluss des Elektronenstrahlprofils auf die Belichtung verdeutlicht. Unter der Annahme, dass die Anzahl der Elektronen in den Randstrahlen einem Gaußprofil folgt, wie es im oberen Teil der Abbildung angedeutet ist, reicht die Dosis für eine vollständige Belichtung (im Randbereich) nicht aus.

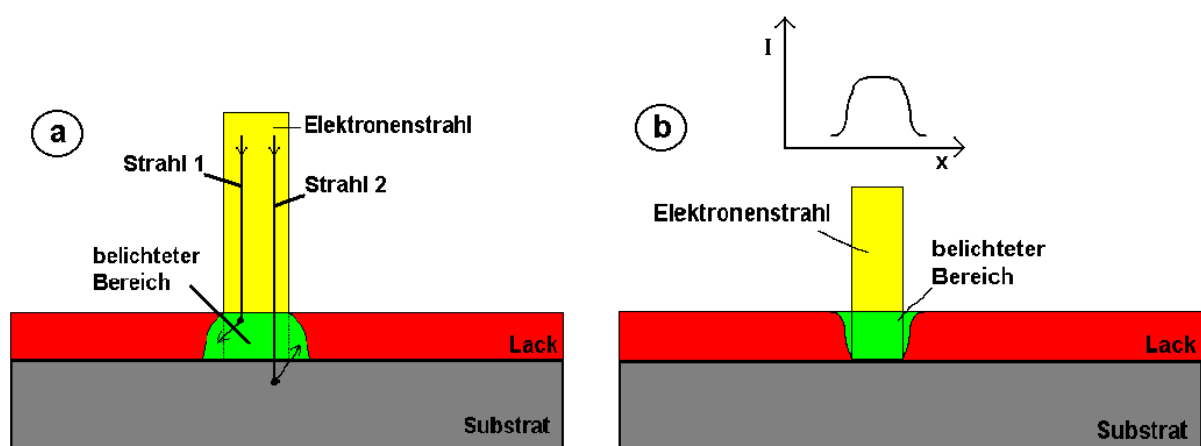


Abb. 2.4a): Schematische Darstellung der Proximity – Effekte. In b): Einfluss des Elektronenstrahlprofils bei der Belichtung [Loha1].

Das Zusammenspiel beider Effekte bewirkt eine unerwünschte Verbreiterung der geschriebenen Strukturen und schafft Schwierigkeiten bei der Herstellung eng

benachbarter Strukturen. Zur Verminderung der Proximity – Effekte gibt es verschiedene Ansätze. So lässt sich durch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung der Anteil der vom Substrat bis zur Lackschicht zurückgestreuten Elektronen verringern, wobei gleichzeitig die Vorwärtsstreuung eingeschränkt wird. Nachteil dabei ist, dass die Elektronen über eine größere Fläche zurückstreuen. Ein anderer Ansatz ist die Verminderung der Beschleunigungsspannung, so dass die Elektronen ihre gesamte kinetische Energie auf den Lack übertragen und es zu keinerlei Rückstreuungseffekten kommt. Nachteil hierbei ist der erhöhte Anteil vorwärtsgestreuter Elektronen [Pete1].

Das kommerzielle Schreibprogramm der Fa. Raith sieht bereits eine Proximity – Korrektur vor. Hierbei werden die zu schreibenden Strukturen lokal unterschiedlich stark belichtet. Zum Beispiel erhalten die Ränder und Ecken einer Struktur höhere Dosen als die inneren Bereiche. Allerdings ist diese Korrektur bislang nur auf großflächige Strukturen mit Abmessungen $\geq 3 \mu\text{m}$ beschränkt. Die bei der Herstellung von einzelnen Dots auftretenden Proximity – Effekte werden in Kap. 3.3.1 näher erläutert. Bei der Herstellung von einzelnen Leiterbahnen und Dotgittern können sie nur durch eine gezielte Variation der Belichtungsparameter berücksichtigt werden.

2.1.4 Schreibstrategien

Für die EBL wird ein kommerzielles Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma LEO Electron optics (LEO 1530) in Kombination mit einer kommerziellen Schreibeinheit (Raith ELPHY Plus, Advanced SEM / FIB Nanolithography System) verwendet. (Zur Arbeitsweise eines REM siehe z.B. [Reim1]) Gegenüber dem in den vorangegangenen Arbeiten benutzten Gerät [Frie1, Loha1, Krom1] arbeitet dieses REM in einem Spannungsbereich zwischen 200 V bis 30 kV. Die Schreibeinheit besteht aus zwei 16 Bit Digital – Analog – Wandlern, welche die Ablenkspulen des Mikroskops ansteuern und so den Elektronenstrahl an die zu belichtenden Stellen führen. Die Schreibfeldgröße bestimmt im Zusammenhang mit den Digital-Analog-Wandlern den minimalen Abstand zweier Belichtungspunkte. (Bei einem $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ großen Feld ergibt sich durch die 16 – Bit – Wandler ($2^{16} = 65536$ Schritte) eine minimale Schrittweite von 1,528 nm.) Weiterhin steuert die Schreibeinheit den sogenannten Beam – Blanker an. Dieser blendet den Elektronenstrahl beim

Belichten räumlich voneinander getrennter Strukturen im oberen Teil der Elektronenoptik elektrostatisch aus. Hierdurch wird eine ungewollte Belichtung des Lackes beim Wechsel des Elektronenstrahls zwischen räumlich voneinander getrennten Strukturen vermieden.

Die Substrate befinden sich auf einem ausschleubbaren Probenhalter, der bis zu acht verschiedene Proben aufnehmen kann. Er wird über ein sogenanntes Load – Lock ins Mikroskop eingebracht. Beim Einschleusen des Halters wird dieser auf der im Mikroskop befindlichen „Stage“ arretiert. Die Stage des Mikroskops lässt sich in vier Achsen steuern (Bewegung in x-, y-, z- Richtung, sowie Drehung um einen Winkel φ). Dies geschieht entweder manuell oder elektronisch. Die Position der Proben auf dem Probenhalter wird dadurch festgelegt, dass man die Stage soweit verschiebt, dass der Elektronenstrahl auf eine Probenecke trifft. Die für die Justage wichtigen Größen sind schematisch in Abb. 2.5 dargestellt.

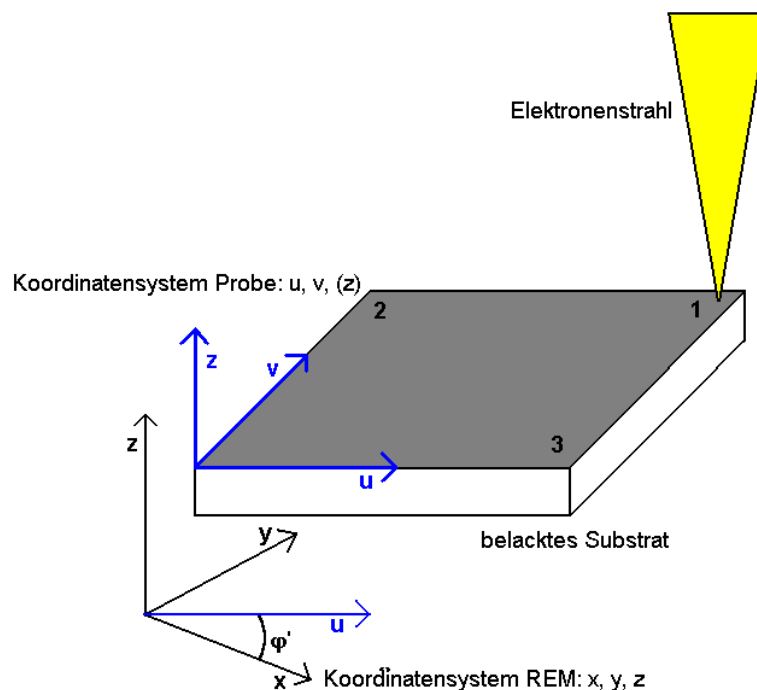


Abb. 2.5: Schematische Darstellung zur Justage der zu belichtenden Probe.

Unten links in der Abbildung sind die beiden relevanten Koordinatensysteme eingezeichnet. Um die Probe an einer definierten Position zu belichten, müssen diese beiden Koordinatensysteme aufeinander abgestimmt werden. Dies geschieht, indem die Eckpunkte 1 und 2 der Probe durch manuelles Verschieben der Stage angefahren und ihre x- und y – Position gespeichert werden. Der Computer

berechnet dann den Winkel φ' zwischen den beiden Systemen. Der Probenecke 1 wird die Position $u = 0$ und $v = 0$ zugeordnet. Soll nun die Probe belichtet werden, wird der Wert für u und v , entsprechend der Position auf der Probe vorgegeben und die Stage wird an diese Position verfahren. Die Korrektur des Winkels φ' erfolgt elektronisch über die Ablenkspulen des Elektronenstrahls.

Neben dem Abgleich der Koordinatensysteme muss der optimale Fokus der Probe bestimmt werden. Da der Lack nicht durch den Elektronenstrahl belichtet werden darf, muss ein indirektes Verfahren angewendet werden. Bei der Fokussierung einer Probenstelle wird der Strom durch die Ablenkspulen so lange variiert, bis ein fokussiertes Bild der Probe eingestellt ist. Angegeben wird dann der Abstand von der Probenoberfläche zur Unterseite der elektronenoptischen Säule (Arbeitsabstand, engl.: Working Distance, WD). Um nun den Fokus in der Probenmitte zu bestimmen, wird an den Ecken 2 und 3 mit hoher Vergrößerung (kleiner belichteter Probenbereich) ein fokussiertes Bild eingestellt und der Wert für WD abgelesen. Aus diesen Werten wird der Mittelwert bestimmt und manuell eingegeben. Die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurden mit einem Arbeitsabstand von ca. 5 mm belichtet.

Nach dem Abgleich der Koordinatensysteme und der Einstellung des Arbeitsabstands kann mit der Belichtung der Probe begonnen werden.

Die Softwareansteuerung der Schreibeinheit gibt verschiedene Möglichkeiten der Belichtung vor. Unterschieden wird zwischen einer flächenhaften Belichtung (genannt Area – Belichtung), der Belichtung einer Linie durch einzelne, in kurzem Abstand aneinandergesetzter Punkte (genannt single – pixel – line, SPL – Belichtung) und der Belichtung eines einzelnen Punktes mit definierten Koordinaten (Dot – Belichtung).

Im Mittelpunkt steht in dieser Arbeit die Herstellung großflächiger Dotgitter. Im folgenden wird daher auf die verschiedenen Schreibstrategien eingegangen, mit denen sich großflächige Dotgitter erzeugen lassen.

Dot – Belichtung

Bei der Dotbelichtung werden im Layout die relativen Koordinaten eines Punktes mit einer Genauigkeit von einem Nanometer definiert. Dieser Punkt wird dann gezielt vom Elektronenstrahl angesteuert, und der Beam – Blanker wird für die

zuvor festgelegte Belichtungszeit dt (Angabe in ms) abgeschaltet. Hierbei ist es möglich, einzelne Punkte mit unterschiedlichen Belichtungszeiten zu definieren. Dies ist schematisch in Abb. 2.6 dargestellt. Wie in den nachfolgenden Abbildungen auch, steht der schwarze Punkt schematisch für die Koordinaten, welche von dem Elektronenstrahl angesteuert werden. Die dunkelgrauen Bereiche entsprechen dem Durchmesser des Elektronenstrahls, und die hellgrauen Bereiche der tatsächlich belichteten Fläche.

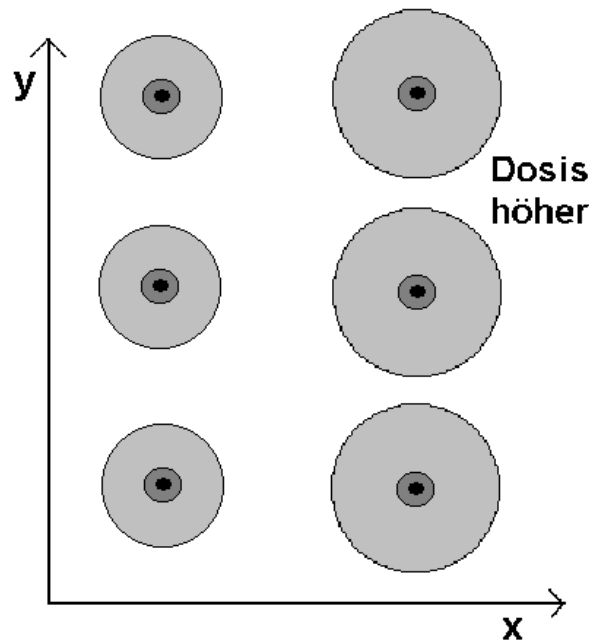


Abb. 2.6: Dot – Belichtung. Vorgegeben werden die Koordinaten sowie die Dosis jedes einzelnen Punktes.

Ein Nachteil der Dotbelichtung ist der sehr hohe Rechenaufwand, da für jeden Punkt die Koordinaten mit Belichtungszeit sowie weitere, interne Informationen einzeln abgespeichert und entsprechend einzeln aufgerufen werden müssen. Weiterhin dauert die Belichtung eines großen Feldes aufgrund des Einsatzes des Beam – Blankers zwischen zwei Punkten zu lange. So würde man zur Belichtung eines 5 mm^2 großen Feldes ca. 120 Stunden benötigen. In diesem Zeitrahmen bereitet neben der Stabilität des Elektronenstrahls auch der Lack Probleme. Es hat sich gezeigt, dass dieser einem verstärkten Alterungsprozess im Vakuum unterworfen ist, wodurch der Lift – Off – Prozess problematisch wird. Zur Herstellung großflächiger Dotfelder ist dieser Belichtungsmodus daher nicht geeignet.

Single Pixel Line (SPL) – Belichtung

Bei der SPL - Belichtung werden die Anfangs- und Endkoordinaten einer Linie, sowie der Abstand zweier Belichtungspunkte festgelegt. Dies ist schematisch in Abb. 2.7 gezeigt. Der Elektronenstrahl wird nun quasikontinuierlich (*ohne* Einsatz des Beam Blankers) vom Anfangs- zum Endpunkt geführt und verweilt bei den einzelnen Belichtungspunkten. Aus dem Abstand der Punkte und der Dosis (in pA/cm) ergibt sich auch hier eine Punktbelichtungszeit in ms. Der Beam - Blanker wird nur zwischen der Belichtung zweier Linien eingeschaltet. Wählt man den Abstand zwischen zwei Belichtungspunkten groß genug (z. B. 100 nm), lassen sich auch hiermit prinzipiell großflächige Dotfelder erzeugen. Der Vorteil dieser Methode liegt in einem wesentlich reduzierten Rechenaufwand und einer wesentlich geringeren Schreibzeit von ca. 8 Stunden bei einem 5 mm² großen Feld. Weiterhin lassen sich auf diese Weise Dotfelder erzeugen, bei denen der vertikale Abstand d_v der Dots ungleich dem horizontalen Abstand d_h ist.

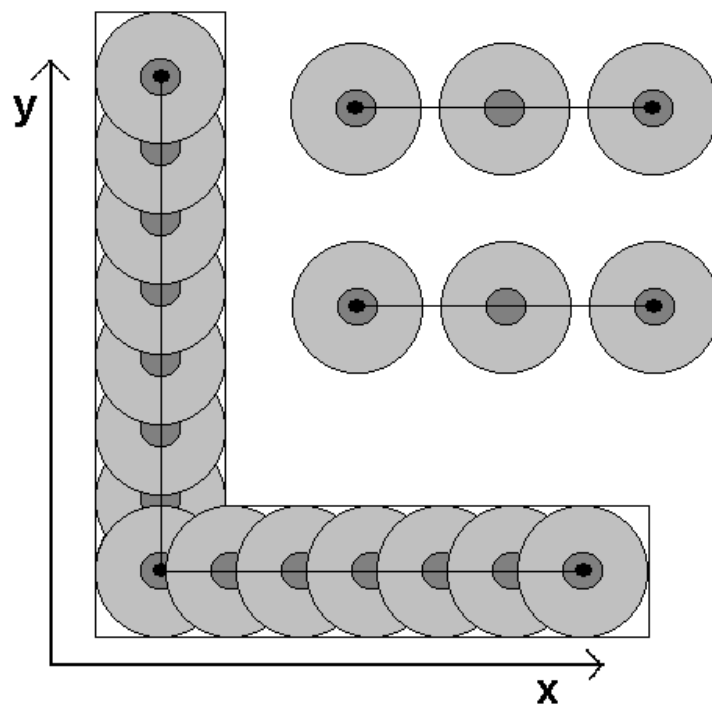


Abb. 2.7: SPL – Belichtung. Eingezeichnet sind Anfangs- und Endpunkt der zu belichtenden Linie. Wählt man den Abstand zweier Belichtungspunkte groß genug, ergeben sich auch hier freistehende Dots (rechts oben im Bild).

Während der Belichtung einer Linie wird der Beam – Blanker nicht eingesetzt. Aufgrund der hohen Verfahrensgeschwindigkeit des Elektronenstrahls kommt es nur

zu geringen (unerwünschten) Belichtungen des Lackes, die auf das Ergebnis keinen Einfluss haben. Gleiches gilt bei der Area – Belichtung.

Area – Belichtung

Bei der Area – Belichtung wird die zu belichtende Fläche in Drei- und Vierecke aufgeteilt, in denen der Elektronenstrahl dann möglichst lange Linien schreibt. Der Abstand dieser Linien entspricht automatisch dem Abstand zweier zu belichtender Punkte und wird vor der Belichtung für alle Strukturen vorgegeben. Auch hier wird aus dem Abstand benachbarter Punkte und der vorgegebenen Dosis (in $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) die Punktelichtungszeit in ms berechnet. Der Beam - Blanker wird nur zwischen zwei Flächen eingesetzt. Wählt man den Abstand der einzelnen Belichtungspunkte groß genug (Im Falle des untersuchten Dotgitters lag er bei nominell ca. 152 nm), ergeben sich auch hier einzelne Dots wie es in Abb. 2.8 schematisch gezeigt ist.

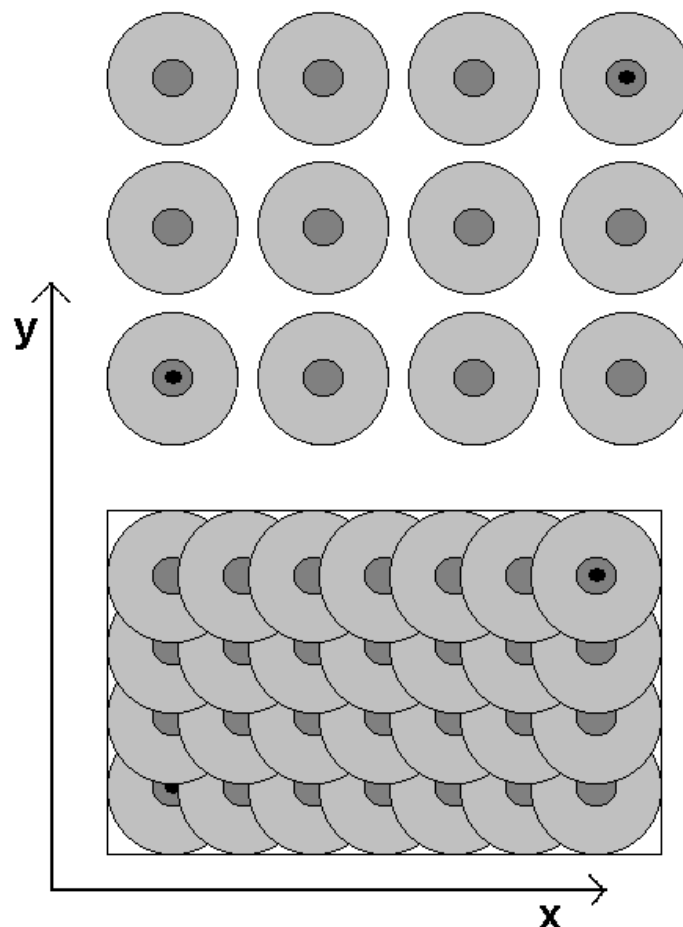


Abb. 2.8: Area – Belichtung. Vorgegeben werden bei einem Rechteck nur zwei Eckpunkte sowie der Abstand der einzelnen Belichtungspunkte. Im oberen Teil des Bildes ist dieser Abstand so groß, dass einzelne Dots entstehen.

Der einfachste Weg ein großflächiges Dotgitter mittels EBL zu erzeugen, ist damit die Area – Belichtung. Auf den untersuchten Proben wurden 121 (11 x 11) Felder mit nominell² je 200 µm Kantenlänge geschrieben. Der Abstand der Dots betrug 152,6 nm innerhalb der Felder. Hieraus ergibt sich eine Gesamtzahl von 1716100 Dots pro Feld, und ca. 208 Millionen Dots pro Probe.

2.2 Strukturelle Untersuchungen

Die strukturelle Charakterisierung der Proben wurde auf verschiedene Arten vorgenommen. Zur Bestimmung der verschiedenen Lackparameter wurden die Proben mit Hilfe eines kommerziellen Rasterkraftmikroskops der Fa. DI Instruments untersucht. Bei dieser Methode wird die Lackschicht nicht verändert. Zur Untersuchung der Lackschichtdicke wurde mit einer Pinzette in die getemperten Proben gezielt ein Kratzer in die Lackschicht gemacht. Dabei ist darauf zu achten, das Substrat nicht zu beschädigen. Die Höhe der Lackschicht wurde dann am Rand dieses Kratzers in bezug auf die Substratoberfläche bestimmt. Der Einfluss von Entwicklungs- und Temperzeit wurde an einem speziellen Testlayout (siehe Kap. 3.1.1) ebenfalls mit Hilfe des AFM untersucht.

Nach dem Aufdampfprozess mit anschließendem Lift – Off wurden die geschriebenen Strukturen im REM auf ihre Form und Größe hin untersucht. Dies gilt sowohl für die Teststrukturen aus Gold, als auch für die Dotgitter aus (Co/Pt)₁₀ – Multilagen.

Weitergehende strukturelle Untersuchungen der (Co/Pt)₁₀ – Multilagen wurden mit einem TEM (Philipps CM 12) durchgeführt. Neben Hellfeldaufnahmen zur Bestimmung der Kristallitgröße wurde die Gitterstruktur durch Beugungsaufnahmen bestimmt. Über eine EDX – Analyse (Energiedispersive Röntgenanalyse) wurde das Verhältnis von Kobalt zu Platin in den Multilagen überprüft.

Für die TEM – Untersuchungen wurden NaCl – Substrate verwendet, die mit ca. 15 nm amorphen Kohlenstoff bedampft werden. Um neben geschlossenen Filmen auch Leiterbahnen und Dots untersuchen zu können, wird auf den bedampften NaCl – Substraten die zuvor beschriebene Strukturierung mittels EBL durchgeführt. Nach dem Lift – Off werden die NaCl – Substrate in destilliertem Wasser aufgelöst. Die

² Die physikalische Schreibfeldgröße wird mithilfe einer Eichprobe der vom Rechner vorgegebenen Feldgröße angepasst. Daher sind minimale Abweichungen der Feldgröße vom Sollwert möglich.

Kohlenstoffschicht mit der Metallstruktur schwimmt auf und wird mit einem TEM – Grid aufgefangen.

2.3 Magnetische Untersuchungen

Ein Teil dieser Arbeit bestand in der magnetischen Charakterisierung der Proben. Hierzu wurden SQUID – Messungen mit einem kommerziellen SQUID der Fa. Quantum Design (MPMS XL) durchgeführt.

In einem SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) wird unter Ausnutzung des Josephson – Effekts und einem speziellen Messaufbau, der magnetische Gleichfelder (z. B. Erdmagnetfeld, diamagnetisches Signal des Probenhalters) kompensiert, das magnetische Moment einer Probe mit hoher Empfindlichkeit bestimmt. Die Probe wird hierzu periodisch durch ein Pick – Up – Spulensystem geführt, in dem aufgrund des sich ändernden magnetischen Flusses ein Strom induziert wird. Dieses Signal wird an eine Input – Spule weitergeleitet, die sich in geringem Abstand von einer supraleitenden Ringspule mit zwei Josephson – Kontakten befindet (DC – SQUID). In dieser Ringspule wird ein magnetischer Fluss induziert, der ein ganzzahliges Vielfaches eines Flussquants beträgt. Mit Hilfe einer Modulationsspule wird zusätzlich ein Wechselfluss erzeugt, der das Messsignal kompensiert, so dass in der Ringspule jeweils nur ein Flussquant eingekoppelt ist. Eine phasenempfindliche Detektion des Flussquants erlaubt die Bestimmung des Flusses mit einer Genauigkeit von $1/1000 \Phi_0^3$.

Das Signal der Probe wird dabei von dem Signal des Substrates und der verwendeten Halterung überlagert. Bei geringen Probensignalen ist es wichtig, den genauen Beitrag von Substrat und Halterung zu kennen.

Zunächst wurde versucht, die Proben in einem Strohhalm mithilfe von Hartgelatinekapseln zu befestigen. Es hat sich allerdings gezeigt, dass diese Konfiguration nicht ideal ist, da es aufgrund von Beschädigungen des Strohhalms beim Einbringen der Proben zu nicht reproduzierbaren Messsignalen kommt. Dies ist aufgrund des erwarteten magnetischen Signals von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ emu besonders kritisch, da die Störungen von derselben Größenordnung sind. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde ein neuer Probenhalter aus Polyimid (Handelsname:

³ Zur genauen Funktionsweise eines SQUID siehe z.B. [Gall1].

Vispell) konstruiert, an dem die Siliziumsubstrate mit Tieftemperaturkleber (Fa. GVL Cryoengineering) an Quarzglasstäben (Suprasil) befestigt werden.

In Abb. 2.9 sind die beiden verwendeten Probenhalter zu erkennen. Im oberen Teil die alte Konfiguration mit dem Siliziumsubstrat zwischen zwei Hartgelatinekapseln. Im unteren Teil der neu konstruierte Halter bestehend aus Suprasilstäben. Das Substrat ist in beiden Fällen so orientiert, dass es sich senkrecht zum angelegten Magnetfeld (in Richtung der Stabachsen) befindet. Zum Größenvergleich ist, neben einem Lineal, zwischen den beiden Probenhaltern ein Siliziumsubstrat zu sehen. Aufgrund der Länge der Quarzglasstäbe bzw. des Strohhalms wird ihr diamagnetisches Signal durch das Messprinzip kompensiert. Die Hartgelatinekapseln tragen hingegen zum gemessenen Signal bei.

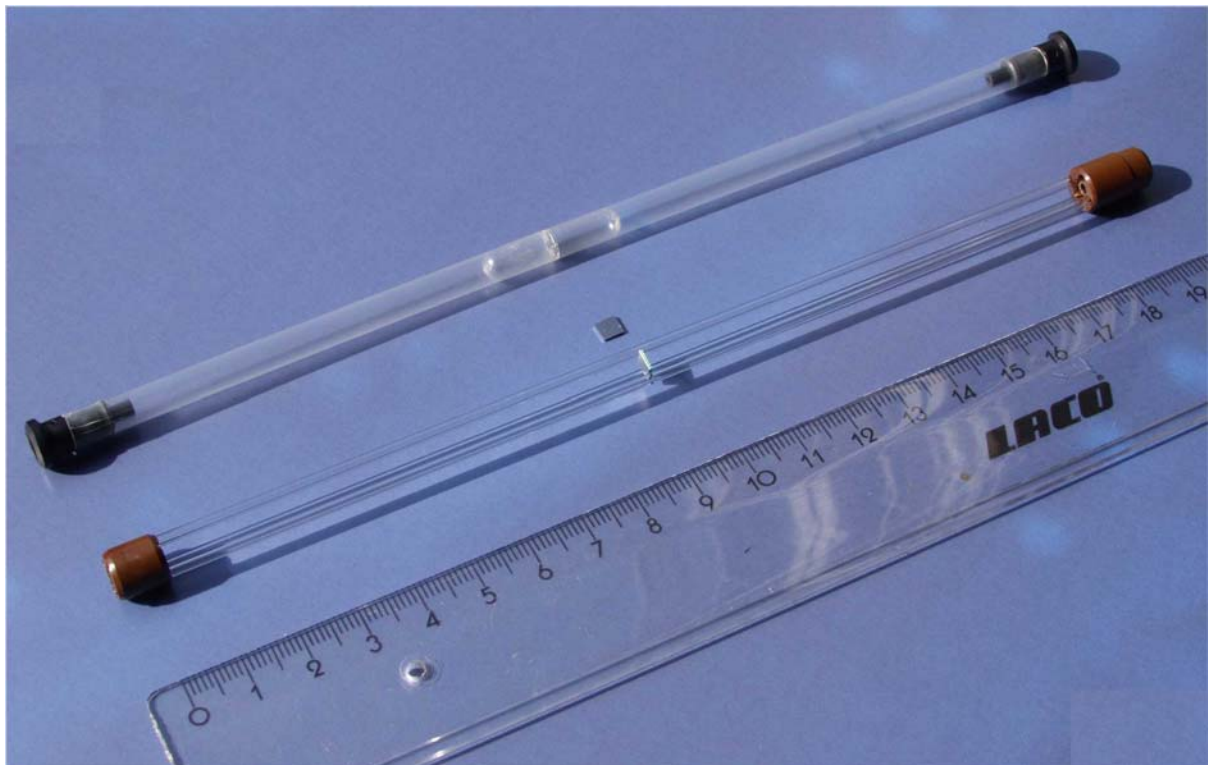


Abb. 2.9: SQUID – Probenhalter.

Abb. 2.10 zeigt einen Vergleich der im SQUID gemessenen Hysteresekurven von Leersubstraten befestigt in den unterschiedlichen Haltern. Im oberen Teil der Abbildung ist das Signal (dieses entspricht dem magnetischen Moment) in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke aufgetragen. Aufgrund des großen Maßstabs ist hier nur der lineare diamagnetische Anteil zu sehen.

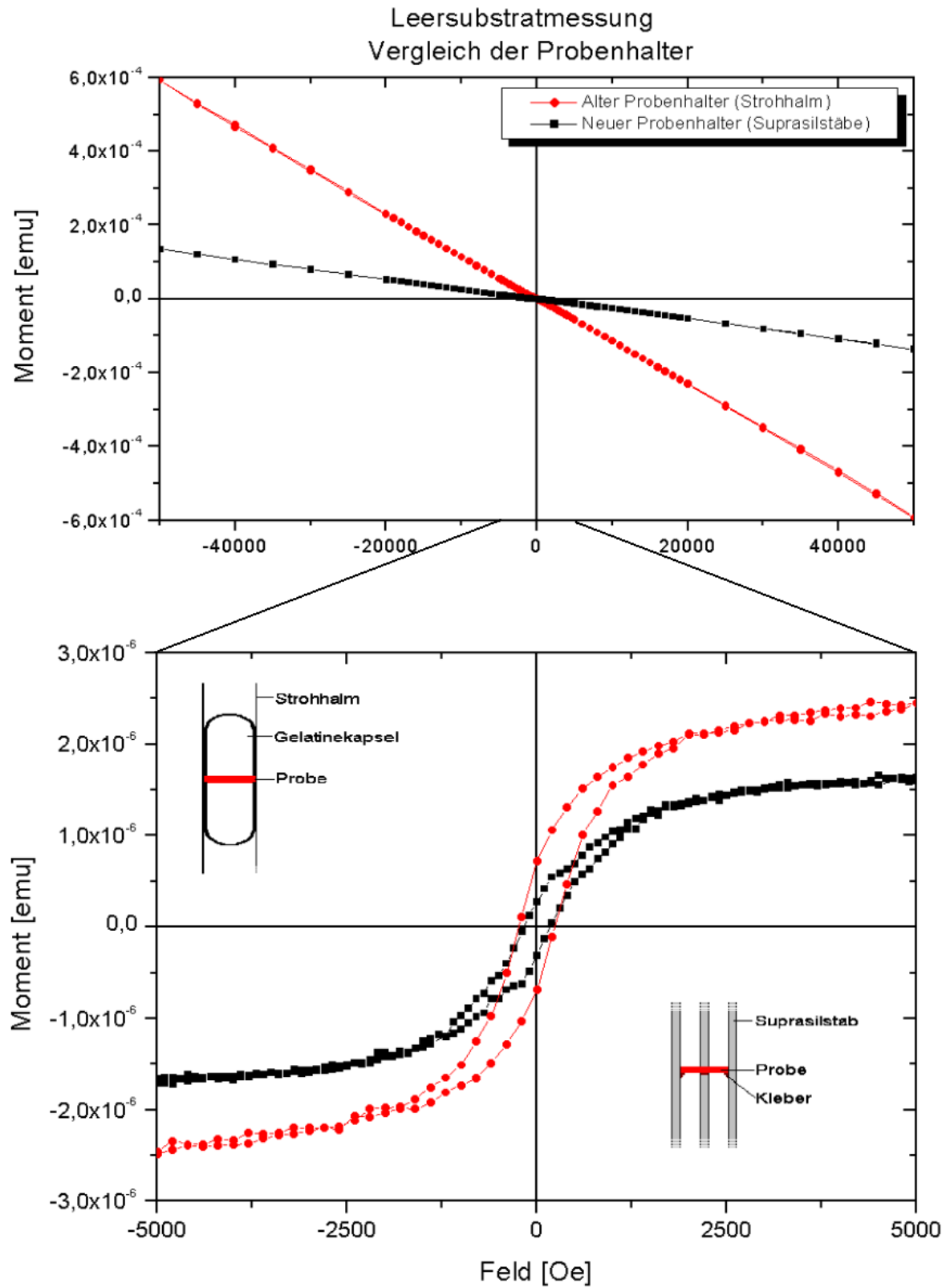


Abb. 2.10: Vergleich der Leersubstratmessungen. Man erkennt deutlich den Unterschied in den Hysteresekurven für die Befestigung des Substrats im Strohalm gegenüber dem neuen Probenhalter aus Quarzglasstäben. In der unteren Abbildung sind die beiden Befestigungsarten des Substrates in den verwendeten Haltern schematisch gezeichnet.

Im Vergleich zu dem neuen Halter aus Suprasil (schwarze Quadrate), zeigt der alte Halter (rote Kreise) ein mehr als vierfach größeres Signal. Dies ist hauptsächlich auf den Anteil der Hartgelatine kapseln zurückzuführen.

Im unteren Teil der Abbildung ist für einen kleineren Magnetfeldbereich von minus bis plus 5000 Oerstedt das Signal aufgetragen. Die Befestigung des Substrates in den beiden verwendeten Haltern ist schematisch dargestellt. Der diamagnetische Beitrag wurde bereits von dem ursprünglichen Signal abgezogen (siehe Kap. 4.3.1). Man erkennt bei beiden Konfigurationen eine Hysterese, die jedoch bei dem neuen Halter deutlich geringer ausfällt. Offensichtlich existiert ein ferromagnetischer Beitrag, der vermutlich auf die verwendeten Substrate zurückzuführen ist.

3. Ergebnisse und Diskussion: Lithographieparameter

3.1 Optimierung der Lackeigenschaften

3.1.1 Übersicht der untersuchten PMMA – Lacke

Im Verlauf dieser Diplomarbeit wurden verschiedene PMMA (positiv) – Lacke mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Konzentrationen getestet. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Lacke und ihrer Schichtdicken. Angegeben ist dabei das Molekulargewicht, die Konzentration des Polymers im Lösungsmittel (Chlorbenzol oder Ethyllaktat), die Drehzahl während des Aufschleuderprozesses und schließlich die so erreichte Lackdicke, wie sie mittels AFM - Messungen bestimmt wurde.

Molekulargewicht	Konzentration	Drehzahl	Lackdicke [nm]
950k (Chlorb.)	4 %	6000	300
950k (Chlorb.)	2 %	6000	90
950k (Ethyll.)	1 %	6000	26
950k (Ethyll.)	1 %	5000	30
950k (Ethyll.)	1 %	4000	36
200k (Chlorb.)	4 %	6000	140
200k (Ethyll.)	4 %	6000	142

Tab. 3.1: Schichtdicken der verwendeten Lacke wie sie mittels AFM bestimmt wurden.

Wie man der Tabelle entnimmt, lassen sich Lackschichtdicken zwischen 26 und 300 nm einstellen. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration des Polymers im Lösungsmittel wird an dem 950k – Lack deutlich. Bei dem 2% igen Lack erreicht man bei einer Drehzahl von 6000 Umdrehungen pro Minute eine Dicke von 90 nm; mit dem 4% igen Lack sind es bereits 300 nm. Die Dicke der Lackschicht hängt weiterhin von der Drehzahl [U/min] ab. Dieser Parameter wurde nur bei dem 950k – Lack variiert. Man erkennt eine Erhöhung der Schichtdicke von 26 nm bei 6000 U/min auf 36 nm bei 4000 U/min. Alle in dieser Arbeit verwendeten Lacke wurden mit einer Drehzahl von 6000 U/min aufgeschleudert.

Für die Herstellung möglichst kleiner Strukturen ist es vorteilhaft einen Lack mit geringer Schichtdicke zu verwenden. Das zu untersuchende $(\text{Co/Pt})_{10}$ –

Multilagensystem hat eine Schichtdicke von 29 nm. Daher wurde zunächst der Einfluss der Entwicklungs- und Temperzeit auf die Eigenschaften des 950k – Lackes mit 2% igem Feststoffanteil in Chlorbenzol (90 nm Schichtdicke) untersucht.

Häufig [Loha1] werden zur Erzeugung von magnetischen Strukturen Doppellacksysteme benutzt. Hierdurch wird die Bildung von Graten an den Strukturkanten vermieden. Die untere Schicht besteht dabei aus einem Lack mit niedrigem Molekulargewicht und einer daraus resultierenden höheren Empfindlichkeit. Auf diesen wird in einem zweiten Prozessschritt ein Decklack mit geringerer Empfindlichkeit aufgebracht. Dieser muss dabei in Ethyllaktat gelöst sein, da Chlorbenzen die bereits bestehende Lackoberfläche angreift [Allr1]. Bei der Belichtung kommt es aufgrund der Proximity – Effekte und der höheren Empfindlichkeit vermehrt zu einer Belichtung des unteren Lackes, so dass ein unterkehliges Lackprofil entsteht.

Daher wird zur Herstellung der Leiterbahnen und Dotgitter der 200k – Lack in Ethyllaktat in Kombination mit dem 950k – Lack in Ethyllaktat als Doppellacksystem verwendet. Die Schichtdicke beträgt insgesamt 165 nm und erfüllt damit das Kriterium mindestens dreimal größer zu sein als der aufgedampfte Metallfilm.

Für die Anschlusskontaktierung der Leiterbahnen werden Kontaktpads mit einer Dicke von 80 – 100 nm aus Gold benötigt. Da es sich um nicht magnetische Strukturen handelt, genügt eine einfache Lackschicht. Zur Strukturierung wird daher der 950k – Lack mit einer Schichtdicke von 300 nm verwendet.

3.1.2 Testlayout zur Bestimmung der Lackparameter

Zur Bestimmung der benötigten Belichtungs Dosen wurde ein spezielles Layout (siehe Abb. 3.1) erstellt, mit dessen Hilfe die drei möglichen Belichtungsmodi mit entsprechenden Dosisvariationen getestet werden können. Gleichzeitig ist es möglich, den Einfluss von Entwicklungs- und Temperzeit zu untersuchen. Im oberen rechten Teil von Abb. 3.1 ist ein Dotgitter zu erkennen, welches mit Hilfe der Dot – Belichtung geschrieben wird. Der Abstand der Dots zueinander beträgt 2 μm . Die Dosis wird, vom Dot unten links beginnend, pro Zeile und Spalte um einen Faktor 1.1 gesteigert. (Der Dot oben rechts erhält damit eine Dosis, die ca. 33fach größer ist als bei dem Dot unten links.) Links neben dem Dotgitter werden mittels der SPL – Belichtung einzelne (Leiter-)Bahnen im Abstand von 2 μm geschrieben. Auch hier

wird die Dosis von links nach rechts um einen Faktor 1.1 gesteigert. Die geringste Dosis (Grunddosis) wird dabei so gewählt, dass sie zur vollständigen Belichtung nicht ausreicht. Nach der Bedampfung mit Gold lässt sich damit feststellen, ab welcher Dosis die Strukturen bei dem Lift – Off erhalten bleiben. Dies entspricht der geringsten möglichen Dosis, die für den jeweiligen Lack verwendet werden kann.

Im unteren Teil der Abb. 3.1 ist eine kammartige Struktur zu erkennen, die mittels Area – Belichtung geschrieben wird. In den einzelnen Zungen ist der jeweilige Dosisfaktor angegeben. Auch in diesem Fall wird die Grunddosis so gewählt, dass sie nicht zur vollständigen Belichtung ausreicht. Bei den Zungen mit großem Dosisfaktor (im Bild rechts) wird der Lack vollständig belichtet, während die Zungen links unterbelichtet bleiben. Anhand der unvollständig belichteten Zungen lässt sich der Einfluss der Entwicklungs- und Temperzeit auf den verwendeten Lack bestimmen. Ziel ist, eine optimale Kantensteilheit zu gewinnen, sowie die Belichtungsdauer zu minimieren. Dies ist besonders für die großflächigen Dotgitter von Interesse, da hier die insgesamt benötigte Belichtungszeit möglichst gering sein soll.

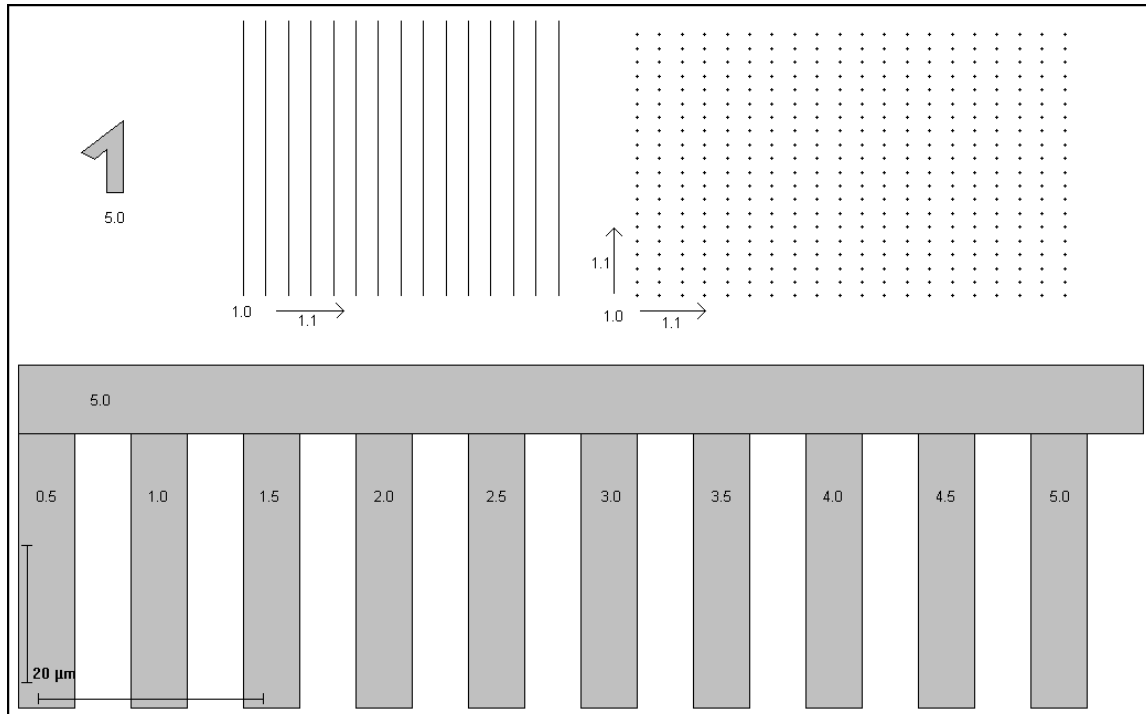


Abb. 3.1 Teststruktur zur Bestimmung der Belichtungs- und Entwicklungsparameter. Die Zahlen geben den jeweiligen Dosisfaktor bzw. die Dosisfaktorsteigerung (Pfeile) an.

Abb. 3.2 zeigt eine AFM – Aufnahme der Kammstruktur nach der Belichtung und Entwicklung. Zur Verdeutlichung der Höhenunterschiede bei den

unterschiedlichen Dosen wurde die Aufnahme invertiert. Das heißt, dass Bereiche mit großer Entwicklungstiefe herausgehoben werden (rechter Teil der Struktur), und entsprechend unterbelichtete Bereiche mit geringer Entwicklungstiefe flach erscheinen (links im Bild). Der gezeigte Ausschnitt hat eine Größe von $80 \times 80 \mu\text{m}$. Man erkennt deutlich die Zunahme der Entwicklungstiefe mit steigender Dosis. Mit dem AFM wurde nun für jede Zunge die Entwicklungstiefe bestimmt. In Abb. 3.3 ist der so experimentell bestimmte Verlauf der Entwicklungstiefe bei der Area – Belichtung in Abhängigkeit von der Dosis dargestellt. Verwendet wurde in diesem Fall der 200k – Lack mit 4% igem Feststoffanteil gelöst in Chlorbenzen. Wie man erkennt, wird bei geringen Dosen ($\leq 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) der Lack an der Oberfläche wenig belichtet und das Lösungsmittel trägt nur einen geringen Teil des Lackes (bis ca. 10%) ab. Zu höheren Dosen nimmt die Belichtungstiefe stark zu. Ab einer Dosis von ca. $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ist der Lack schließlich vollständig belichtet.

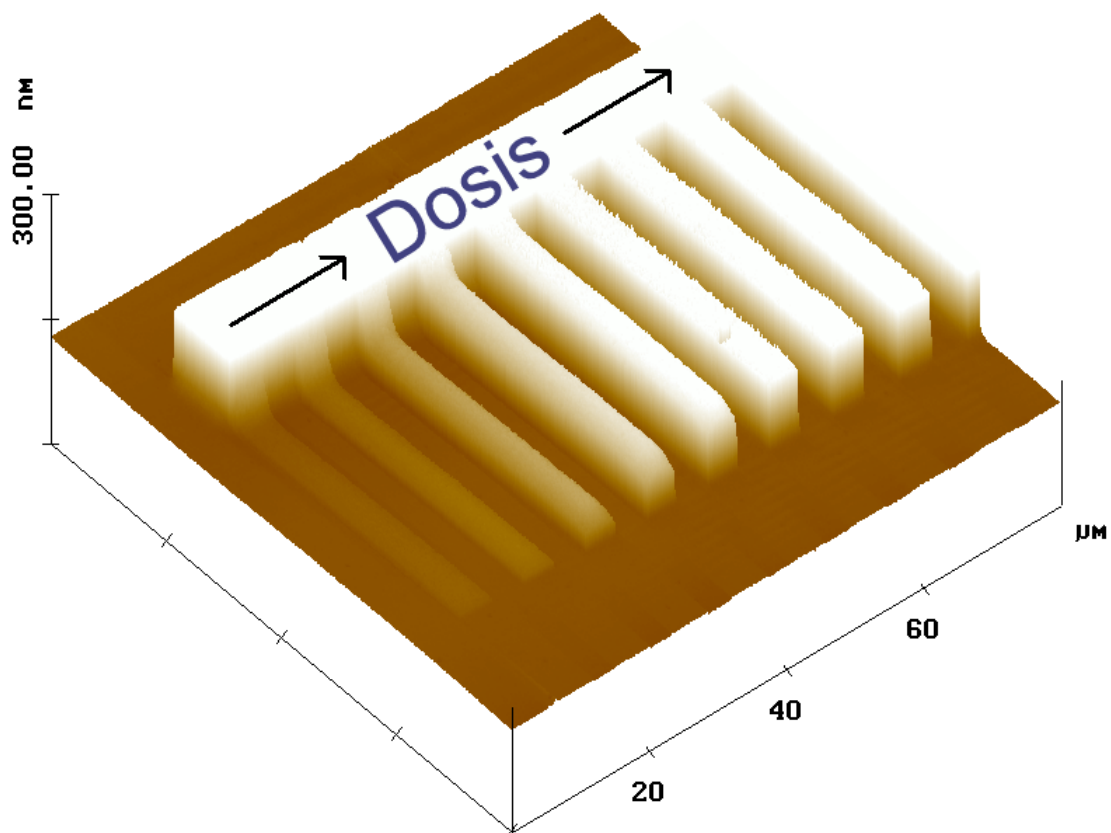


Abb. 3.2 Invertierte AFM – Aufnahme eines Teils der Teststruktur. Die Bereiche mit niedriger Dosis (im Bild links) zeigen deutlich eine geringere Entwicklungstiefe.

Der in Abb. 3.3 gezeigte Verlauf der Entwicklungstiefe wurde bei einer konstanten Entwicklungs- und Temperzeit der Probe aufgenommen. Variiert man die Entwicklungs- und Temperzeit, beobachtet man, dass die Entwicklungstiefe bei hohen und niedrigen Dosen davon kaum beeinflusst wird. Zur Bestimmung der optimalen Entwicklungs- und Temperzeit sind daher Bereiche interessant, in denen die Struktur nicht vollständig belichtet ist. Hier hängt die Entwicklungstiefe sowohl von der Entwicklungszeit, als auch von der Temperzeit ab.

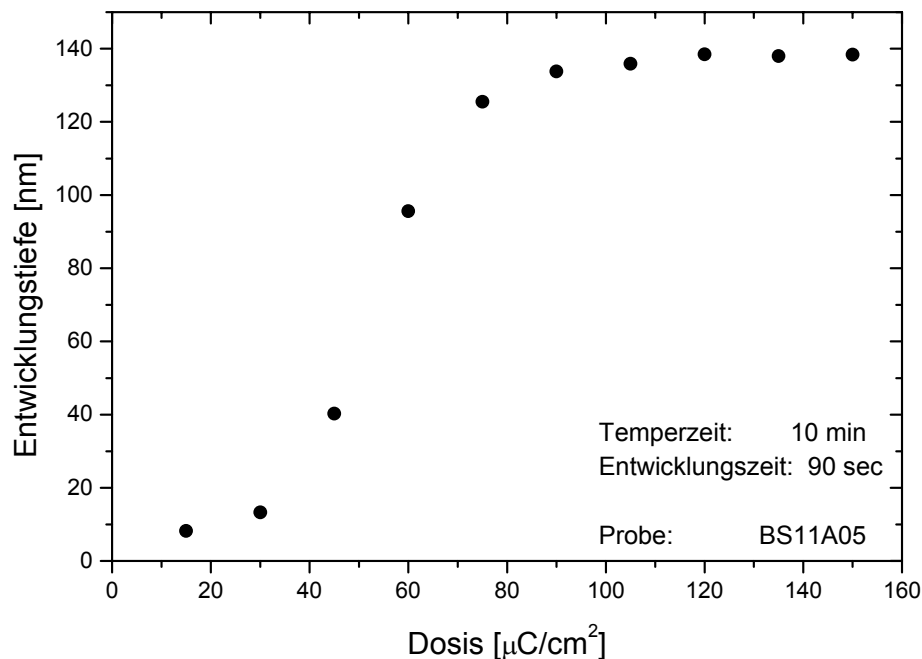


Abb. 3.3 Entwicklungstiefe in Abhängigkeit der Dosis

Wie bereits erwähnt, wurden diese Parameter für den 950k – Lack mit 2 % iger Konzentration, gelöst in Chlorbenzen näher bestimmt. Die Ergebnisse sind in den beiden nachfolgenden Kapiteln enthalten. Für den 200k – Lack mit 4% igem Feststoffanteil in Ethyllaktat (untere Lackschicht des Doppellacksystems), sowie den zum Schreiben der Anschlusskontakte verwendeten 950k – Lack mit 4% igem Feststoffanteil in Chlorbenzol, wurden die Werte für die Entwicklungs- und Temperzeit übernommen.

3.1.3 Einfluss der Entwicklungszeit

Mit dem oben vorgestellten Testlayout wurden sechs Proben geschrieben, die für je 5 Minuten getempert wurden. Variiert wurde die Entwicklungszeit zwischen 30

Sekunden und 3 Minuten in Schritten von 30 Sekunden. Anschließend wurde die Tiefe der Zungen mit dem AFM für alle Proben bestimmt.

In Abb. 3.4 ist nun für zwei verschiedene Dosen (60 bzw. 75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) die relative Entwicklungstiefe über der Entwicklungszeit aufgetragen. Mit relativer Entwicklungstiefe ist in diesem Zusammenhang die Entwicklungstiefe bezogen auf die Dicke der Lackschicht gemeint. Der Grund für diese Umrechnung sind geringe Schwankungen in der Lackschichtdicke bei unterschiedlichen Proben.

Man erkennt in Abb. 3.4 einen starken Anstieg der Entwicklungstiefe bis zu einer Zeit von 90 Sekunden im Entwicklerbad. Dies deutet darauf hin, dass für kleinere Entwicklungszeiten die Entwicklung unvollständig ist und sich noch belichteter Lack in den geschriebenen Strukturen befindet. Bei einer Entwicklungszeit ≥ 150 Sekunden findet ein weiterer Anstieg der Entwicklungstiefe statt. Dies ist besonders bei einer Dosis von 75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ zu beobachten. Hier beginnt das Lösungsmittel den unbelichteten Lack aufzulösen, was sich vor allem an den Rändern der Strukturen störend bemerkbar macht.

Die optimale Entwicklungszeit liegt damit im Bereich von 90 – 120 Sekunden.

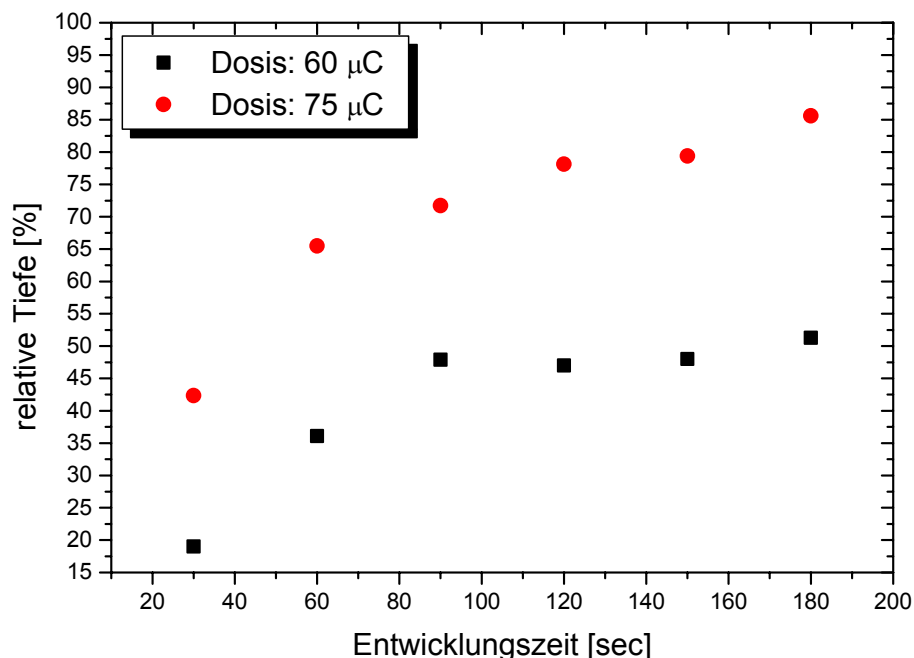


Abb. 3.4: Relative Entwicklungstiefe über der Entwicklungszeit

3.1.4 Einfluss der Temperzeit

In Abb. 3.5 ist der Einfluss der Temperzeit auf die Entwicklungstiefe der unvollständig belichteten Zungen zu sehen. Man erkennt ein Minimum in der Entwicklungstiefe bei 9 bis 10 Minuten Temperzeit (extrapoliert). Bei geringeren und höheren Temperzeiten nimmt die Entwicklungstiefe bei gleicher Dosis zu. Daher lässt sich vermuten, dass eine möglichst geringe (oder auch hohe) Temperzeit optimal wäre. Es ist aber vorteilhaft, bei einer Temperzeit von 10 min zu arbeiten, da der Lack hier am wenigsten empfindlich ist. In diesem Bereich wirken sich Stromschwankungen oder Schwankungen in der Lackschichtdicke am geringsten auf die Belichtungsdosen aus. So hat sich experimentell gezeigt, dass mit 10 Minuten Temperzeit reproduzierbare Ergebnisse erreicht werden.

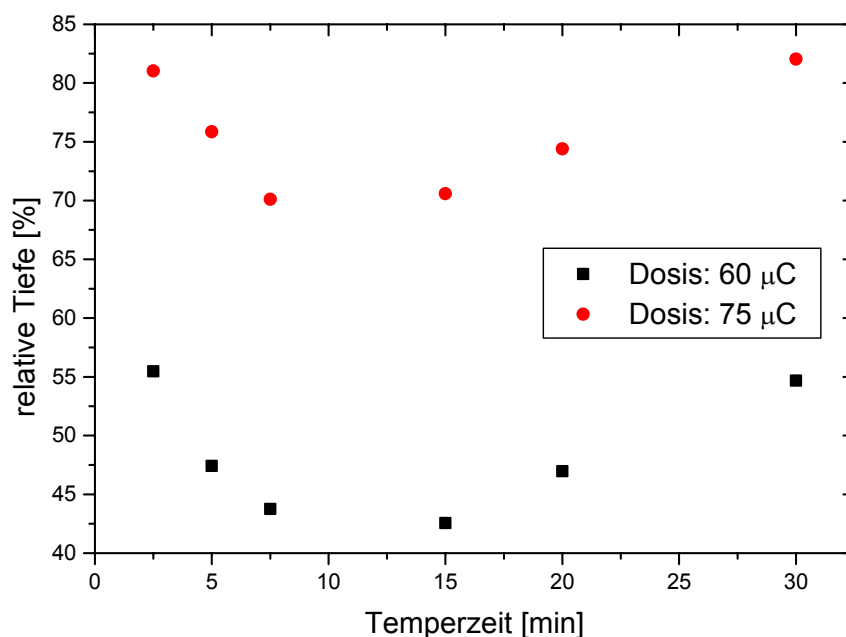


Abb. 3.5: Relative Entwicklungstiefe über der Temperzeit ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.1.5 Bestimmung der minimalen Belichtungsdosen

In den beiden voranstehenden Kapiteln wurden unter Benutzung der Area – Belichtung für den 950k – Lack die optimale Temper- und Entwicklungszeit bestimmt. Um die minimale Belichtungsdosis zu bestimmen, reicht es nicht aus, die

Lackstruktur zu untersuchen. Es muss dazu die fertige metallische Struktur nach Bedampfen (Gold) und Lift – Off im REM untersucht werden. Dabei ergibt sich für den obigen Fall, dass eine Belichtungsdosis von $110 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ überschritten werden muss, um einen Area – Bereich vollständig zu belichten.

Nach dem Lift – Off ist es auch möglich, die sich ergebenden minimalen Strukturgrößen für die Dots und die SPL zu bestimmen. Über die Position der minimalsten Struktur lässt sich anhand des Layouts die benötigte Dosis berechnen.

Vergleichbare Untersuchungen sind an fertig entwickelten Strukturen für weitere Lacke (Lack für die Anschlusskontaktierung, Doppellacksystem) vorgenommen worden. Dabei wurden die an dem 950k – Lack bestimmten Parameter für die Entwicklungs- und Temperzeit nicht mehr variiert. Aufgrund der geringen Dicke des 950k – Lacks mit 1% igem Feststoffanteil wurde dieser nur in Verbindung mit dem 200k – Lack als Decklackschicht untersucht.

In Tabelle 3.2 sind die mit dem Testlayout erreichten, minimalen Strukturgrößen für die SPL – und die Dot – Belichtung, die mit verschiedenen Lacken hergestellt wurden, zusammengefasst. Bei der SPL – Belichtung ist jeweils die kleinste, nicht defekte Leiterbahn angegeben. Bei der Dot - Belichtung wurde entsprechend der kleinste vorhandene Dot gemessen. Als Substrat wurde bei allen nachfolgenden Ergebnissen p-dotiertes Silizium mit einem spezifischen Widerstand von $\rho > 1 \Omega\text{cm}$ benutzt. Die Temperzeit (bei einer Temperatur von 150°Celsius) der 2%- und 4% igen Lacke betrug 10 Minuten; der 1% ige Lack wurde bei dem untersuchten Doppellack 5 Minuten getempert. Die Entwicklungszeit betrug einheitlich 2 Minuten mit einem anschließenden Stopbad von 30 Sekunden.

Lackart	Breite LB [nm]	Durchmesser Dot [nm]	I_E [pA]
950k 4%	50,0	36,7	19,6
950k 2%	24,2	11,1	22,4
200k 4%	57,0	60,1	19,4
200k 4% + 950k 1%	23,4	15,0	21,5

Tab. 3.2: Bisher minimal erreichte Strukturgrößen.

Die minimale Strukturgröße hängt stark von der Homogenität des PMMA - Lackes, der Fokussierung des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche und der Stabilität des Elektronenstrahls ab. Alle diese Größen sind Schwankungen

unterworfen, die bis zu zehn Prozent betragen können. So zeigt sich zum Beispiel bei der Messung des Elektronenstroms ein Wert von $I \approx 22 \text{ pA} \pm 1 \text{ pA}$, was einer Schwankung von $\pm 4,5\%$ entspricht (Messintervall: 1 Sekunde). Angegeben ist in der rechten Spalte der Elektronenstrom I_E , wie er mit dem Faradaycup kurz vor der Belichtung bestimmt wurde.

Exemplarisch für die erreichten Strukturgrößen sind in Abb. 3.6 je ein Dot (Teilbild a)) und eine Leiterbahn (Teilbild b)) gezeigt, die mit dem Doppellacksystem hergestellt wurden. Es handelt sich um Goldstrukturen von 30 nm Höhe, die im REM bei einer Vergrößerung von 200000 aufgenommen wurden. Bestimmt man die Größe dieser Strukturen, erhält man bei dem Dot einen Durchmesser von 17 nm. Die Breite der hier gezeigten Leiterbahn hat einen Wert von 27 nm.

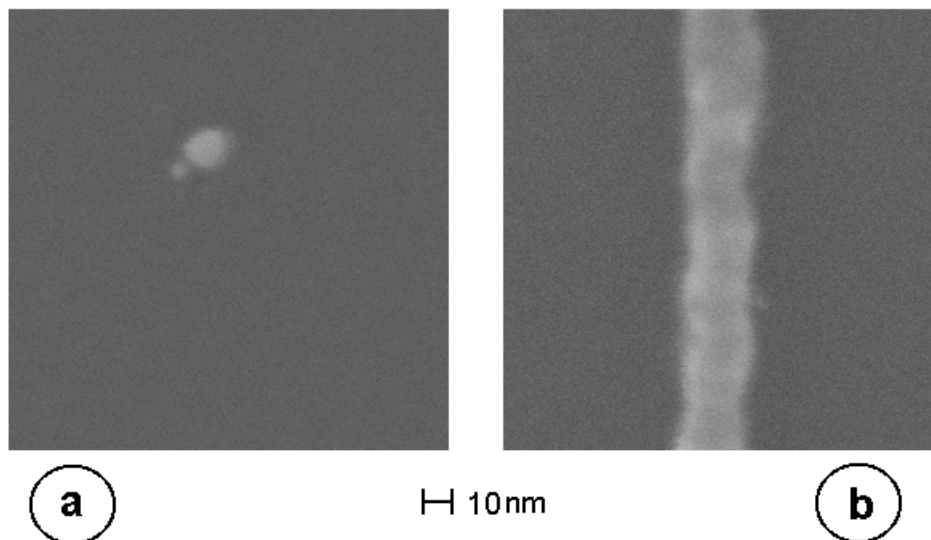


Abb. 3.6: REM – Aufnahme von 30 nm hohen Goldstrukturen.

Die oben vorgestellten minimalen Strukturgrößen gelten zunächst für freistehende Strukturen (Abstand benachbarter Strukturen: $2 \mu\text{m}$) mit geringer gegenseitiger Beeinflussung. Bei großflächigen Leiterbahnarrays bzw. Dotgittern mit geringem gegenseitigen Abstand der Strukturen sind die minimal erreichten Werte schlechter. So konnten Felder von 10 Leiterbahnen mit minimal $w = 80 \text{ nm}$ Breite bei einem Abstand von $d = 80 \text{ nm}$ hergestellt werden. Bei einem rechteckigen Dotgitter wurde ein minimaler Durchmesser $D = 20 \text{ nm}$ bei horizontalem Abstand $d_h = 150 \text{ nm}$ und vertikalem Abstand $d_v = 125 \text{ nm}$ der Dots zueinander erreicht.

Die nachfolgende Tabelle 3.3 enthält die Dosen, welche für die Herstellung der in Tabelle 3.2 angegebenen Strukturen zur Belichtung benötigt werden. Weiterhin

angegeben ist die bei den verschiedenen Lacken zur vollständigen Belichtung benötigte Area – Dosis.

Lackart	Areadosis [$\frac{\mu C}{cm^2}$]	SPL – Dosis [$\frac{pC}{cm}$]	Dotdosis [ms]
950k 4%	150	1100	0,242
950k 2%	110	665,5	0,133
200k 4%	105	580,5	0,1949
200k 4% + 950k 1%	120	665,5	0,1

Tab. 3.3: Zur vollständigen Belichtung minimal benötigte Dosen.

Um die Unterschiede in der Dosis D für die verschiedenen Belichtungsmodi deutlich zu machen, wird die Anzahl der Elektronen berechnet, die zur Belichtung eines Quadratnanometer Lackes benötigt werden. Für die Area – Belichtung gilt bei der Umrechnung die Beziehung:

$$\frac{n_{Area}(e^-)}{nm^2} = 10^{-6} * D * 10^{-14} * n_{e^-} \quad (1)$$

Verwendet wird die Anzahl der Elektronen pro Coulomb ($n_{e^-} = 6.2414 * 10^{18}$), sowie die Umrechnung von cm^2 nach nm^2 . Für die Umrechnung bei der SPL – Belichtung gilt, mit der Breite b der Leiterbahn (in nm) eine ähnliche Formel:

$$\frac{n_{SPL}(e^-)}{nm^2} = \frac{D * 10^{-12} * n_{e^-}}{b * 10^{-7}} \quad (2)$$

Zur Umrechnung bei der Dot – Belichtung wird zunächst die Fläche A eines Dots in nm^2 aus dem Durchmesser d bestimmt. In Verbindung mit der Stromstärke I_E [A] und der Belichtungszeit t_B [s] gilt zur Umrechnung folgende Formel:

$$\frac{n_{Dot}(e^-)}{nm^2} = \frac{I_E * t_B * n_{e^-}}{A} \quad (3)$$

Benutzt man nun die in den Tab. 3.2 und 3.3 angegebenen Werte und die Formeln (1) – (3), erhält man die zur Belichtung eines Quadratnanometers benötigte Anzahl an Elektronen. Diese ist in der nachfolgenden Tab. 3.4 angegeben.

Lackart	$\frac{n_{Area}(e^-)}{nm^2}$	$\frac{n_{SPL}(e^-)}{nm^2}$	$\frac{n_{Dot}(e^-)}{nm^2}$
950k 4%	9,5	14 (50,0)	29 (36,7)
950k 2%	7	17 (24,2)	189 (11,1)
200k 4%	6,5	9 (57)	8 (60,1)
200k 4% + 950k 1%	7,5	18 (23,4)	76 (21,5)

Tab. 3.4 Anzahl der Elektronen zur Belichtung eines Quadratnanometers. Bei SPL in Klammern: Breite der Leiterbahn in nm; Beim Dot: Durchmesser in nm.

Betrachtet man den 950k – Lack mit 4% igem Feststoffanteil, wird bereits der Einfluss der Proximity – Effekte (Vorwärtsstreuung der Elektronen im PMMA und Rückstreuung aus dem Substrat) deutlich. Aufgrund dieser Streueffekte stehen für die Belichtung bei kleinen Strukturen, wie dies bei SPL und Dots der Fall ist, weniger Elektronen am Ort der Belichtung zur Verfügung. Um diesen Verlust auszugleichen, müssen punktuell mehr Elektronen eingestrahlt werden. Dies äußert sich darin, dass für einen Dot pro nm^2 29 Elektronen benötigt werden. Zur Belichtung der gleichen Fläche werden bei der Area – Belichtung (rechnerisch) nur 9,5 Elektronen benötigt.

Ein direkter Vergleich der verschiedenen Lacke in Bezug auf die Dosis ist daher für die Area – Belichtung am sinnvollsten. Der Unterschied in der Dosis bei der Area – Belichtung ist auf zwei Faktoren zurückzuführen: Zum einen die Lackschichtdicke, und zum anderen die Empfindlichkeit des Lacks. Beide Faktoren bewirken eine geringe Änderung der jeweils benötigten Dosis.

Der Einfluss der Schichtdicke ist anhand Tab. 3.3 beim Vergleich der beiden 950k – Lacke mit 2%- und 4% igem Feststoffanteil erkennbar. Die Schichtdicke bei diesen Lacken beträgt 90 bzw. 300 nm. Für den dünneren Lack werden $7 e^-/nm^2$, für den dickeren Lack $9 e^-/nm^2$ zur vollständigen Belichtung benötigt. Das heißt, dass obwohl die Schichtdicke um mehr als 300% erhöht wird, wird bei der Belichtung nur eine um 29% höhere Dosis benötigt. Dies zeigt, dass der Einfluss der Schichtdicke auf die benötigte Dosis eher gering ist.

Der Einfluss der Molekülkettenlänge wird bei einem Vergleich des 950k – Lackes mit 2% iger Konzentration und dem 200k – Lack mit 4% iger Konzentration deutlich. Obwohl die Schichtdicke des 200k – Lackes um 50 nm höher ist, wird eine etwas geringere Dosis zur Belichtung benötigt. Dies ist auf die höhere Empfindlichkeit der kürzeren PMMA – Moleküle zurückzuführen.

Vergleicht man den 200k – Lack mit und ohne die Decklackschicht, erkennt man in Tab. 3.2, trotz der größeren Gesamtschichtdicke, einen Vorteil des Doppellacksystems. Im Doppellacksystem wird ein Dottdurchmesser von 15 nm erreicht, während ohne den Decklack, trotz geringerer Lackdicke, nur 60 nm erreicht werden konnten. Der Grund hierfür ist das entstehende unterkehlige Lackprofil, welches sich aufgrund der höheren Empfindlichkeit des 200k – Lacks im Doppellacksystem ausbildet. Der 950k – Lack befindet sich in dem Doppellacksystem oben und wird aufgrund der größeren Molekülkettenlängen weniger stark belichtet, als der 200k – Lack. Aufgrund der geringeren Schichtdicke des Decklacks, erzielt man sehr kleine Öffnungen in der Lackmaske. Beim Aufdampfprozess ist die Öffnung an der Lackoberfläche entscheidend für die Größe der fertigen Strukturen. Deshalb erreicht man mit dem Doppellacksystem kleinere Strukturen als mit einem Lack vergleichbarer Dicke. Daher ist es, nicht nur für die Erzeugung von magnetischen Nanostrukturen, vorteilhaft ein Doppellacksystem zu benutzen.

3.2 Herstellung und Kontaktierung der Leiterbahnen

Bei der Herstellung der Leiterbahnen hat sich gezeigt, dass kein Unterschied zwischen der Area – Belichtung und der SPL – Belichtung besteht, wenn die jeweils verwendeten Dosen identisch sind. So wird mit beiden Schreibmodi eine Leiterbahnbreite von 40 nm (Goldleiterbahnen) reproduzierbar erreicht; schmalere Leiterbahnen bis hinab zu 20 nm sind im Einzelfall bereits hergestellt worden.

Für die Magnetowiderstandsmessungen [Haus1] werden einzelne (freistehende) Leiterbahnen benötigt, deren Breite ≥ 100 nm ist. In diesem Größenbereich ist ein monodomänenartiges Verhalten der Leiterbahnen zu erwarten. Die einzelnen Leiterbahnen müssen jedoch elektrisch kontaktiert werden, um sie für die Widerstandsmessungen zugänglich zu machen. Dies geschieht über großflächige Kontaktpads, wie sie in Abb. 3.7 im linken Bild zu sehen sind. Im rechten Bild sind die Leiterbahn, sowie die Zuleitungen zu der Leiterbahn erkennbar.

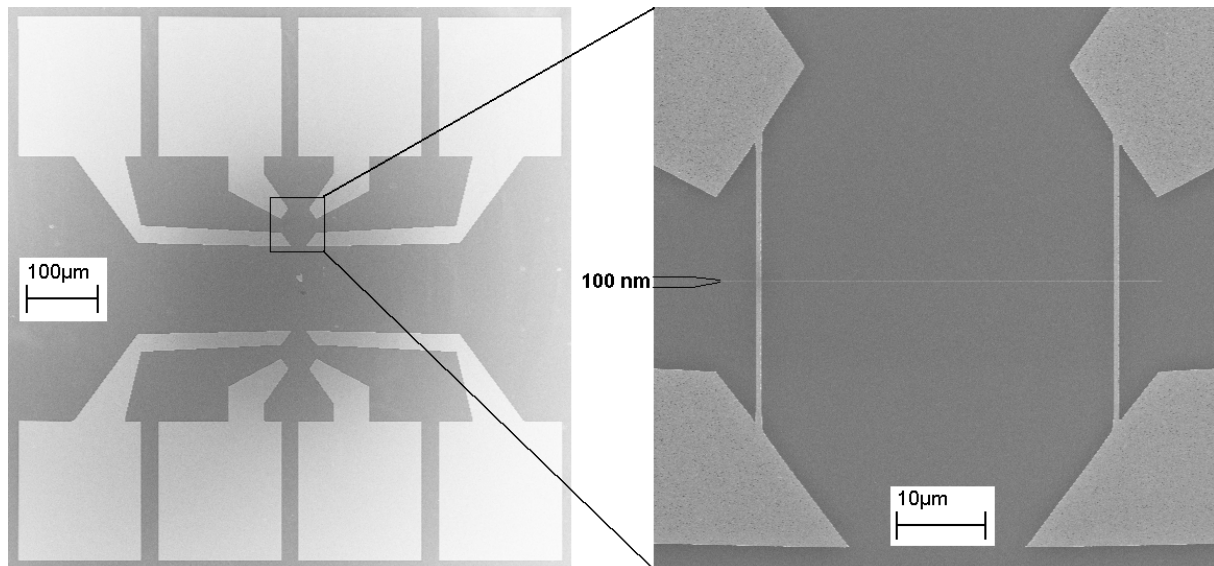


Abb. 3.7 Bild einer 100 nm Leiterbahn mit Kontaktpads.

Da der Magnetowiderstand ferromagnetischer Leiterbahnen untersucht werden soll, ist es notwendig, nicht magnetische metallische Kontaktstrukturen herzustellen. Diese lassen sich aber nicht gleichzeitig in einem Aufdampfprozess mit den Leiterbahnen realisieren. Daher ist ein 2 – Stufen – Prozess notwendig. Hierbei wird, nach der Justage der Probe im REM, im ersten Schritt bei geringer Schreibfeldgröße (höhere Positionierungsgenauigkeit des Elektronenstrahls) und mit kleiner Blende die Leiterbahn geschrieben. Zusätzlich werden in diesem Schreibfeld Positionsmarken belichtet. In einem zweiten Schritt werden dann die großflächigen Kontaktpads geschrieben.

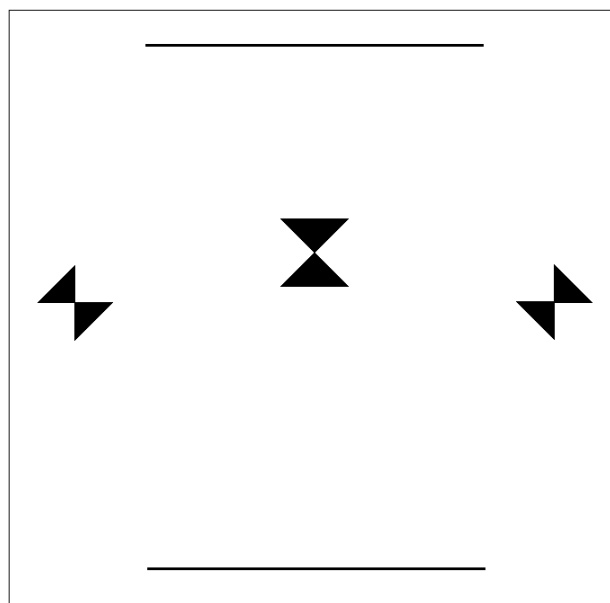


Abb. 3.8: Layout zum Schreiben der Leiterbahnen sowie der Marken zur Justage des Schreibfelds für die Anschlusskontaktierung

Das hierfür verwendete Layout ist schematisch in Abb. 3.8 zu sehen. Man erkennt je eine Leiterbahn oben und unten im Bild. In der Mitte des Bildes sind die verwendeten Positionsmarken zu sehen. Über diese Marken wird das größere Schreibfeld für die Anschlusskontaktierung gegenüber dem zuvor geschriebenen Feld justiert. Diese Justage beinhaltet eine elektronische Winkelkorrektur (Durch den erneuten Einbau ist die Probe gegenüber dem ersten Schreibvorgang gedreht), sowie eine Größenkorrektur des Feldes. Durch die Verwendung einer größeren Blende bei dem zweiten Belichtungsprozess verkürzt sich die Schreibzeit um einen Faktor zehn.

Die Genauigkeit der Anpassung liegt unter 50 nm [Bruc1] und ist von mehreren Faktoren abhängig. Dazu gehören die Güte der Positionsmarken, die Schreibfeldgröße und die Anzahl der Justiervorgänge.

3.3 Herstellung von Dot – Gittern

3.3.1 Einfluss der Proximity – Effekte

Bei der Herstellung von großflächigen Dotgittern spielen die in Kap. 2.1.3 beschriebenen Proximity – Effekte eine große Rolle. Die Rückstreuung der Elektronen aus dem Substrat findet in einem Bereich statt, der wesentlich größer ist als der Abstand der Dots. Die Vorwärtsstreuung der Elektronen im Lack wirkt sich auf die erreichbaren minimalen Strukturgrößen ebenfalls stark aus. Um den Einfluss der Proximity – Effekte in einem einfachen Modell qualitativ erfassen zu können, wird die Abhängigkeit der Energiedeposition im PMMA untersucht. Diese setzt sich nach [Olkh1] in Abhängigkeit vom Abstand r zum Primärstrahl aus folgenden Anteilen zusammen:

$$E(r) = Q * K * \left[\left(\left(\frac{1}{\sigma_f} \right)^2 * \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma_f^2}\right) \right) + \left(\left(\frac{\eta}{\sigma_b^2} \right) * \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma_b^2}\right) \right) \right] \quad (4)$$

Die einzelnen Größen hierin sind:

Q = Ladung ($\equiv$ Anzahl n der Elektronen)

K = Proportionalitätskonstante

σ_f = Vorwärtsstreuradius

σ_b = Rückstreuradius

$\eta = \frac{E_{tot,f}}{E_{tot,b}}$ = Verhältnis der Gesamtenergiedeposition durch Vorwärtsstreuung zur Gesamtenergiedeposition durch Rückstreuung.

Um den Einfluss beider Anteile auf die Größe einzelner Dots zu bestimmen, wurde das Testlayout in den 950k – Lack mit 4% igem Feststoffanteil (gelöst in Chlorbenzol) geschrieben. Nach der Entwicklung wurde die Lackmaske mit 30 nm Gold bedampft und der Lift – Off durchgeführt. Im REM wurden anschließend die so erhaltenen Dotdurchmesser des Dotfeldes (Abstand der Dots 2µm; siehe Kap. 3.1.1) in Abhängigkeit der Belichtungszeit (Dosis) bestimmt. In Abb. 3.9 ist ein Ausschnitt aus dem untersuchten Dotgitter zu sehen. Auch hier handelt es sich um Golddots, die mit dem REM bei einer Vergrößerung von 4000 aufgenommen wurden. Man erkennt deutlich die zunehmende Größe der einzelnen Dots von links unten nach rechts oben im Bild. Der Durchmesser dieser Dots wurde anschließend bei einer hohen Vergrößerung (150000 oder 200000 fache Vergrößerung) bestimmt.

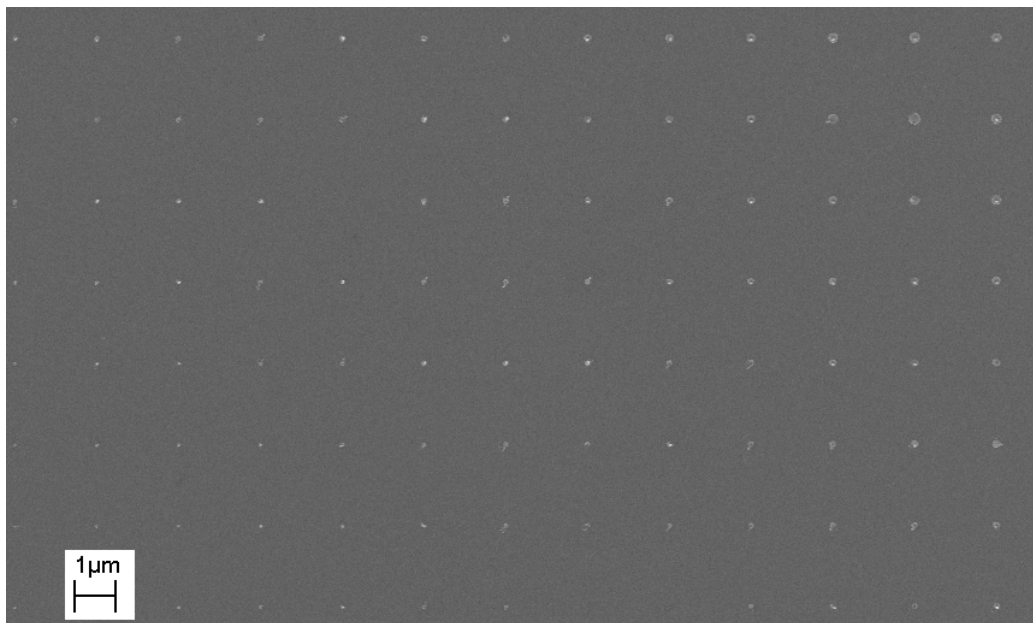


Abb. 3.9: Ausschnitt des Dotgitters der Teststruktur. Die Belichtungs dosis wurde von links unten nach rechts oben gesteigert.

Rechnet man die für den jeweiligen Dot benutzte Belichtungszeit in die entsprechende Anzahl an Elektronen um, die pro Dot eingestrahlt werden, ergibt sich der in Abb. 3.10 gezeigte Verlauf. Aufgetragen ist hier der im REM gemessene Dotdurchmesser über der Anzahl der pro Dot eingestrahlt Elektronen.

In Abb. 3.10 lassen sich zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung erkennen. Bei kleinen Belichtungszeiten, entsprechend einer geringen Anzahl von ca. 30000 – 35000 Elektronen, ist der Anstieg der Dottdurchmesser mit der Dosis wesentlich größer, als bei höheren Dosen. Dies lässt sich auf den höheren Anteil an vorwärtsgestreuten Elektronen zurückführen. Bei höheren Dosen hingegen belichten die vorwärtsgestreuten Elektronen den durch die Lackart und -dicke bestimmten Vorwärtsstreuradius vollständig und die Verbreiterung der Dots ist demnach auf die rückgestreuten Elektronen zurückzuführen. Dieses Verhalten hängt, wie bereits erwähnt, stark von der gewählten Beschleunigungsspannung ab. So kommt es bei geringeren Spannungen zu einer Erhöhung des Anteils vorwärtsgestreuter Elektronen.

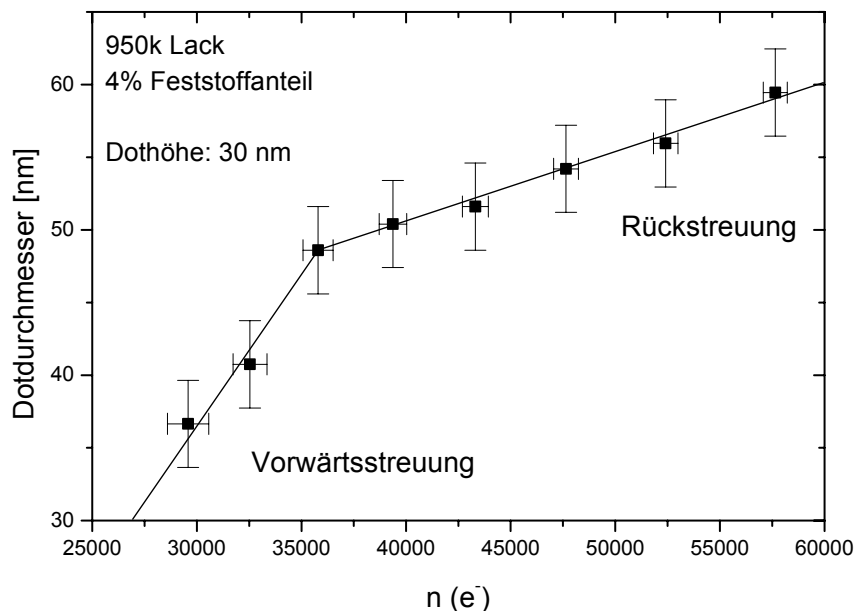


Abb. 3.10 Anstieg des Dottdurchmessers als Funktion der Anzahl eingestrahelter Elektronen.

Bei der Erzeugung großflächiger Dotgitter sollen die Dots einen möglichst einheitlichen Durchmesser aufweisen. Im Bereich der Vorwärtstreuung bewirken bereits kleinste Änderungen des Stromes oder lokale Lackinhomogenitäten eine große Änderung der Strukturgröße. Daher ist zur Erzeugung von homogenen Dotgittern eine Dosis nötig, die oberhalb der minimal möglichen Dosis liegt. Aufgrund des geringen Abstands der Dots in einem großflächigen Dotgitter befindet man sich in einem Bereich, in dem die Rückstreuung dominiert (Beeinflussung der Dots untereinander) und die Dosis damit über der minimalen Dosis liegt. Kleine

Größenschwankungen der Dots (im Bereich von ± 5 nm) sind allerdings weiterhin zu erwarten (siehe Kap. 3.3.4).

Ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 3.10 findet sich auch bei den dünneren PMMA – Lacken; Dieses ist jedoch aufgrund der geringeren Lackdicke nicht so deutlich ausgeprägt, so dass praktisch nur der Anteil zurückgestreuter Elektronen Einfluss auf die Strukturgröße hat.

3.3.2 Prozessschritte bei der Herstellung von Dotgittern

Um die einzelnen Prozessschritte bei der Herstellung von Dotgittern zu kontrollieren, wurden die Lackmasken mittels AFM und darüber hinaus die mit Gold bedampfte Lackmaske vor dem Lift – Off im REM untersucht. Nach dem Lift – Off wurden weitere REM – Aufnahmen dieses Dotgitters angefertigt.

In Abb. 3.11a) und b) ist eine AFM – Aufnahme der Ecke der Lackmaske eines Dotgitters nach der Entwicklung zu sehen. Man erkennt dunkle Bereiche, die den Löchern in der Lackmaske entsprechen. Aufgrund der Spitzengeometrie der AFM – Spitze ist der Boden bei den Vertiefungen nicht zu erkennen. Der vertikale Abstand der Vertiefungen beträgt nominell 125 nm, der horizontale Abstand nominell 152 nm. Abbildung 3.11a) zeigt die Ansicht von oben auf die Lackmaske. Im rechten Teilbild ist eine Ausschnittsvergrößerung gezeigt. Die Vertiefung an der Ecke wurde zur besseren Orientierung markiert.

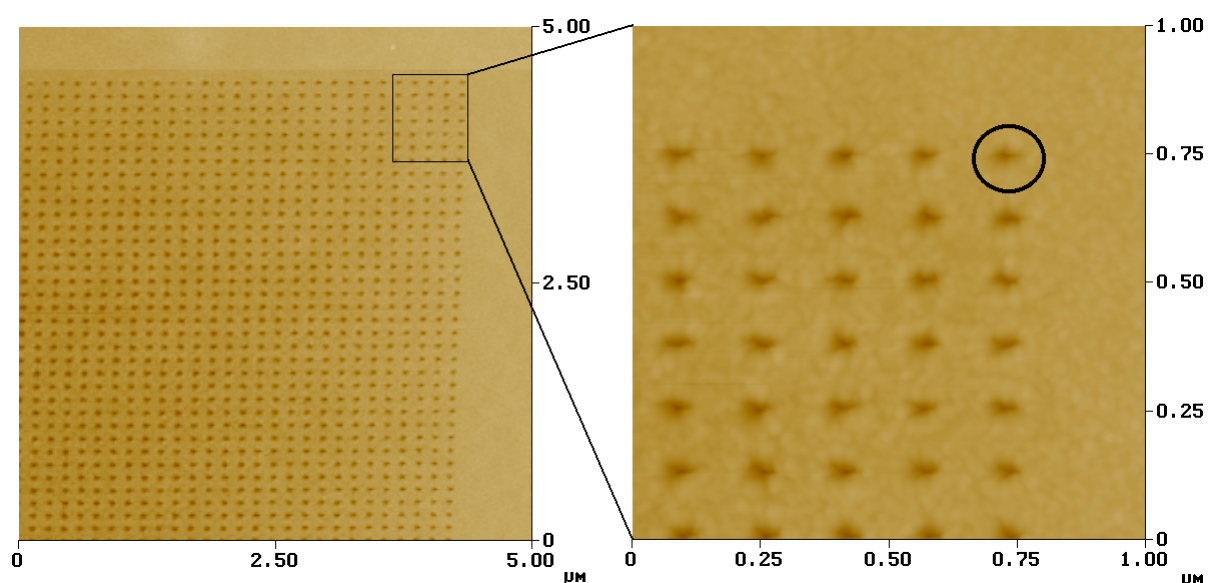


Abb. 3.11a): AFM – Aufnahme einer Lackmaske nach der Entwicklung mit einer Ausschnittsvergrößerung der rechten oberen Ecke.

Abbildung 3.11b) zeigt eine dreidimensionale Darstellung des Bildes. Der Bildausschnitt hat eine Größe von $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$. Die Löcher in der Lackmaske sind deutlich zu erkennen. Weiterhin erkennt man in diesem Bild besonders gut die Körnigkeit des Lackes an den nicht belichteten Stellen. Der Durchmesser einzelner Körner beträgt $30\text{ nm} - 50\text{ nm}$. Im Gegensatz dazu zeigt der nicht belichtete und nicht entwickelte Lack hingegen ein sehr glattes Profil mit (lokalen) Höhenunterschieden unter 1 nm (nicht gezeigt). Eine Körnigkeit ist bei ihm nicht zu erkennen. Der Entwickler beginnt also während des Entwicklungsbades auch den nicht belichteten Lack aufzulösen. Daher sind zu lange Entwicklungszeiten unbedingt zu vermeiden.

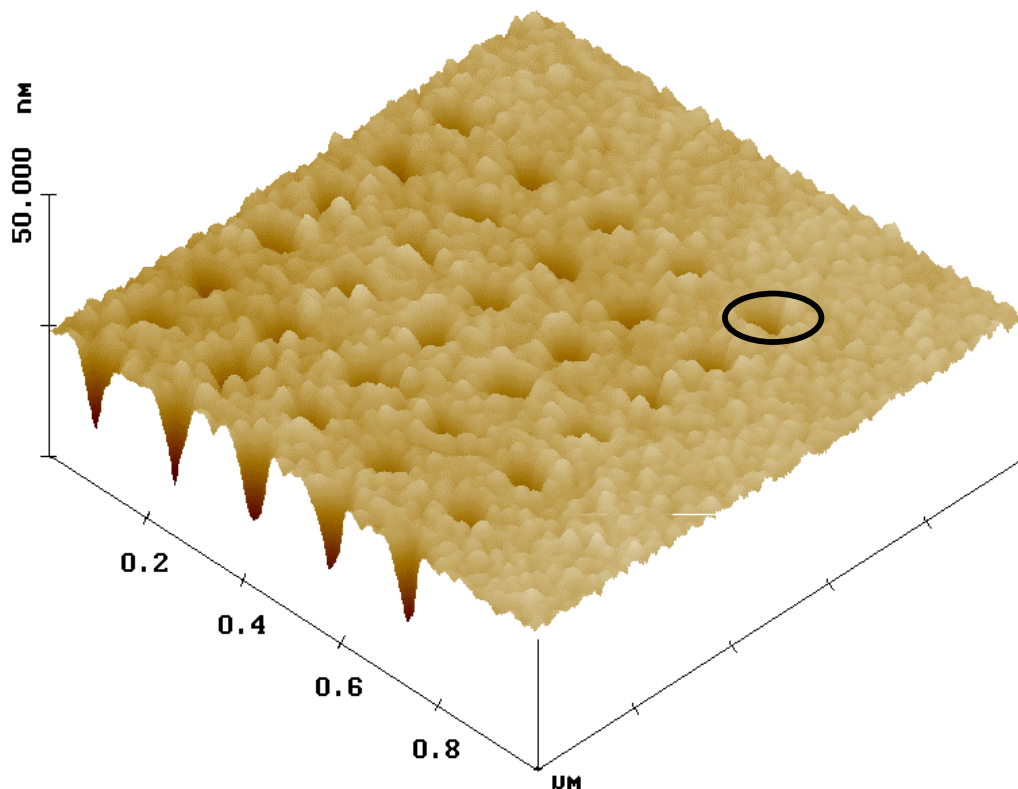


Abb. 3.11b): 3d Darstellung des rechten Teilbildes. Die Oberflächenrauigkeit des entwickelten Lackes ist deutlich zu erkennen. Die Ecke des Dotgitters ist zur Orientierung markiert worden.

Diese Probe wurde anschließend mit 30 nm Gold bedampft und im REM untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 3.12 zu sehen. Es handelt sich um die gleiche Probenstelle wie in Abb. 3.11. Zur besseren Übersicht ist die Ecke des Dotgitters wiederum mit einem schwarzen Kreis markiert. Wie man erkennen kann, ist der Goldfilm keineswegs homogen. Er besteht vielmehr aus Kristalliten mit

Durchmessern von 15 nm – 20 nm. Es sind auch Risse mit bis zu 10 nm Breite zu erkennen. An anderen Proben wurde festgestellt, dass diese Rissbildung nicht nur auf die Lackoberfläche beschränkt ist. Sowohl bei den Siliziumsubstraten ohne Kohlenstoffschicht als auch mit Kohlenstoffschicht haben sich Risse in dieser Größe bei großflächig bedampften Bereichen gezeigt. Sie sind typisch für das Wachstum von dünnen Goldschichten und beruhen auf Inselwachstum [Carl1].

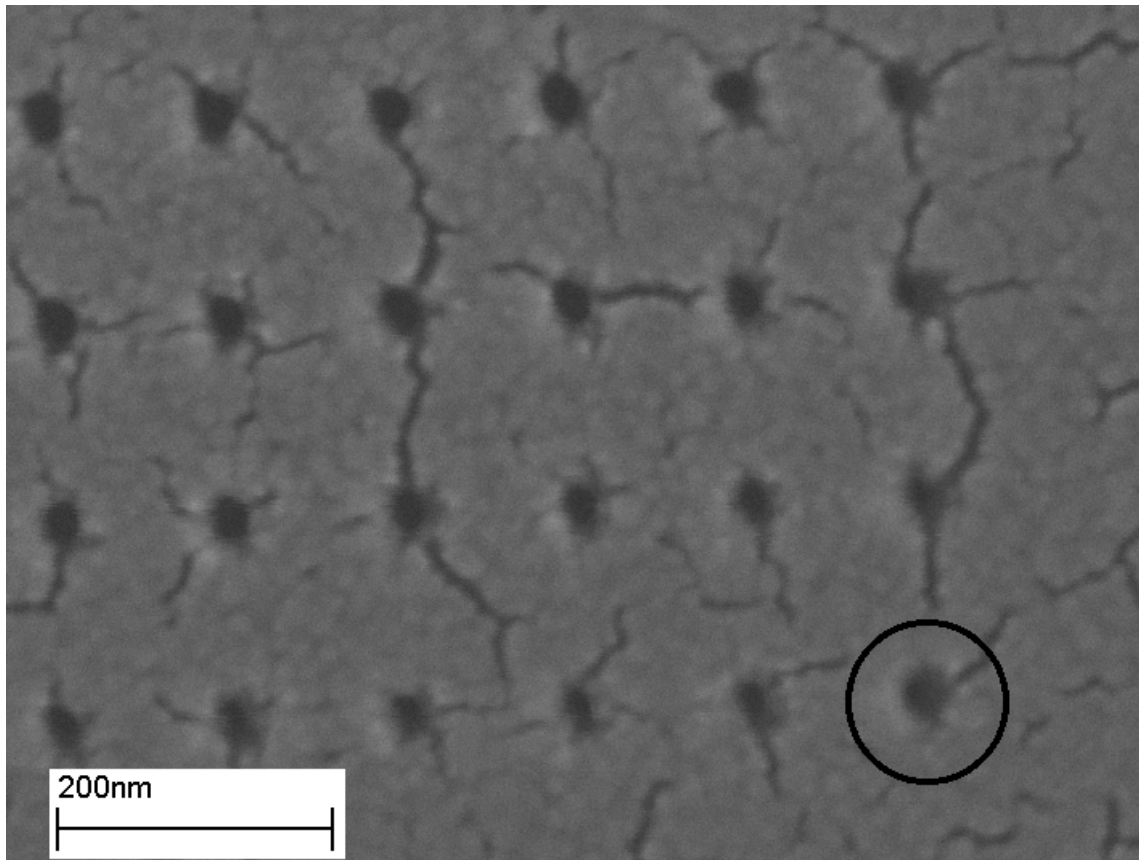


Abb. 3.12: REM – Aufnahme. Mit Gold bedampfte Lackmaske. Die dunklen Bereiche stellen die Löcher in der Goldschicht dar. Markiert wurde erneut die Ecke des Dotgitters.

In Abb. 3.13 ist das Dotgitter nach dem Lift – Off in einer REM – Aufnahme zu sehen. Man erkennt Dots mit einem Durchmesser von $D = 20 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. In der näheren Umgebung der Dots beobachtet man kleinere Goldpartikel. Aufgrund des Inselwachstums besteht ein Dot dieser Größe aus ein bis drei einzelnen Kristalliten. Die Größe der Dots liegt in diesem Fall etwa in der Größe eines Goldkristallits, so dass sich neben einem vollständig ausgebildeten Kristallit teilweise ein bis zwei kleinere Kristallite befinden. Diese sind aufgrund ihrer Oberflächenspannung nicht zusammengewachsen und entsprechen den oben erwähnten Goldpartikeln.

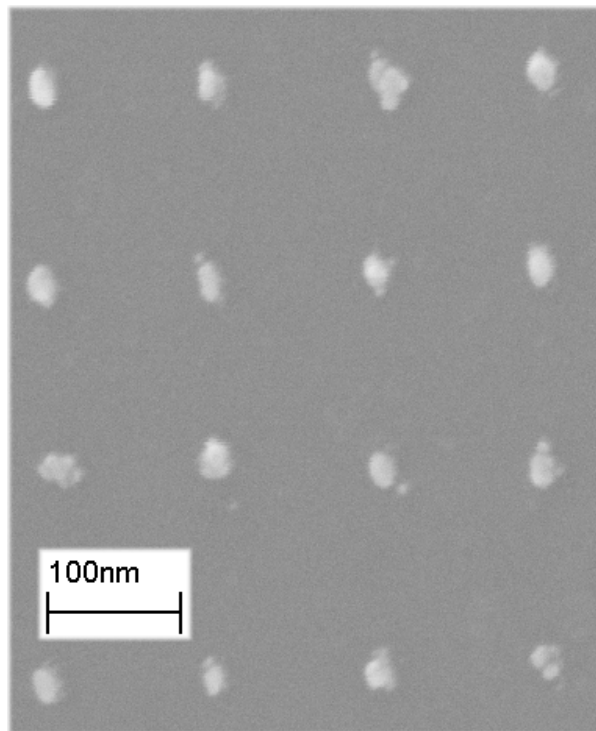


Abb. 3.13: REM – Aufnahme. Gezeigt ist das zuvor beschriebene Dotgitter nach dem Lift – Off. Man sieht Dots mit einem Durchmesser von $20 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$.

3.3.3 Form einzelner Dots

Obere Grenze der Dotgröße

Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Dotgittern ist es wünschenswert, für Vergleichszwecke auch Dots mit größeren Durchmessern herzustellen. Dies ist mit dem in dieser Arbeit untersuchten Verfahren nur bis zu einer Größe von ca. 100 nm möglich. Der Grund hierfür sind die Eigenschaften des PMMA – Lackes. Ab einer Dosis, die etwa 10 mal so groß ist wie die zur Belichtung benötigte Dosis, kann der Entwickler den Lack nicht mehr auflösen [Dobi1, Bruc1]. An Punkten mit einer zu großen Belichtungszeit verbleibt ein Lackrest, der die Form der Dots massiv verändert. Dies ist in Abb. 3.14 zu erkennen. Man sieht einen Golddot mit ca. 200 nm Durchmesser (Dicke der Goldschicht: 30 nm), in dessen Mitte eine weitere Struktur zu erkennen ist. Diese Struktur besitzt eine höhere Signalstärke als die umgebende Goldschicht des Dots. Dies deutet auf einen starken Kanteneffekt und entsprechend auf Strukturen hin, die aus der Probenebene

herausragen. Im rechten Bild ist schematisch die aus der REM – Aufnahme abgeleitete Form des Dots zu sehen. Der stark überbelichtete Lack (rot gezeichnet) wird vom Entwickler nicht entfernt. Beim Aufdampfprozess wird er von der Goldschicht (in gelb dargestellt) überwachsen. Auch im letzten Prozessschritt, dem Lift – Off, bleibt diese Struktur erhalten, da das Aceton den Lackrest nicht erreicht, bzw. nicht auflösen kann.

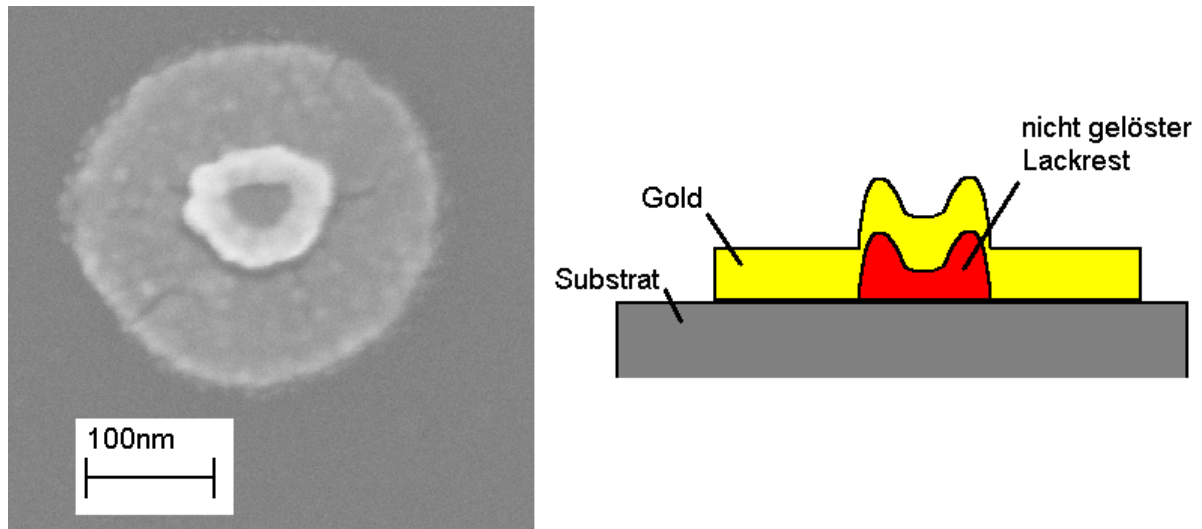


Abb. 3.14: REM – Aufnahme eines mit starker Überbelichtung geschriebenen Gold – Dots. Rechts im Bild: schematische Darstellung des Dots in Seitenansicht.

Zur Herstellung von Dots mit größerem Durchmesser ist man daher gezwungen, diese bereits im Layout als Kreise zu definieren und mit einer Area – Belichtung zu schreiben, bei welcher der Abstand einzelner Belichtungspunkte nahe beieinander liegt. Dies ist für großflächige Proben nicht praktikabel, da die automatische Unterteilung dieser Kreise in kleinere Area – Bereiche die vorhandene Rechnerkapazität sprengen würde. Daher lassen sich bislang nur großflächige Dotgitter mit einer maximalen Größe von ca. 100 nm der Dots schreiben. Dieser Wert hängt dabei von der gewählten Blende und der Fokussierung ab.

Dots bestehend aus $(\text{Co/Pt})_{10}$ – ML

Die bisherigen Untersuchungen haben sich auf die Optimierung der Schreibstrategie von Golddots konzentriert. Nun werden die Eigenschaften der $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagendots näher bestimmt.

Daher wird zunächst ein Überblick über die untersuchten Proben gegeben. Mit ML1 wird eine Schichtprobe bezeichnet, welche eine unstrukturierte, kreisförmige Multilagenschicht mit einem Durchmesser von 2.9 mm enthält. Die Proben ML2 und ML3 enthalten jeweils 121 einzelne, quadratische Dotfelder mit einer Kantenlänge von nominell 200 μm . Diese Dotfelder haben einen gegenseitigen Abstand von 10 μm zueinander.

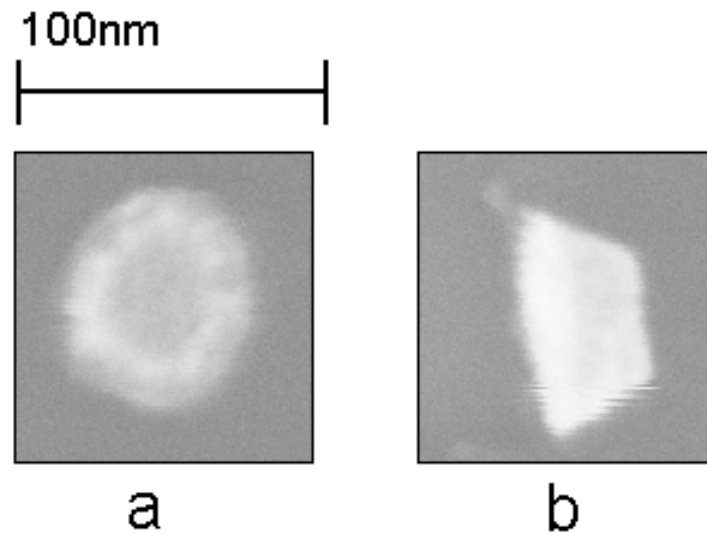


Abb. 3.15: REM – Aufnahmen von $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagendots der Probe ML2. Man erkennt keine Grate, aber deutliche Unterschiede in der Helligkeit des Dots in Teilbild a). Dies deutet auf einen nicht zylinderförmigen Dot hin. In Teilbild b) ist eine seitliche Aufnahme eines Dots dieser Probe zu sehen.

In Abb. 3.15 sind Aufnahmen von Probe ML2 zu sehen. Sie zeigen jeweils einzelne Dots, die bei einer Vergrößerung von 150000 im REM aufgenommen wurden. In Teilbild a) erkennt man einen fast kreisrunden Dot mit einem Durchmesser von ca. 70 nm. Die unterschiedliche Helligkeit im REM – Bild des Dots deutet darauf hin, dass es sich nicht um die gewünschte zylinderförmige Form handelt. Dies wird in Teilbild b) bestätigt. Durch Zufall kommt es vor, dass sich auf einer Probe „umgekippte“ Dots befinden. So ist es möglich eine seitliche Aufnahme anzufertigen. Man erkennt in Teilbild b), dass der Dot konisch nach oben zuläuft (im Bild rechts). Aufgrund des höheren Kanteneffekts erscheinen solche Stellen in einem REM – Bild heller, wie es in Teilbild a) der Fall ist.

Das Auftreten einer konischen Form der Dots wird auch von anderen Autoren beobachtet [Ross1]. Sie erklären die konische Form dadurch, dass sich während der Metallisierung der Lackmaske Metall an den Innenrändern der Löcher anlagert. Dadurch verkleinert sich kontinuierlich der Durchmesser der Löcher in der Lackmaske und dementsprechend der Durchmesser des aufgedampften Materials.

Dies führt zu der oben gezeigten konischen Form der einzelnen Dots. Bei der statistischen Auswertung der Probe ML3 (siehe Kap. 3.3.4) wurde nur der untere Durchmesser der Dots berücksichtigt, da der obere Durchmesser anhand der vorliegenden Aufnahmen nicht genau zu vermessen ist.

3.3.4 Auswertung der Dotgitter von Probe ML3

In Abb. 3.16 ist ein Ausschnitt aus einem Dotfeld von Probe ML3 gezeigt. Man erkennt zum einen die sehr regelmäßige Form der Multilagendots. Die Helligkeitsunterschiede innerhalb der einzelnen Dots deuten auf die im vorangegangenen Kapitel beschriebene konische Form der Dots hin. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Dots sehr regelmäßig angeordnet sind. Sie haben einen mittleren Abstand von $141.8 \text{ nm} \pm 3.6 \text{ nm}$ (Mittelpunkt zu Mittelpunkt).

Die untersuchte Probe zeigt praktisch keine Defekte in Form von fehlenden Dots; allerdings kommt es in Einzelfällen vor, dass die Dots von der idealen runden Form abweichen.

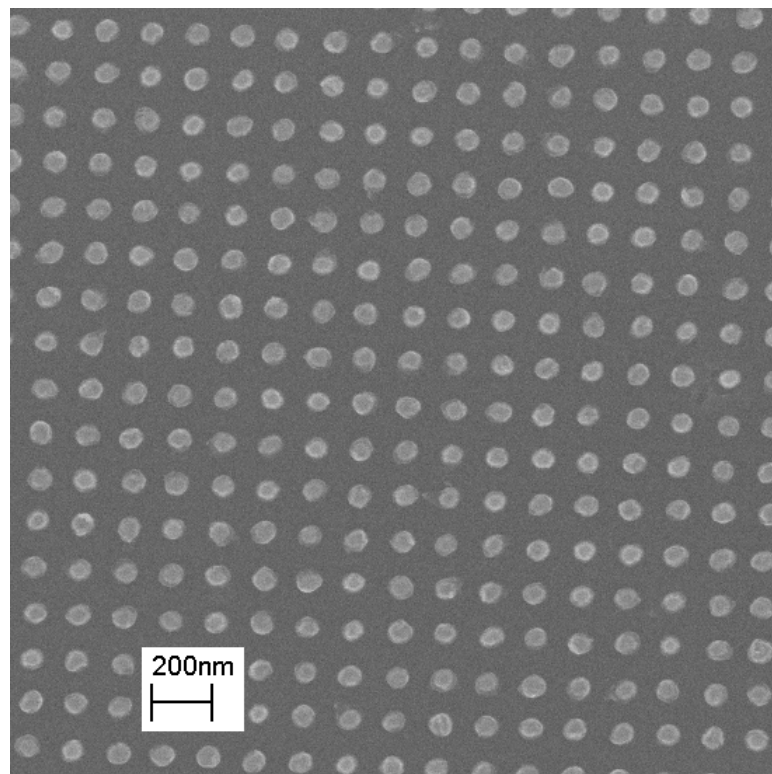


Abb. 3.16: Ausschnitt eines Dotfeldes von Probe ML3 bei 25000x Vergrößerung im REM. Man erkennt die sehr regelmäßige Form und Anordnung der $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagendots.

Für die nachfolgenden magnetischen Messungen ist es wichtig, das Volumen der Dots zu bestimmen. Hierzu wurde von unterschiedlichen Proben- bzw. Feldbereichen der Durchmesser von 150 Dots anhand von REM – Aufnahmen bestimmt. Der mittlere Durchmesser der Dots beträgt $71,2 \text{ nm} \pm 4,1 \text{ nm}$. Damit wird noch einmal deutlich, dass die mittels EBL hergestellten Dotgitter eine sehr schmale Verteilung der Dotdurchmesser besitzen.

In Abb. 3.17 ist die Anzahl der vermessenen Dots mit einem bestimmten Durchmesser über dem Durchmesser dargestellt. Man erkennt, dass 85% der Dots in einem Größenbereich von $D = 71 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ liegen, also eine Abweichung vom mittleren Dotdurchmesser $\leq 7\%$ besitzen.

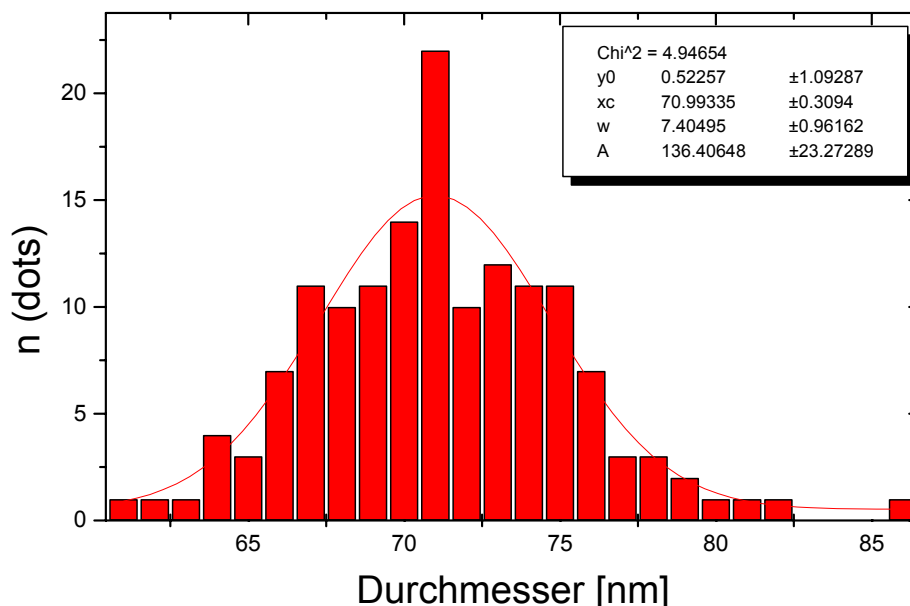


Abb. 3.17: Größenverteilung der ML - Dots auf der magnetisch charakterisierten Dotprobe.

Idealerweise folgt die Größenverteilung der Dots einer Gaußfunktion. Daher wurde ein Gaußprofil an die Messwerte angepasst. Dieses hat folgende Gestalt:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{\left(-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right)} \quad (5)$$

mit den einzelnen Größen

y_0 = konstant

x_c = Zentrum des Gaußpeaks

w = Halbwertsbreite

A = Fläche unterhalb der Kurve

Man erkennt, dass sich die in Abb. 3.17 dargestellte Verteilung der Dots sehr gut durch eine Gaußfunktion annähern lässt (rote Linie). Die entsprechenden Parameter der Gaußfunktion sind im Inset angegeben.

4. Ergebnisse und Diskussion: Strukturelle und magnetische Eigenschaften der (Co/Pt)₁₀ – Multilagen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung der (Co/Pt)₁₀ – ML, sowie die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen an der ausgedehnten Schichtprobe ML1 und der Dotprobe ML3 vorgestellt.

4.1 Strukturelle Eigenschaften der (Co/Pt)₁₀ – Multilagen

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden sowohl an (Co/Pt)₁₀ – ML – Dots als auch an ML – Schichten durchgeführt, die gleichzeitig mit den Dotgittern hergestellt wurden. In beiden Fällen wurden die Proben im TEM im Hellfeldmodus (bright field mode), als auch im Beugungsmodus (diffraction mode) untersucht. Bei polykristallinen Proben liefert das TEM im Hellfeldmodus aufgrund der Kontrastbildung (Braggbeugung, Absorption) Informationen über die Kristallinität; im Beugungsmodus Informationen über die Gitterstruktur. Bei den untersuchten polykristallinen Proben beobachtet man im Beugungsmodus konzentrische Kreise. Mithilfe einer Vergleichsmessung (Vergrößerung; Linseneinstellung konstant gehalten) an einer Referenzprobe gleicher Gitterstruktur (in diesem Fall Gold), lassen sich die Gitterkonstanten bestimmen⁵.

Eine typische TEM – Durchstrahlungsaufnahme von einer (Co/Pt)₁₀ – ML ist in Abb. 4.1 zu sehen. Man erkennt einzelne Kristallite, die teilweise durch helle Bereiche voneinander abgegrenzt sind. Diese hellen Bereiche zwischen den einzelnen Kristalliten deuten darauf hin, dass die Multilage an diesen Stellen unterbrochen ist. Daher kann man auf ein kolumnares Wachstum der Multilagen schließen. Im Inset ist die Beugungsaufnahme (mit der charakteristischen Ringstruktur) dieser Schicht zu sehen.

Die statistische Auswertung der TEM – Bilder ergibt eine Korngröße von $7 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. Anhand des Beugungsbildes wurde die Gitterstruktur der Multilagen bestimmt. Es handelt sich um ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstanten $a = 3.87 \text{ Å} \pm 0.12 \text{ Å}$.

⁵ Das Prinzip eines TEM ist z. B. in [Will1] ausführlich beschrieben.

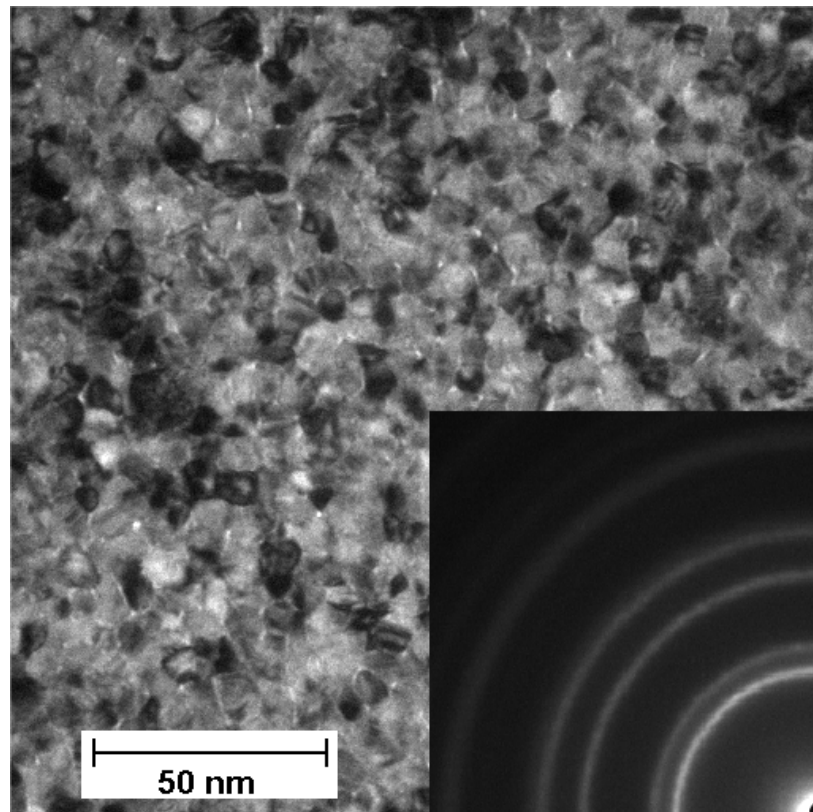


Abb. 4.1: TEM – Aufnahme eines $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagenfilms. Die einzelnen Kristallite sind deutlich am unterschiedlichen Beugungskontrast zu erkennen. Im Inset: Beugungsbild dieser Schicht.

Der Wert der Gitterkonstanten für reines Platin bei Zimmertemperatur liegt bei $a = 3.92 \text{ \AA}$. Kobalt besitzt, neben der hexagonal dichtesten Kugelpackung (ϵ - Kobalt), eine kubisch – flächenzentrierte Kristallstruktur (β - Kobalt). Der Wert der Gitterkonstanten für β - Kobalt lautet $a = 3.55 \text{ \AA}$ [Ashc1]. Die mit Hilfe der Durchstrahlungsaufnahme bestimmte Gitterkonstante liegt damit um $0.05 \text{ \AA}$ unter dem Wert für reines Platin, aber um $0.32 \text{ \AA}$ über dem Wert für β - Kobalt. Dass der Wert der Gitterkonstante für die Multilagen fast dem Wert von reinem Platin entspricht, ist aufgrund der verwendeten Multilagen zu erwarten. Da eine Schicht von $3 \text{ \AA}$ Kobalt auf beiden Seiten jeweils von $10 \text{ \AA}$ Platin bedeckt ist, ist eine Dehnung des Kobalt – Gitters und somit eine Anpassung an das umgebende Platin – Gitter wahrscheinlich.

In Abb. 4.2 sind zwei weitere TEM – Aufnahmen von $(\text{Co/Pt})_{10}$ – ML zu sehen. In Teilbild a) handelt es sich um den Ausschnitt einer Leiterbahn, in Teilbild b) um einen einzelnen Dot. Bei beiden Aufnahmen erkennt man, dass ebenso wie bei den ausgedehnten $(\text{Co/Pt})_{10}$ – ML, die Schicht aus einzelnen Kristalliten zusammengesetzt ist.

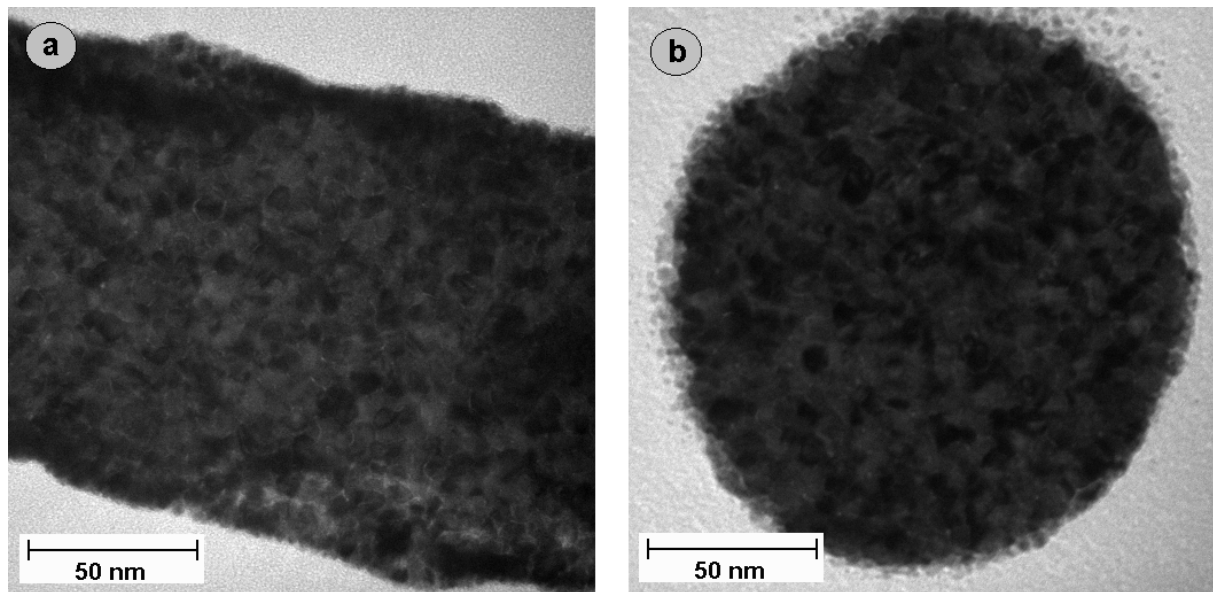


Abb. 4.2: TEM – Aufnahmen von $(\text{Co/Pt})_{10}$ – ML Strukturen. In Teilbild a) ist eine Leiterbahn zu erkennen; in Teilbild b) ein einzelner Dot.

Bestimmt man die mittlere Korngröße für den Dot, findet man einen Wert von $d = 6.5 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$, der dem Wert der ausgedehnten Schicht entspricht. Bei einer Leiterbahn von ca. 100 nm Breite wurde eine vergleichbare Korngröße gefunden. Dies bedeutet, dass die Kristallinität und Morphologie der ML – Schicht der Dots, der Leiterbahnen und der ausgedehnten Schicht nahezu identisch sind.

4.2 Magnetische Eigenschaften der unstrukturierten ML - Schicht

Die magnetischen Eigenschaften der unstrukturierten Multilagenschicht wurden mit Hilfe des SQUID – Magnetometers untersucht. Für fünf verschiedene Temperaturen (5, 50, 100, 200, 293 Kelvin) wurden jeweils komplette Hysteresekurven der Schicht aufgenommen. In Abb. 4.3 sind die so erhaltenen Hysteresekurven dargestellt. Aufgetragen ist die Magnetisierung über dem angelegten Feld. Bei allen Messkurven wurde nur der diamagnetische Beitrag *ohne* Abzug des Leersubstrats berücksichtigt, da das magnetische Signal zwei Größenordnungen über dem Signal des Leersubstrats liegt und man dieses damit vernachlässigen kann.

Die Hysteresekurven in Abb. 4.3 zeigen eine starke Abnahme der Koerzitivfeldstärke mit steigender Temperatur. Auch die Sättigungsmagnetisierung nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur ab. Die Form der Hysterese wird

zu höheren Temperaturen hin rechteckiger, wie man es für dieses System erwarten würde [Kirs1].

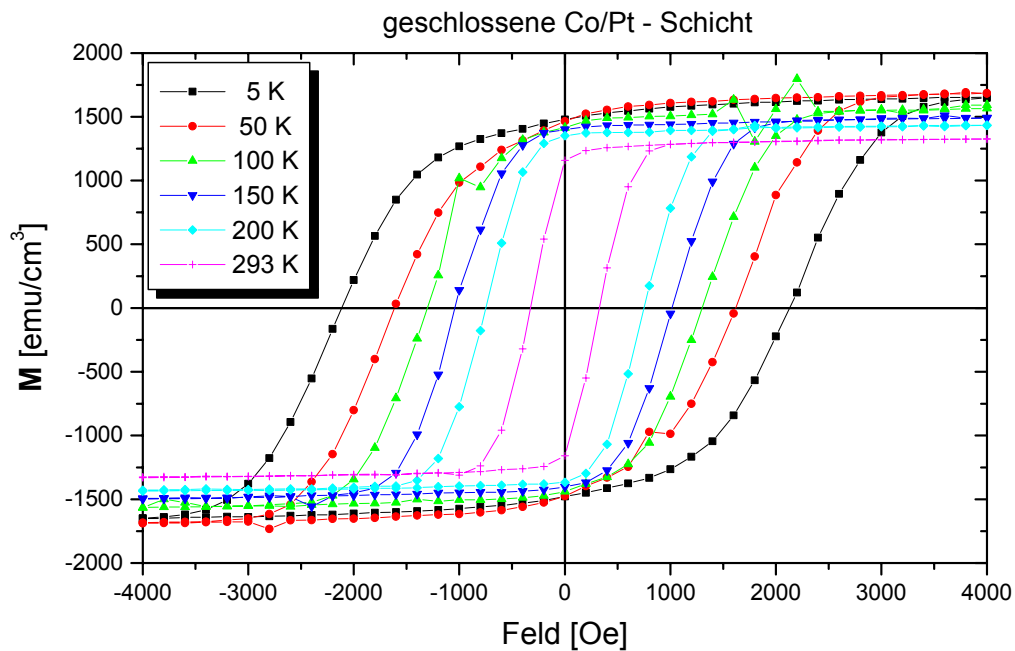


Abb. 4.3: Hysteresekurven der Probe ML1 (geschlossene Schicht) für verschiedene Temperaturen.

In Abb. 4.4 ist die Sättigungsmagnetisierung der Probe ML1, wie man sie aus Abb. 4.3 erhält, über der absoluten Temperatur aufgetragen. Man erkennt die Abnahme von M_s mit steigender Temperatur. Man beachte, dass die Werte auf der Ordinate bei 1000 emu/cm³ beginnen. Die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung zwischen 5 K und Zimmertemperatur beträgt ca. 20%. Für reines Kobalt ändert sich die Sättigungsmagnetisierung von 1446 emu/cm³ [Cull1] bei 0 K auf einen Wert von 1422 emu/cm³ für Zimmertemperatur. Die Abnahme beträgt damit ca. 1,7%. Damit zeigen die untersuchten Multilagen eine wesentlich stärkere Abnahme der Sättigungsmagnetisierung, als es bei reinem Kobalt der Fall ist. Bei dem Wert für 50 K handelt es sich offensichtlich um einen Messfehler; ein Ansteigen der Sättigungsmagnetisierung ist nicht zu erwarten.

Vergleicht man den Wert für 5 K mit einer Magnetisierung von 1678 emu/cm³ (Dies entspricht $1.99 \mu_B$) mit dem Literaturwert für 0 K mit 1446 emu/cm³ ($\equiv 1.72 \mu_B$), ist zu erkennen, dass der Wert für die Multilagenschicht um 16% höher ist. Dieses Verhalten einer höheren Magnetisierung ist bereits in anderen Arbeiten [Lin1] beschrieben worden.

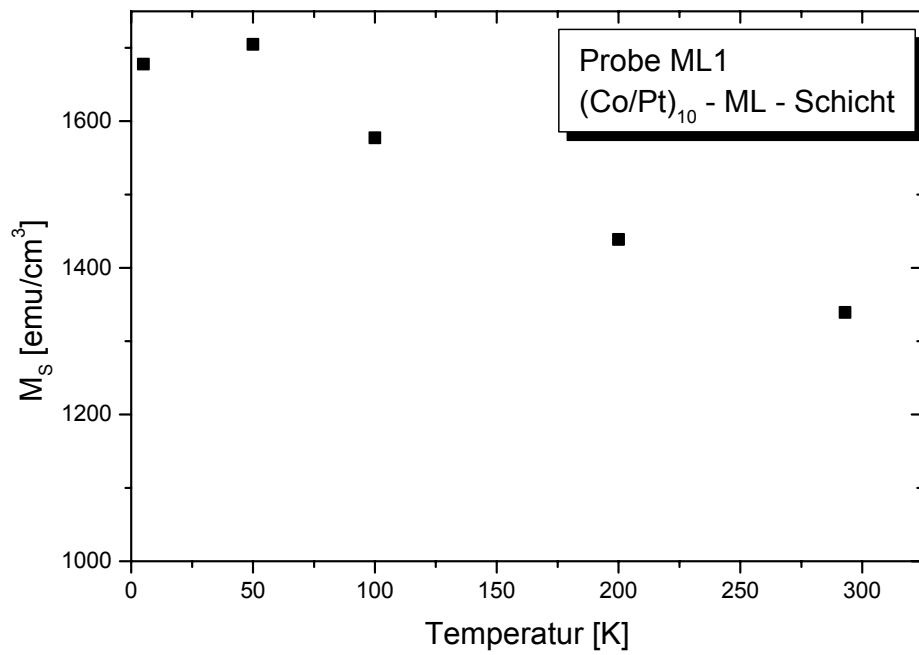


Abb. 4.4: Sättigungsmagnetisierung der geschlossenen Multilagenschicht über der absoluten Temperatur.

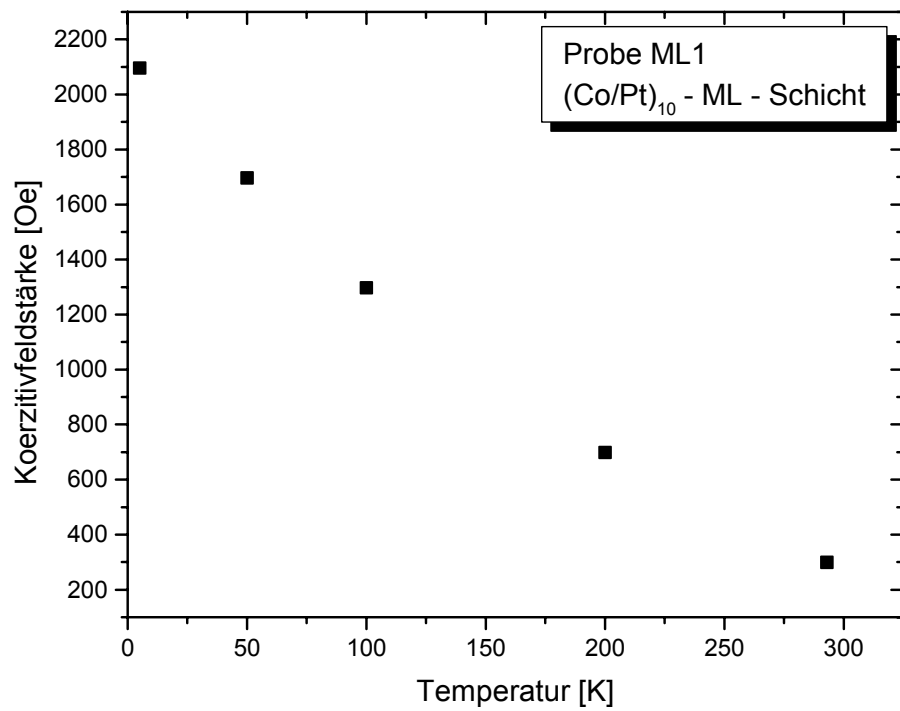


Abb. 4.5: Koerzitivfeldstärke der geschlossenen Multilagenschicht in Abhängigkeit der Temperatur.

Gleichzeitig muss darauf hingewiesen werden, dass es auch Arbeiten gibt, in denen von einer Absenkung der Magnetisierung berichtet wird. Die magnetischen Eigenschaften dieser Multilagenschichten hängen sehr stark von den Wachstumsbedingungen ab. Daher sind, bei gleicher Anordnung der Multilagen und nur geringen Änderungen der Aufwuchsbedingungen, starke Abweichungen im magnetischen Verhalten zu erwarten [Thie1].

Bestimmt man aus Abb. 4.3 die Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit der Temperatur für die Multilagenschicht, ergibt sich der in Abb. 4.5 gezeigte Verlauf. Man erkennt ein stark temperaturabhängiges Verhalten mit einer Abnahme der Koerzitivfeldstärke zu höheren Temperaturen.

4.3 Magnetische Eigenschaften des (Co/Pt)₁₀ – Dotgitters

4.3.1 Einfluss des Substrats

Während bei der geschlossenen Multilagenschicht das magnetische Moment so groß ist, dass der Einfluss des Substrates vernachlässigt werden kann, ist dies bei den untersuchten Dotgittern nicht der Fall. Das vom SQUID gelieferte Messsignal enthält neben dem ferromagnetischen Anteil der Dotgitter noch einen diamagnetischen Anteil des Siliziumsubstrates. Um die Hysteresekurve der Dotgitter zu bestimmen, sind daher eine Reihe von Korrekturen nötig. Diese sind schematisch in Abb. 4.6 gezeigt. Die dargestellten Messkurven wurden alle bei einer Temperatur von 5 K und mit dem alten Probenhalter (Strohhalm) aufgenommen.

In Abb. 4.6a) ist die Originalmesskurve des Leersubstrats bei 5 K zu sehen. Der linear vom Feld abhängige, diamagnetische Anteil des Substrats ist deutlich zu erkennen. Dieser diamagnetische Anteil wird weiterhin von einer kleinen ferromagnetischen Hysterese überlagert (Vergl. Abb. 2.10).

In Teilbild b) ist die Originalmesskurve eines großflächigen Dotgitters gezeigt. Wie man erkennt, überlagert der starke diamagnetische Beitrag den hysteretischen Beitrag des Dotgitters um mindestens eine Größenordnung. Der ferromagnetische Anteil des Leersubstrats ist zunächst nicht zu erkennen, muss aber berücksichtigt werden. Daher wird von der Originalmesskurve des Dotgitters (b) die Originalmesskurve des Leersubstrats (a) subtrahiert. Das Ergebnis ist in Teilbild c) zu sehen. Man erkennt nun deutlich die Hysterese des Dotgitters, die aber immer noch von einem diamagnetischen Beitrag des Substrats überlagert wird.

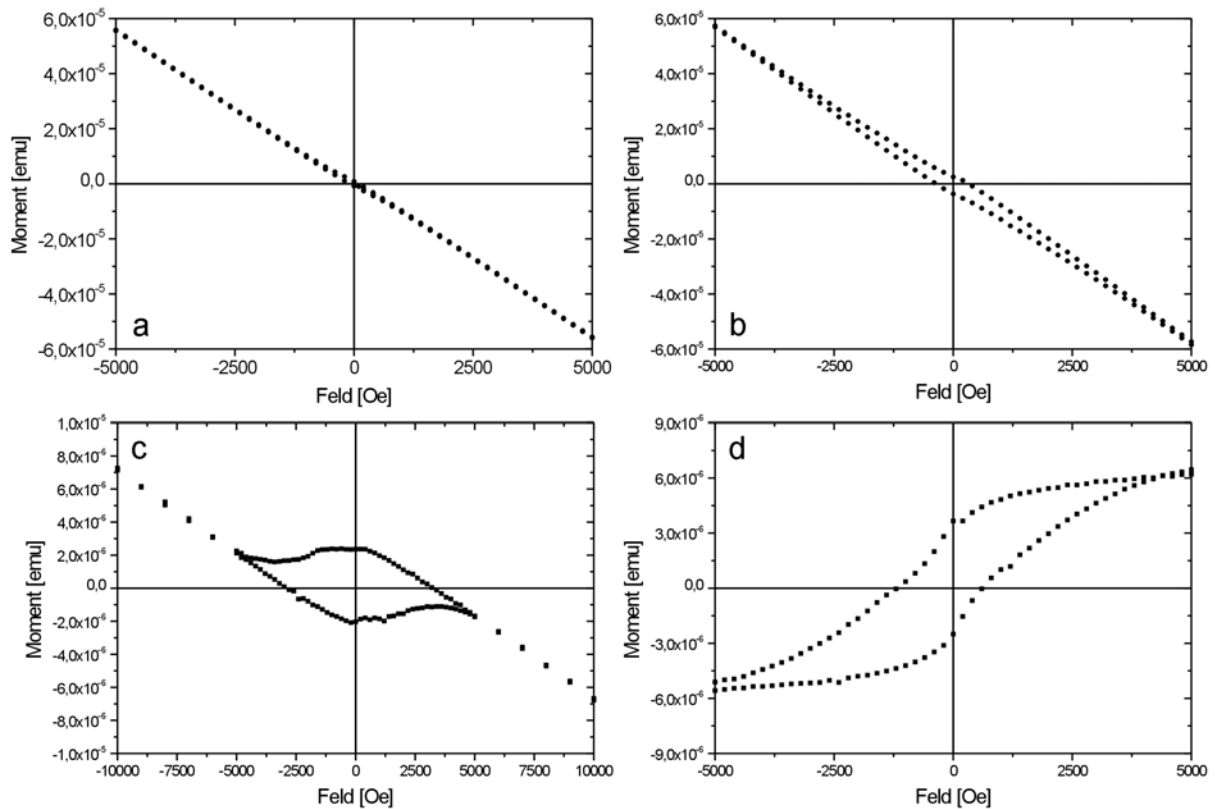


Abb. 4.6: Einzelschritte bei der Korrektur der vom SQUID gelieferten Messdaten.

Dies liegt unter anderem daran, dass das verwendete Leersubstrat und das für die Herstellung des Dotgitters benutzte Substrat nicht identisch sind. Der diamagnetische Anteil von verschiedenen Substraten ist – aufgrund von leicht unterschiedlichen Massen – etwas verschiedenen.

Es hat sicher daher als am zuverlässigsten erwiesen, wenn der in Teilbild c) noch vorhandene diamagnetische Beitrag von dem Gesamtsignal abgezogen wird. Das Endergebnis dieser Korrekturen ist in Teilbild d) zu sehen. Anhand dieser Hysterese lassen sich nun die Größen H_c und M_s für die Dotgitter bestimmen.

4.3.2 Magnetische Eigenschaften der Dotgitter

Wie bei der geschlossenen Multilagenschicht wurden für die Dotprobe ML3 Hysteresekurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Diese sind in Abb. 4.7 dargestellt. Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Korrektur wurde zuvor durchgeführt. Aufgetragen ist das magnetische Moment der Probe über der angelegten Feldstärke. Sowohl das Leersubstrat- als auch die Dotprobe sind mit dem neuen Halter gemessen worden. Man erkennt eine starke Abnahme der

Koerzitivfeldstärke bei steigender Temperatur. Auffällig sind weiterhin die Schwankungen des magnetischen Moments bei kleinen Feldstärken. Es konnte nicht geklärt werden, ob diese sehr geringen ($\sim \pm 2.5 \cdot 10^{-7}$ emu) Schwankungen noch vom Substrat stammen.

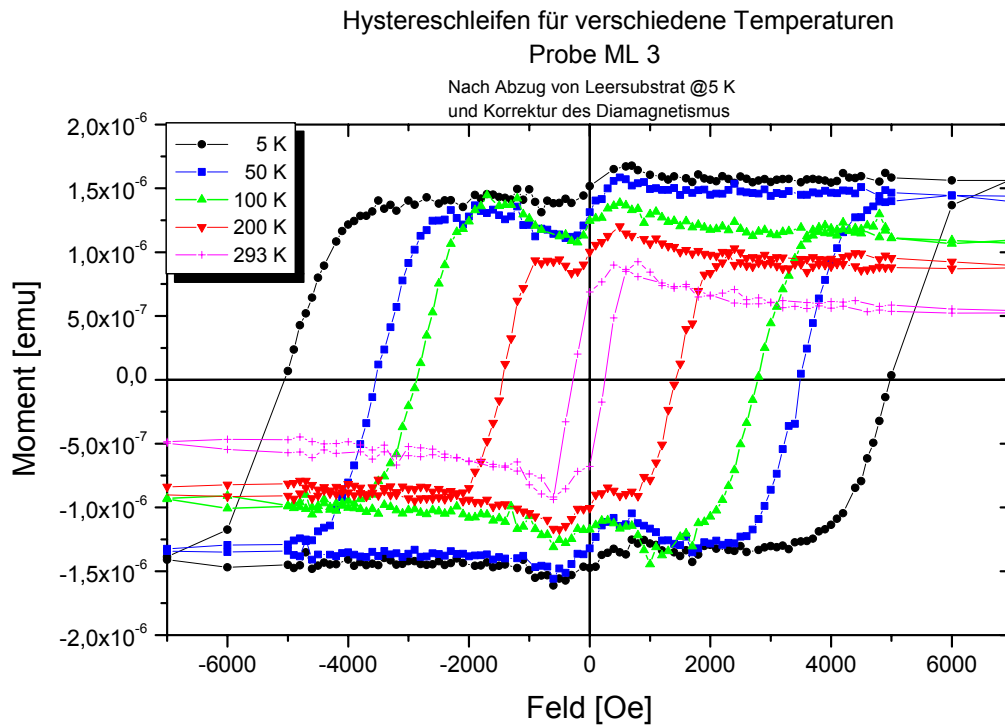


Abb. 4.7: Hysteresekurven des Dotgitters von Probe ML3 für fünf verschiedene Temperaturen.

Die Messung des Leersubstrats erfolgte bei einer Temperatur von 5 K, wurde aber auch für die anderen Temperaturen, bei denen die Dotprobe gemessen wurde, abgezogen. Daher sind die Werte des magnetischen Moments (außer bei der 5 K – Messung) mit einem starken Fehler behaftet und für die weitere Auswertung unbrauchbar. Die Werte für die Koerzitivfeldstärke werden durch die vorgenommene Korrektur nicht so stark beeinflusst; sie sind daher für die weitere Auswertung brauchbar und lassen sich mit den Werten des Films vergleichen.

Zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung wird zunächst das Gesamtvolumen von Kobalt innerhalb eines Dots bestimmt. Berücksichtigt man die konische Form, ergibt sich ein Wert von $5.6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ ($T = 5 \text{ K}$). In Verbindung mit der Anzahl der Dots auf der Probe lässt sich hieraus der Beitrag zur Magnetisierung der Probe von einem einzelnen Dot berechnen. Angenommen wird dabei, dass es aufgrund des Abstands der Dots untereinander zu keinen Wechselwirkungen kommt.

Innerhalb eines Dotfelds von nominell 200 µm Kantenlänge befinden sich bei einem Abstand von 141.8 nm jeweils $1.72 \cdot 10^6$ Dots. Bei 121 Feldern pro Probe ergibt sich damit eine Gesamtzahl von ca. $2.08 \cdot 10^8$ Dots mit einem Gesamtvolumen von ca. $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$. Man erhält damit für die Magnetisierung eines Dots einen Wert von $1.77 \cdot 10^{-15} \text{ emu/cm}^3$. Berechnet man daraus das magnetische Moment eines Kobaltatoms ergibt sich ein Wert von $\mu_{A,\text{Dot}} = 1.56 \mu_B$. Dieser Wert ist um $0.16 \mu_B$ und damit um ca. 10% geringer als der Literaturwert ($T = 0 \text{ K}$). Berücksichtigt man die Messfehler, die bei der Bestimmung des Volumens der ML – Dots und der Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung auftreten (zusammen ca. 40% Messungenauigkeit), ist dieser Wert in erste Näherung mit dem Literaturwert vergleichbar. Demgegenüber ist es erstaunlich, dass das magnetische Moment der geschlossenen (Co/Pt)₁₀ – ML – Schicht um 16% größer ist als der Literaturwert. Die derzeitigen Messungen lassen keine Aussage darüber zu, ob gegebenenfalls eine magnetische Polarisierung der Platinatome in den ML – Schichten zu einem erhöhten Moment führt. Dieser Polarisierungseffekt müsste dann bei den Dots unterdrückt sein. Um dies zu überprüfen müssten Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an Dotgittern und geschlossenen ML – Schichten vorgenommen werden.

In Abb. 4.8 ist der Verlauf der Koerzitivfeldstärke H_C , bestimmt aus Abb. 4.7, über der absoluten Temperatur dargestellt. Man erkennt erwartungsgemäß eine starke Abnahme des Koerzitivfeldes mit steigender Temperatur. Auch hier wurden die Werte für H_C aus dem Mittelwert für positive und negative Felder berechnet. Die Fehlerbalken entsprechen einer geschätzten Abweichung von $\pm 200 \text{ Oe}$. Nach [Ross2] gilt für die Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Formel:

$$H_C = H_K * (1 - (T/T_B)^{0.5}) \quad (6)$$

Mit H_K = Koerzitivfeldstärke für 0 K

T_B = Blockingtemperatur

Angenommen wird dabei eine einheitliche Partikelgröße, die in dem untersuchten Dotgitter nahezu gegeben ist. Durch eine Anpassung an die experimentellen Daten lassen sich die Werte für H_K und T_B bestimmen.

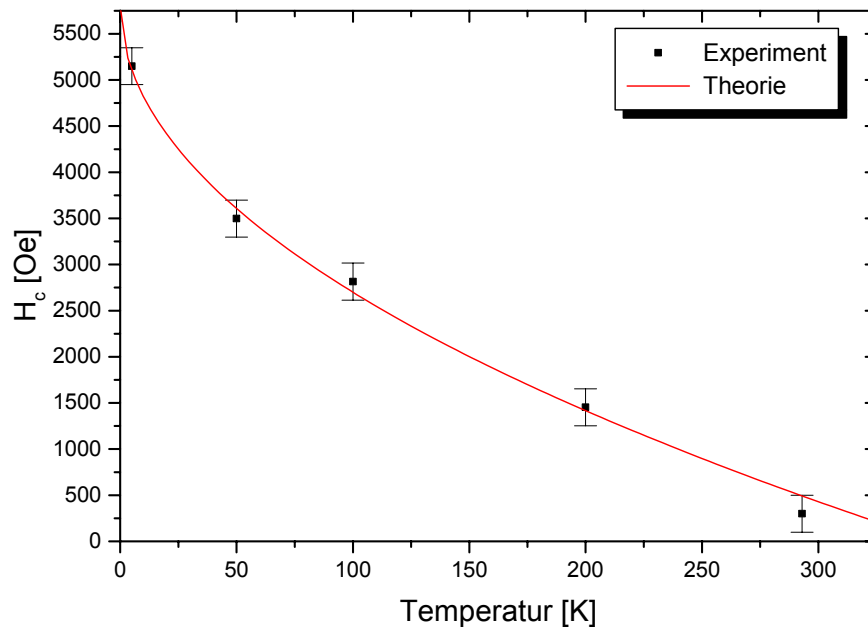


Abb. 4.8: Koerzitivfeldstärke des Dotgitters über der Temperatur. Rote Line: Theoretischer Verlauf.

Die rote Kurve in Abb. 4.8 spiegelt die Anpassung wieder. Wie man erkennt, werden die experimentellen Werte gut durch den theoretischen Verlauf wiedergegeben. Für die Blockingtemperatur und die Koerzitivfeldstärke für 0 K wurden dabei folgende Werte verwendet:

$$H_K = 5800 \text{ Oe}$$

$$T_B = 350 \text{ K}$$

Temperatur [K]	$H_{c, \text{Dots}}$ [Oe]	$H_{c, \text{Film}}$ [Oe]	$H_{c, \text{Dots}}/H_{c, \text{Film}}$
5	5150	2096	2,46
50	3498	1696	2,06
100	2815	1297	2,17
200	1452	699	2,08
293	300	300	1

Tab. 4.1: Vergleich der Koerzitivfeldstärken für das Dotgitter und den ML – Film bei verschiedenen Temperaturen.

In Tabelle 4.1 ist ein Vergleich der Koerzitivfeldstärken für das Dotgitter und den geschlossenen ML – Film vorgenommen. Bis auf die stark fehlerbehaftete 293 K Messung ist zu erkennen, dass das Koerzitivfeld der Dots um mindestens einen Faktor 2 größer ist, als bei dem geschlossenen Film.

Für ein Dotgitter (bestehend aus identischen Multilagen) mit Dots von 125 nm und einem gegenseitigen Abstand von 70 nm wurde bei Zimmertemperatur ein Koerzitivfeld von 235 Oe ermittelt [Kirs1]. Dieser Wert ist um 65 Oe geringer als der in dieser Arbeit bestimmte Wert. Das höhere Koerzitivfeld der in dieser Arbeit untersuchten Dots deutet darauf hin, dass die einzelnen Dots voneinander entkoppelt sind.

Eine Erhöhung des Koerzitivfeldes bei Nanoelementen (ohne Multilagenstruktur) ist bereits in anderen Arbeiten [Ferr1, Ross1] beschrieben worden und deutet auf Nanoelemente hin, die nur eine vernachlässigbare Dipol – Dipol – Wechselwirkung besitzen, also voneinander entkoppelt sind. Dass heißt, das Umklappen eines Dipols (entsprechend eines Dots) ist nur abhängig von dem angelegten äußeren Feld und wird durch die benachbarten Dipole nicht beeinflusst. Zur genaueren Bestimmung der Beeinflussung der Dots untereinander sind MFM – Aufnahmen (Magnetic Force Microscopy) nötig, bei denen die Magnetisierung einzelner Dots direkt gemessen werden kann.

5. Zusammenfassung

Die Optimierung der verschiedenen Prozessparameter für die EBL stand in dieser Arbeit an erster Stelle. Es wurden verschiedene elektronenempfindliche PMMA – Positiv – Lacke verwendet, je nach den Anforderungen der zu schreibenden Struktur. Für den 950k – Lack mit 2% igem Feststoffanteil wurden die Temper- und Entwicklungszeit mit Hilfe aufwendiger AFM – Messungen optimiert. Diese Ergebnisse wurden mit Erfolg auf Lacke mit vergleichbarer Schichtdicke übertragen. So konnten (magnetische) Leiterbahnen mit Strukturgrößen unter 50 nm Breite geschrieben werden. Bei großflächigen Dotgittern, bestehend aus Golddots wurde eine Strukturgröße von 20 nm Durchmesser realisiert.

Mit Hilfe eines zweistufigen EBL – Prozesses ist es gelungen, magnetische Leiterbahnen nachträglich mit großflächigen elektrischen Anschlusskontakten zu versehen. Die dazu notwendigen Prozessschritte und die präzise Positionierung der Kontakte an die Leiterbahn wurden im Rahmen dieser Arbeit etabliert.

Für die Untersuchungen an magnetischen Dotgittern wurden in dieser Arbeit $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagen (ML) mit senkrechter Anisotropie als magnetisches Materialsystem verwendet. Strukturelle Untersuchungen wurden sowohl für geschlossene Schichten, als auch für nanostrukturierte Systeme (Dots, Leiterbahnen) mittels TEM und REM vorgenommen.

An Dotproben wurden erste SQUID – Messungen erfolgreich durchgeführt. Trotz experimenteller Schwierigkeiten ist es gelungen, die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für ein mittels EBL hergestelltes, großflächiges Dotgitter zu bestimmen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, mithilfe der EBL großflächige Dotgitter zu erzeugen, die mit einem integralen Messverfahren magnetisch charakterisiert werden können. Dadurch ist es möglich, die physikalischen Eigenschaften von Dotgittern zu bestimmen. Hierbei erlaubt es die EBL die Größe, den Abstand und die Anordnung der Dots zu variieren.

Literaturverzeichnis

- [Fend1] J. H. Fendler (Ed.), Nanoparticles and nanostructured films – Preparation, characterization and applications, Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [Edel1] A. S. Edelstein und R. C. Cammarata (Eds.), Nanomaterials: synthesis, properties and applications, Institute of Physics publishing, Bristol and Philadelphia (2001)
- [Nalw1] H. S. Nalwa (Ed.), Magnetic Nanostructures, American Scientific Publishers (2002)
- [Kirs1] S. Kirsch, Magnetische Eigenschaften nanostrukturierter Dots in periodischen magnetischen Dotgittern, Dissertation, Gerhard – Mercator – Universität Duisburg (2002)
- [Frie1] S. Friedrichowski, Elektronentransport in niederdimensionalen metallischen Systemen, Dissertation, Gerhard – Mercator – Universität Duisburg (1997)
- [Loha1] J. Lohau, Herstellung von Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlolithographie, Diplomarbeit, Gerhard – Mercator – Universität Duisburg (1996)
- [Krom1] T. P. Krome, Transport in nanostrukturierten magnetischen Leiterbahnen, Diplomarbeit, Gerhard – Mercator – Universität Duisburg, (2000)
- [Thie1] M. Thielen, S. Kirsch, H. Weinfirth, A. Carl und E.F. Wassermann, IEEE Trans. Magn. **34**, 1009 (1998)
Magnetization reversal in nanostructured Co/Pt multilayer dots and films
- [Haus1] Britta Hausmanns, Dissertation, Duisburg, voraussichtlich 2003
- [Reis1] A. Reiser, Photoreactive Polymers – The science and technology of resists, John Wiley & sons, New York 1989
- [Pete1] P. A. Peterson, Z. J. Radzimski, S. A. Schwalm und P. E. Russel, J. Vac. Sci. Technol. B, **10**(6), 3088 – 3093 (1992)
Low-voltage electron beam lithography
- [Lin1] C. J. Lin, G. L. Gorman, C. H. Lee, R. F. C. Farrow, E. E. Marinero, H. V. Do, H. Notarys und C. J. Chien, JMMM, **93** (1991), 194 – 206
Magnetic and structural properties of Co/Pt multilayers

- [Dobi1] E. A. Dobisz, C. R. Marrian, R. E. Salvino, M. A. Ancona, F. K. Perkins und N. H. Turner, J. Vac. Sci. Technol. B, **11**(6), 2733 – 2740 (1993)
Reduction and elimination of proximity effects
- [Reim1] L. Reimer und G. Pefferkorn, Rasterelektronenmikroskopie, 2. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977)
- [Gall1] J. C. Gallop, SQUIDS, The Josephson effects and superconducting electronics, Adam Hilger series on measurement Science and technology (1991)
- [Allr1] Fa. Allresist, Produktinformation
- [Bruc1] Lars Bruchhaus, Fa. Raith, Private Mitteilung
- [Olkh1] A. Olkhovets und H. G. Craighead, J. Vac. Sci. Technol. B, **17**(4), 1366 – 1370 (1999)
Low voltage electron beam lithography in PMMA
- [Carl1] A. Carl, G. Dumpich und E. F. Wassermann, Vacuum **41**, 1195 – 1197 (1990)
Magnetoresistance of thin inhomogeneous gold films
- [Ross1] C. A. Ross, M. Farhoud, M. Hwang, H. I. Smith, M. Redjdal und F. B. Humphrey, J. Appl. Phys., **89**(2), 1310 – 1319 (2001)
Micromagnetic behavior of conical ferromagnetic particles
- [Will1] D. B. Williams und C. B. Carter, Transmission electron microscopy – a textbook for materials science, Plenum Press New York and London (1996)
- [Ashc1] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, Festkörperphysik, Oldenbourg – Verlag, München, 1. (deutsche) Auflage 2001
- [Cull1] B. D. Cullity, Introduction to magnetic materials, Addison-Wesley Publishing, 1972
- [Ferr1] J. Ferré, Topics Appl. Phys., **83**, 127 – 165 (2002)
Dynamics of magnetization reversal: From continuous to patterned ferromagnetic films
- [Ross2] C. A. Ross, T. A. Savas, H. I. Smith, M. Hwang und R. Chantrell, IEEE Trans. on magnetics, **35**(5), 3781 – 3783 (1999)
Modelling of hysteresis loops of arrays of 100 nm period nanomagnets

Verzeichnis der Tabellen und Bilder

Tabellen:

- 3.1: Schichtdicken der verwendeten PMMA – Lacke
- 3.2: Minimal erreichte Strukturgrößen
- 3.3: Zur vollständigen Belichtung minimal benötigte Dosen
- 3.4: Anzahl der Elektronen zur Belichtung eines nm²
- 4.1: Vergleich der Koerzitivfeldstärken einer geschlossenen ML – Schicht gegenüber einem Dotgitter

Abbildungen:

- 2.1: Prozessschritte bei der Elektronenstrahlolithographie
- 2.2: Kleinste Einheit des Polymethylmethacrylat – Moleküls
- 2.3: Schematischer Aufbau der (Co/Pt)₁₀ – Multilagen
- 2.4: Schematische Darstellung der Proximity – Effekte
- 2.5: Schematische Darstellung zur Justage einer Probe
- 2.6: Dot – Belichtung
- 2.7: SPL – Belichtung
- 2.8: Area – Belichtung
- 2.9: SQUID – Probenhalter
- 2.10: Vergleich Hysteresekurven: alter SQUID – Probenhalter zu neuem SQUID – Probenhalter
- 3.1: Teststruktur für die Bestimmung der verschiedenen (Schreib-) Parameter
- 3.2: Invertierte AFM – Aufnahme eines Teils der Teststruktur
- 3.3: Entwicklungstiefe in Abhängigkeit der Entwicklungsdosis
- 3.4: Relative Entwicklungstiefe in Abhängigkeit der Entwicklungszeit
- 3.5: Relative Entwicklungstiefe in Abhängigkeit der Temperzeit
- 3.6: REM – Aufnahme von Golddot und Goldleiterbahn
- 3.7: Bild einer 100 nm Leiterbahn mit Kontaktpads
- 3.8: Layout zur Belichtung einzelner Leiterbahnen mit Schreibmarken
- 3.9: Ausschnitt eines Dotgitters mit Dosissteigerung
- 3.10: Anstieg des Dotdurchmessers als Funktion der Anzahl der zur Belichtung eingestrahnten Elektronen
- 3.11: AFM – Aufnahme der Lackmaske eines Dotgitters
- 3.12: REM – Aufnahme der mit Gold bedampften Lackmaske
- 3.13: REM – Aufnahme des Dotgitters nach dem Lift – Off
- 3.14: REM – Aufnahme eines stark überbelichteten Dots
- 3.15: REM – Aufnahme von ML – Dots
- 3.16: Ausschnitt des Dotgitters von der Dotprobe ML3 (REM – Aufnahme)
- 3.17: Größenverteilung der Dots von der Dotprobe ML3

- 4.1: TEM – Aufnahme einer geschlossenen $(\text{Co/Pt})_{10}$ – Multilagenschicht
- 4.2: TEM – Aufnahme von einem $(\text{Co/Pt})_{10}$ – ML – Dot und einer $(\text{Co/Pt})_{10}$ – ML – Leiterbahn
- 4.3: Hysteresekurven der Schichtprobe ML1 für verschiedene Temperaturen
- 4.4: Sättigungsmagnetisierung der geschlossenen ML – Schicht als Funktion der Temperatur
- 4.5: Koerzitivfeldstärke der geschlossenen ML – Schicht als Funktion der Temperatur
- 4.6: Einzelschritte bei der Korrektur der vom SQUID gelieferten Messdaten
- 4.7: Hysteresekurven der Dotprobe ML3 für verschiedene Temperaturen
- 4.8: Koerzitivfeldstärke des Dotgitters in Abhängigkeit der Temperatur

Danksagung

Ich danke Herrn Professor E. F. Wassermann herzlich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Unterstützung dieser Arbeit.

Besonderer Dank geht an Herrn Professor G. Dumpich für die kritische Durchsicht des Manuskripts, sowie die stete Diskussionsbereitschaft und Anregungen in Bezug auf diese Diplomarbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn PD Dr. A. Carl für die vielfältigen Diskussionen und bei Herrn Dr. B. Rellinghaus für die praktische Einweisung in die SQUID – Magnetometrie.

Herrn Dipl. Phys. S. Kirsch bin ich dankbar für die Einweisung in die Rasterkraftmikroskopie sowie zahlreiche magnetische Diskussionen; Frau Dipl. Phys. B. Hausmanns danke ich für zahllose Denkanstöße nicht nur in Bezug auf die EBL, sowie eine kritische Manuskriptdurchsicht.

Herrn W. Kunze danke ich für zahllose gemeinsam am REM verbrachte Stunden. Interessant, wie nach Lösen von Problemen immer wieder neue auftauchen.

Besonderer Dank gilt auch Herrn D. Schädel für immer schnell und zuverlässig ausgeführte Werkstattarbeiten und Herrn H. Zähres für zahllose Verbesserungsvorschläge und Hilfestellungen.

Allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern der TT Physik, insbesondere den immer zahlreicher geworden Mitdiplomanden/Innen, danke ich für die stets freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre und zahlreiche, nicht immer fachgebundene Diskussionen (vor allem Sonntags Nachmittags). Auch wenn der Kanal mal voll und der Tank mal leer war, ging es doch immer wieder schnell weiter.

Zu guter letzt danke ich meinen Eltern für ihre moralische und materielle Unterstützung während des Studiums.

Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen der Sonderforschungsbereiche 445 und 491 finanziell gefördert.

Hiermit bestätige ich, Burkhard Stahlmecke, diese Arbeit selbstständig verfasst und Zitate kenntlich gemacht zu haben. Es wurden keine anderen Quellen oder Hilfsmittel als die angegebenen benutzt. Verbleibende Fehler formaler oder inhaltlicher Art sind allein auf mich zurückzuführen.

Duisburg, den 30. August 2002

Die vorliegende Form dieser Diplomarbeit wurde hinsichtlich Rechtschreibung und kleinerer Fehler korrigiert. Inhaltlich wurden keine Änderungen vorgenommen.

Dipl. Phys. B. Stahlmecke

mailto: burk@tphysik.uni-duisburg.de

Fakultät 4, Institut für Physik, Experimentalphysik, AG Farle

Universität Duisburg – Essen, Standort Duisburg

Lotharstraße 1, 47057 Duisburg

Duisburg, den 31. 3. 2003

